



Etude par propagation de paquets d'ondes de la dynamique du transfert électronique

Jelena Sjakste

► To cite this version:

Jelena Sjakste. Etude par propagation de paquets d'ondes de la dynamique du transfert électronique. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00008743

HAL Id: tel-00008743

<https://theses.hal.science/tel-00008743>

Submitted on 10 Mar 2005

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

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

ORSAY

N° D'ORDRE : 7775

**UNIVERSITÉ DE PARIS SUD
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THÈSE

présentée
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI, ORSAY**

par

JELENA SJAKSTE

Sujet :

***Etude par propagation de paquets d'ondes de la dynamique du transfert électronique
entre un atome et une surface métallique***

Soutenue le 16 décembre 2004 devant la commission d'examen :

M.	Marc BERNHEIM	
M.	Andrei BORISOV	
M.	Bernard BOURGUIGNON	
M.	Jean-Pierre GAUYACQ	Directeur de thèse
M.	Nicolas LORENTE	Rapporteur
Mme	Françoise MASNOU-SEEUWS	Président
M.	Christophe RAMSEYER	Rapporteur

A mes enseignants, à mes amis, à ma famille, à tous ceux qui m'ont guidée, qui m'ont soutenue, qui étaient auprès de moi. Merci beaucoup.

D'abord, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes directeurs de thèse, Jean-Pierre Gauyacq et Andrei Borisov, pour avoir été mes professeurs. Merci pour le temps que vous m'avez consacré, pour votre patience et votre amitié.

Je remercie chaleureusement Nicolas Lorente et Christophe Ramseyer pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Marc Bernheim, Bernard Bourguignon et Françoise Masnou-Seeuws d'avoir participé à mon jury de thèse.

Je remercie Victor Sidis, le directeur du Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je remercie aussi tous les membres du LCAM, pour leur gentillesse, pour leur aide et leurs conseils.

Je suis reconnaissante à Jacques Bauche, le directeur de l'Ecole Doctorale d'Ondes et Matières, pour avoir soutenu mon projet de thèse.

Merci à Jean-Pierre Gauyacq, Solange Sandmeier et Maria Hamon pour m'avoir aidée pendant le début difficile de ma thèse. Merci également à Andrei Borisov et Jean-Pierre Gauyacq pour m'avoir secondée dans mes recherches de projet post-doctorale.

Je suis reconnaissante à François Aguillon pour m'avoir donnée la possibilité d'enseigner pendant la troisième année de ma thèse.

Je voudrais dire merci à Yuri Demkov, mon professeur de l'Université de St. Petersburg. Je pense aussi à Anatoliy Fridman, qui m'a guidé dans mes "premiers pas" dans la physique.

Merci à tous mes amis russes, français, roumains et autres, ceux qui habitent à Paris et ceux qui sont dispersés partout dans le monde : Olga Alexandrova, Konstantin Artiouchine, Mathieu Bertin, Cédéric Boutiller, Maria Tchernycheva, Denis Grebenkov, Alexei Grinbaum, Codruta et Cosmin Marinica, Sabine Morisset, Patrik Rousseau, Daria Ryabinina, Peter Tankov. Merci d'être là.

Je tiens à exprimer mon amour et ma gratitude à mes parents Tatjana et Nikolajs Sjakste, à ma soeur Elizaveta Sjakste, à mes grands parents Klavdia Getun, Polina et Izidor Sjakste. Merci pour votre confiance et votre soutien, pour votre tendresse, merci d'être constamment à mes côtés, même quand vous êtes loin.

Enfin, je remercie Aleksei. Merci pour ton courage, ta patience et ton amour, dont j'avais tellement besoin durant la rédaction de ce manuscrit.

Table des matières

Introduction	1
1 Transfert de charge résonnant. Généralités.	7
1.1 Types de transfert de charge	7
1.1.1 Transfert de charge résonnant	8
1.1.2 Les processus multi électroniques.	10
1.1.3 Les processus internes	12
1.2 Théorie du transfert de charge résonnant	12
1.2.1 Hamiltonien d'Anderson-Newns	12
1.2.2 Cas statique	14
1.2.3 Cas dynamique	17
1.2.4 Equation d'état semi-classique	20
1.2.5 Effet de la vitesse parallèle	23
1.3 Plusieurs niveaux, plusieurs électrons...	25
1.3.1 Approche de l'équation d'état	25
1.3.2 Terme de corrélation	26
1.4 Méthodes de calcul des énergies et des largeurs des niveaux.	27
1.5 Un seul état en face d'un métal à électrons libres : H^-/Al	30
1.5.1 Position et largeur du niveau	31
1.5.2 Distribution angulaire des électrons transférés dans le métal	33
1.5.3 Accord entre la théorie et l'expérience	34
1.6 Un état atomique en face du continuum métallique : résumé.	34
1.7 Problèmes non résolus	37
1.7.1 Effets de la structure de bande du métal sur le TCR atome-surface . . .	38
1.7.2 Effets de la présence d'adsorbats	47

1.7.3	Hybridation des niveaux atomiques. Atomes de Rydberg	62
1.7.4	Conclusion : transitions entre états électroniques pendant une collision .	64
2	La méthode de propagation de paquets d'ondes.	67
2.1	Introduction	67
2.2	Propagation temporelle	69
2.2.1	Différentes méthodes de propagation	69
2.2.2	Méthode utilisée dans ce travail	73
2.3	Représentation spatiale	74
2.3.1	Différentes méthodes de représentation spatiale	74
2.3.2	Méthode utilisée dans ce travail	79
2.4	Potentiel absorbant	79
2.5	Le processus de TCR projectile/surface	80
2.5.1	Coordonnées cylindriques et changement de fonction d'onde	81
2.5.2	Représentation sur une grille	82
2.5.3	Schéma de propagation	83
2.5.4	Potentiel absorbant	85
2.6	Méthodes d'analyse	85
2.6.1	Cas statique	86
2.6.2	Cas dynamique	88
2.6.3	Projection sur les états métalliques	89
2.7	Conclusion	95
3	Effet local de la présence d'un adsorbat sur le TCR	97
3.1	Introduction	97
3.1.1	Système considéré	97
3.1.2	Intérêt du système	98
3.2	Méthode de propagation de paquets d'ondes	99
3.2.1	Le potentiel $V(t)$	100
3.2.2	Schéma de propagation	104
3.2.3	Méthodes d'analyse	106
3.3	Résultats pour le cas d'adsorbats Li et Cs sur Al(111)	108
3.3.1	Energies et largeurs des niveaux	108
3.3.2	Comportement dynamique dans le croisement évité	110

3.3.3	Résumé	117
3.4	Résultats pour l'interaction de H^- avec Cs/Cu(111)	118
3.4.1	Energies et largeurs des niveaux	118
3.4.2	Caractère binaire du transfert de charge	120
3.4.3	Comportement dynamique du système dans le croisement évité	128
3.5	Conclusion	135
4	Ionisation des états de Rydberg de Xe	139
4.1	Introduction	139
4.1.1	Les états "surface" et "vide"	139
4.1.2	Etudes théoriques antérieures de l'interaction d'états de Rydberg avec une surface métallique	144
4.1.3	Méthode expérimentale de Hill et al 2000	152
4.1.4	Etudes expérimentales de l'interaction d'états de Rydberg du Xe avec une surface métallique	153
4.1.5	Motivation et plan du présent travail.	155
4.2	Méthode de Propagation de Paquets d'Ondes	157
4.2.1	Changement de coordonnées et schéma de propagation	158
4.2.2	Le potentiel de Xe^+	161
4.2.3	La fonction d'onde initiale	163
4.2.4	La méthode d'analyse	166
4.3	Ionisation de niveaux du multiplet $n = 7$ de Xe	168
4.3.1	Diagramme Stark	168
4.3.2	État "surface"	171
4.3.3	États "vide" et "11p"	173
4.3.4	Seuil en champ de détection des ions	181
4.3.5	Résumé des résultats pour $n = 7$	186
4.4	Les résultats pour $n=8$	186
4.5	Les autres multiplets	188
4.5.1	Seuil de la détection pour l'état "vide", et comparaison avec les résultats expérimentaux	188
4.5.2	Discussion de la méthode expérimentale	194
4.6	Conclusion	197

Conclusion	199
Bibliographie	203

Introduction

Interactions ion-surface Les interactions des ions et des atomes avec des surfaces métalliques ont formé le sujet de nombreuses études pendant les dernières décennies, d'un point de vue théorique et expérimental (Rabalais, 1994, Taglauer, Heiland, 1981, Benedek, Valbusa, 1982, Los et Geerlings, 1990, Burgdörfer, 1993, Winter, 2002). L'intérêt porté à ces processus est lié à la reconnaissance de l'importance des surfaces dans de nombreux aspects de science des matériaux, de la catalyse, de la fabrication des couches minces, etc. (Lüth, 1993, Dujardin, Mayne, 2001, Bonn, Kleyn, Kroes, 2002). De nombreuses techniques expérimentales d'analyse des surfaces ont été développées. Parmi ces techniques, les méthodes basées sur l'interaction de particules atomiques d'énergie moyenne et basse avec des surfaces, telles que SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires), LEIS (diffusion des ions de basse énergie), MIES (spectroscopie des électrons induits par des metastables) jouent un rôle très important (Hagstrum, 1979, Benninghoven et al, 1987, Harada, Masuda, Ozaki, 1997, Heinz, Morgner, 1998, O'Connor, Sexton, Smart, 1992, Murty, 2002, Krischok et al, 2005). Les méthodes SIMS et LEIS sont basées sur l'analyse en masse, en charge, en énergie et en angle des ions et des atomes diffusés ou pulvérisés des surfaces. La méthode MIES est basée sur l'analyse des électrons éjectés au cours d'une collision d'un atome metastable avec la surface. Ces méthodes sont très efficaces pour une analyse de la composition chimique et de la structure électronique des surfaces. Bien évidemment, pour effectuer cette analyse, il est nécessaire de comprendre les différents processus qui se produisent pendant une collision entre un atome (ion) et une surface métallique.

Transfert de charge Quand un projectile (atome, molécule) s'approche d'une surface métallique, de nombreux processus peuvent se produire, tels que excitation du projectile (électronique, vibrationnelle), excitation de surface (électrons, phonons), fragmentation, transfert de charge, réactivité, etc. Parmi ces processus, le transfert de charge qui correspond au passage

d'un électron du projectile vers le métal ou du métal vers le projectile, a reçu beaucoup d'attention (Brako et Newns, 1989, Los et Geerlings, 1990, Shao, Langreth et Nordlander, 1994, Cooper et Behringer, 1994, Gauyacq et Borisov, 1998, Winter, 2002). En effet, ce processus détermine l'état de charge des particules diffusées (ou pulvérisées) de la surface, ce qui est important pour l'aspect quantitatif des méthodes d'analyse des surfaces telles que SIMS, LEIS, MIES, où dans l'étude des interactions plasma-paroi. De plus, le transfert de charge joue un rôle très important comme étape intermédiaire dans de nombreuses réactions sur des surfaces, telles que désorption, fragmentation des adsorbats, réactions chimiques, desexcitation des états excités, etc. (Kasi et al, 1989, Rodrigues et Goodman, 1991, Palmer, 1992, Ilisca et Makoshi, 1996, Greber, 1997, Souda, 2000).

Du point de vue théorique, étudier l'interaction particule-surface revient à pouvoir décrire l'interaction entre deux objets physiques de natures complètement différentes : un atome qui a des niveaux d'énergie discrets et un métal qui présente une structure de bande. A cause des structures très différentes du métal et de l'atome, des approches théoriques spéciales ont été développées pour traiter le problème du transfert d'électrons entre les deux : Brako et Newns, 1981, Geerlings et al, 1986, Marston et al, 1993, Shao, Langreth, Nordlander, 1994 ; ces approches considèrent des processus qui impliquent un électron (comme la neutralisation ou l'ionisation résonnante) et aussi les processus multi-électroniques (processus Auger par exemple).

Sonde locale Le transfert de charge entre un projectile et une surface dépend fortement de la structure électronique de la surface. En plus de caractéristiques macroscopiques, comme le travail de sortie de la surface, le transfert de charge est sensible à des perturbations locales de la structure électronique de la surface : de telles perturbations peuvent être introduites, par exemple, par des impuretés présentes sur la surface. La sensibilité du transfert de charge à ces perturbations a été démontrée par les expériences de rétro-diffusion d'ions sur des surfaces partiellement couvertes d'adsorbats, dans lesquelles on fait la distinction entre les projectiles réfléchis par des sites différents de la surface (atomes du substrat ou adsorbats par exemple). Les études expérimentales de neutralisation et de formation d'ions négatifs pendant la rétro-diffusion d'ions H^+ et d'ions d'alcalins Alc^+ sur une surface métallique couverte d'adsorbats ont montré que l'efficacité du transfert de charge est très différente dans le cas de collisions avec un site substrat, ou avec un site adsorbat (Jiang et al, 1993, Weare, Yarmoff, 1996, Lu et al, 1996, Yarmoff et al, 2003). L'interprétation de ces résultats a conduit à la conclusion que ces expériences fournissent une "sonde locale du potentiel de la surface" (Gauyacq et Borisov,

1998, Souda, 2001, Yarmoff et al, 2003).

Transfert de charge résonnant Dans le présent travail, on va s'intéresser au processus de transfert de charge résonnant sur une surface métallique. Le processus de transfert de charge résonnant correspond au transfert d'un électron entre un niveau du projectile et le continuum des états du métal à énergie constante. Parmi les différents processus de transfert de charge (transfert de charge résonnant, processus Auger, transfert assisté par plasmon, etc.), le transfert de charge résonnant (TCR) est considéré comme le processus dominant quand il est permis d'un point de vue énergétique, car il implique un seul électron. Plusieurs situations expérimentales, comme par exemple celles mentionnées plus haut (Weare, Yarmoff, 1996, Lu et al, 1996) sont discutées dans le cadre du TCR. Dans beaucoup de cas, les approches théoriques et numériques développées pour décrire le TCR projectile-surface ont permis d'atteindre un accord quantitatif entre la théorie et l'expérience (Johnson et al, 1990, Borisov et al, 1992, Auth et al, 1998). Néanmoins, il existe toujours des problèmes non-résolus liés au transfert de charge résonnant projectile-surface.

Existence de plusieurs niveaux et possibilité de transitions entre eux. La plupart des travaux théoriques antérieurs ont considéré le cas d'un seul niveau atomique, occupé par un seul électron en interaction avec la surface métallique. Mais, dans les situations réelles on est souvent confronté à des systèmes multiétat : un atome peut perdre ou capturer des électrons sur des niveaux différents. Des travaux sur des systèmes à deux, ou plusieurs états discrets en face d'un continuum métallique ont montré que la surface métallique induit une interaction entre les différents états atomiques (Nordlander et Tully, 1990 Makhmetov et al, 1994, 1995). Si la surface est couverte par des adsorbats, il existe une interaction entre un état localisé sur un projectile et un état localisé sur une impureté (Bahrim et al, 1999, Goryunov et al, 1998, Silva et al, 2002). L'interaction induite par la surface mène à la possibilité de transitions de l'électron entre les différents états du projectile, ou entre un état localisé sur un projectile et un état localisé sur un adsorbat (figure 1). Si ces transitions ont lieu avant le transfert irréversible de l'électron dans le métal, elles peuvent avoir un effet sur le transfert de charge entre le projectile et le métal, et donc peuvent modifier l'état de charge du projectile après la collision.

Des transitions entre les différents états du système peuvent être induites par le mouvement du projectile au cours de la collision projectile-surface. Dans ce cas, l'étude explicite et détaillée de la dynamique de collision est nécessaire pour pouvoir décrire correctement le trans-

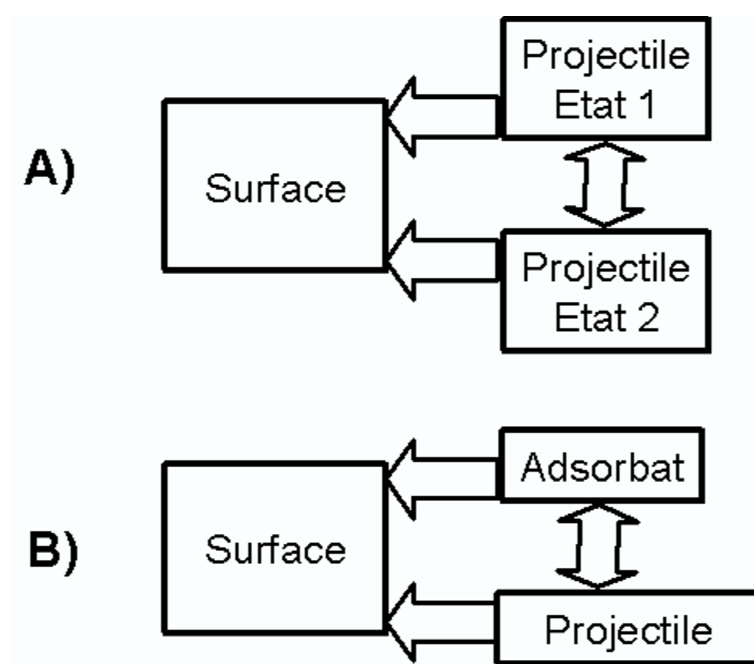


FIG. 1 – Représentation schématique des systèmes multiétat en face d'un métal. A) le transfert de charge implique deux états du projectile ; B) le transfert de charge implique un état du projectile et un état localisé sur l'adsorbat. Les flèches indiquent les directions possibles de transfert électronique. Le transfert de charge entre le projectile et le métal est irréversible, ainsi que le transfert de charge entre l'adsorbat et le métal. Le transfert de charge entre les niveaux du projectile et de l'adsorbat est réversible.

fert de charge. Or dans beaucoup de travaux, la dynamique de transfert de charge est décrite à l'aide des caractéristiques statiques du système (i.e. les caractéristiques calculées pour le projectile immobile devant la surface), et d'une hypothèse souvent implicite faite sur l'absence des transitions non-adiabatiques. Mais dans beaucoup des cas, il est impossible de prédire le comportement dynamique du système.

Les points qu'on vient d'exposer forment les motivations principales de ce travail de thèse, qui présente une étude théorique et numérique du problème du transfert de charge résonnant projectile-surface dans des systèmes à plusieurs états localisés. Dans ce travail, une attention particulière est portée à l'étude de la dynamique du transfert de charge. La méthode de Propagation de Paquets d'Ondes (Ermoshin et Kazansky, 1996), utilisée dans ce travail, est une méthode numérique de solution sur-une-grille de l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Cette méthode est particulièrement efficace, car elle permet de considérer explicitement la dynamique de collision.

Composition de la thèse Le manuscrit de la thèse est conçu de la manière suivante :

- le Chapitre 1 présente des généralités sur le processus de transfert de charge projectile (ion ou atome)-surface. Dans ce chapitre, on introduit qualitativement les différents types de processus de transfert de charge. Ensuite, on présente le formalisme d'Anderson-Newns (Anderson, 1961, Brako et Newns, 1981) appliqué au transfert de charge projectile-surface, ainsi que quelques approximations qui permettent d'obtenir l'état de charge d'un projectile atomique après collision (approche de l'équation d'état). On montre que les méthodes numériques non-perturbatives de calcul des caractéristiques des niveaux du projectile (énergies et largeurs) disponibles aujourd'hui, associées à l'approche de l'équation d'état, permettent d'atteindre un accord quantitatif entre la théorie et l'expérience, dans le cas où un seul état du projectile interagit avec une surface propre et sans structure cristallographique. Dans la deuxième partie du premier chapitre, on discute de quelques problèmes qui n'ont pas encore reçu de réponse définitive du côté théorique : le cas d'une surface avec une structure électronique plus compliquée que celle d'un métal à électrons libres, le cas d'une surface partiellement couverte d'adsorbats, et le cas où des transitions (soit entre les différents états du projectile, soit entre les états du projectile et de l'adsorbat) sont possibles.

- le Chapitre 2 présente la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes (Ermoshin et Kazansky, 1996 ; Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999), développée pour le traitement du transfert de charge résonnant entre un projectile atomique et une surface métallique. Cette méthode numé-

rique permet de considérer explicitement la dynamique de collision (le projectile bouge devant la surface), ce qui facilite le traitement des processus non-adiabatiques. On discute également quelques méthodes d'analyse de la fonction d'onde : extraction des positions énergétiques et des largeurs des niveaux, calcul de la distribution angulaire des électrons transférés dans le métal, etc.

- le Chapitre 3 présente les résultats d'une étude de la modification locale introduite par un adsorbat alcalin sur le transfert de charge résonnant entre un ion H^- et une surface métallique. On étudie les systèmes $H^-/Li/Al(111)$, $H^-/Cs/Al(111)$, $H^-/Cs/Cu(111)$. On discute le caractère trois-corps *projectile+adsorbat+surface* du transfert de charge, et le comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système dans le croisement évité entre les états du projectile et de l'adsorbat. On compare les résultats obtenus pour $Al(111)$, qui est le prototype d'un métal à électrons libres, et le cas du $Cu(111)$, qui possède une bande interdite projetée dans la direction normale à la surface.

- le Chapitre 4 présente une étude du processus d'ionisation des atomes de Rydberg de Xe pendant une collision avec une surface métallique, en présence d'un champ électrique extérieur. On discute la dépendance de la distance d'ionisation des différents états de Xe^* sur la valeur du champ appliqué extérieur et sur la vitesse de collision, ainsi que le rôle des transitions entre les différents états de Xe^* dans ce processus. On compare nos conclusions avec les résultats d'une étude expérimentale de Hill et al, 2000, et Zhou et al, 2002.

En règle générale, on utilise les unités atomiques dans le manuscrit.

Chapitre 1

Transfert de charge résonnant. Généralités.

Ce chapitre présente quelques généralités sur le processus de transfert de charge résonnant entre un atome (ion) et une surface métallique. Dans le cas d'un seul état du projectile en face d'un métal à électrons libres, ce processus est considéré, en général, comme un processus bien compris. Ici, on présente les principaux résultats théoriques et expérimentaux pour ce cas. Ensuite, on discute quelques problèmes ouverts liés au transfert de charge résonnant entre un atome (ion) et une surface métallique : ce sont les cas de plusieurs états du projectile en face du continuum métallique, entre lesquels des transitions non-adiabatiques sont possibles, et les cas des surfaces métalliques "réelles", c'est à dire non parfaites.

1.1 Types de transfert de charge

Quand un atome (ion ou molécule) se trouve près d'une surface métallique, ses états sont couplés avec les états électroniques du solide. Ce couplage peut mener à des transitions électroniques entre le projectile et la surface. Les systèmes impliqués dans ce processus sont complètement différents : le projectile a un spectre discret d'états localisés tandis que les états de la bande de conduction du métal sont délocalisés et forment un continuum. Donc, le transfert de charge entre un atome et une surface est une transition discret-continuum. On peut distinguer trois types de transfert de charge avec des caractéristiques différentes :

- le transfert de charge résonnant (processus mono-électronique) ;
- les processus à plusieurs électrons (processus Auger, excitation de plasmons) ;

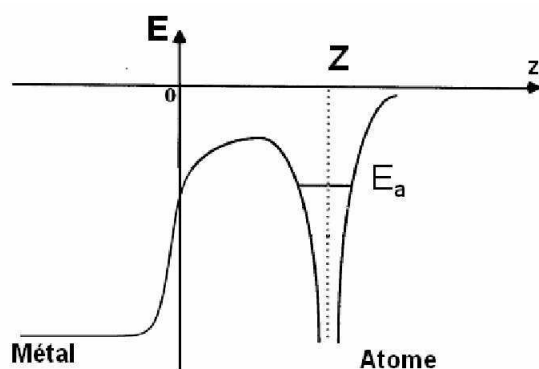


FIG. 1.1 – Le potentiel "senti" par l'électron actif dans le TCR le long de la normale à la surface en fonction de la distance électron-surface.

-les processus entre les électrons des couches internes de la surface et de l'atome.

1.1.1 Transfert de charge résonnant

Le transfert de charge résonnant correspond à la transition, à énergie constante, d'un électron entre un état atomique et des états métalliques (Brako et Newns, 1981, Los et Geerlings, 1990, Gauyacq, Borisov, Teillet-Billy, 1996). Considérons le potentiel «senti» par l'électron interagissant avec la surface métallique et le projectile (l'atome ou l'ion) (figure 1.1). La figure 1.1 représente ce potentiel le long d'un axe normal à la surface et passant par le centre du projectile. Il existe deux puits de potentiel : un puits de potentiel autour du projectile, et un autre dans le métal, correspondant à la possibilité pour l'électron d'être capturé par le projectile (et peupler le niveau E_a), ou d'être un des électrons du métal. Le niveau atomique E_a est un niveau discret, dégénéré et couplé avec le quasi-continuum des états métalliques. Dans la situation statique (la distance entre projectile et la surface est fixe), l'état du projectile est instable, à cause de la possibilité de déclin vers le métal par effet tunnel à travers la barrière de potentiel entre les deux puits. Le couplage avec les états métalliques donne une durée de vie τ finie au niveau E_a , τ étant l'inverse de la largeur finie Γ du niveau. Le niveau du projectile est donc un *niveau quasi-stationnaire*, caractérisé par la position énergétique du niveau et par sa largeur. Les états métalliques peuplés par le déclin de ce niveau ont la même énergie que l'état du projectile. Cela correspond au caractère *résonnant* du transfert de charge. Le taux de transfert de charge résonnant est donné par Γ (largeur du niveau). Le couplage avec la surface augmente, et la largeur Γ également, au fur et à mesure que la distance entre l'atome et la surface diminue.

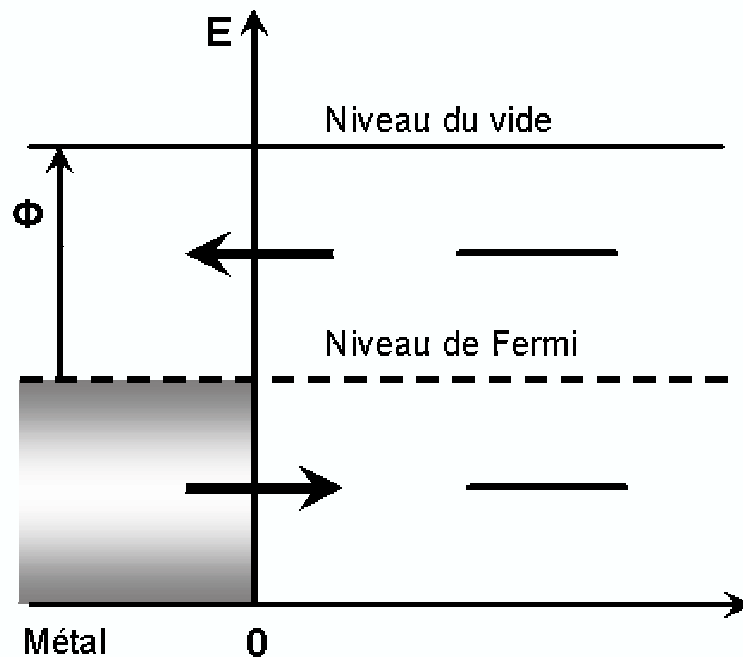


FIG. 1.2 – Représentation schématisée des positions relatives du niveau de Fermi du métal et du niveau atomique.

L'état du projectile peut être en résonance soit avec les états occupés, soit avec les états vides du métal. En fonction de la position relative du niveau électronique du projectile et du niveau de Fermi du métal, on peut avoir deux situations (figure 1.2) :

1) Si le niveau du projectile E_a est occupé et se trouve au-dessus du niveau de Fermi, il est dégénéré avec le continuum d'états non-occupés du métal (à $T = 0^\circ K$). Le résultat de ce couplage est une transition irréversible de l'électron du projectile vers le métal.

2) Si le niveau du projectile E_a se trouve au-dessous du niveau de Fermi, il est dégénéré avec le continu d'états occupés du métal (à $T = 0^\circ K$). Les transitions de l'électron du projectile vers le métal sont impossibles. Ce qui se passe peut être compris si on raisonne de manière analogue à la situation 1, mais sur les lacunes et non sur les états occupés (on parlera de la durée de vie finie d'une lacune dans l'état du projectile). Donc, le transfert de l'électron ne se fera que dans le sens métal $\rightarrow$ projectile.

Comme on vient de le voir, il est très important de savoir où se trouve le niveau électronique du projectile car cela détermine le sens du transfert de l'électron. La position énergétique du niveau du projectile varie avec la distance projectile-surface à cause de l'interaction avec le

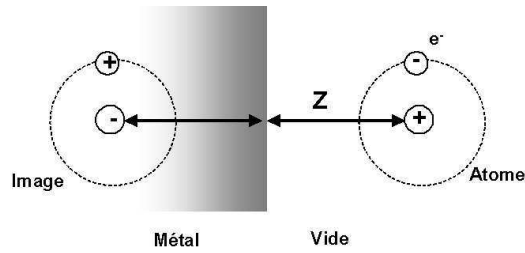


FIG. 1.3 – Représentation schématique de l'interaction avec la charge image. Cas d'un projectile neutre (atome) : l'électron du projectile interagit avec son image, et avec l'image du noyau de l'atome. Z est la distance entre le projectile et la surface.

métal. Pour les grandes distances atome-surface cette interaction peut être bien représentée par le concept de charge image. Si le projectile est un ion négatif, la variation de la position de son niveau d'affinité, résultant de l'interaction de l'électron avec son image, vaut $\Delta E = -\frac{1}{4Z}$, où Z est la distance ion-surface, et donc le niveau descend quand l'ion approche la surface. Pour un atome neutre, la variation de l'énergie de son niveau électronique, résultant de l'interaction de l'électron avec son image et avec l'image du noyau, vaut $\Delta E = -\frac{1}{4Z} + \frac{1}{2Z} = +\frac{1}{4Z}$ (figure 1.3), et donc le niveau électronique monte quand l'atome approche la surface. Cette variation peut mener à un croisement entre le niveau électronique du projectile et le niveau de Fermi de la surface pour une certaine distance. Dans ce cas-là, au long de la trajectoire, on va avoir les deux situations 1) et 2) de la figure 1.2 avec deux comportements différents pour le transfert de charge. Donc, l'état de charge final va dépendre de la compétition entre la capture de l'électron dans une partie de la trajectoire et la perte de l'électron dans l'autre partie de la trajectoire.

Quand il est permis du point de vue énergétique, le transfert de charge résonnant est considéré comme le processus dominant parmi les processus de transfert de charge, car il implique un seul électron des couches externes.

1.1.2 Les processus multi électroniques.

Processus Auger Le processus Auger (Hagstrum, 1954(a,b), Lorente et Monreal, 1996, 1997, Lorente et al, 1998, Cazalilla et al, 1998, Monreal, Guillemot, Esaulov, 2003, Wethekam, Mertens, Winter, 2003) est un processus de transfert de charge atome-surface à deux électrons, qui est lié à l'existence d'une lacune sur un niveau suffisamment profond de l'atome : un électron vient et occupe la lacune sur le niveau interne de l'atome et l'énergie ainsi libérée sert à éjecter

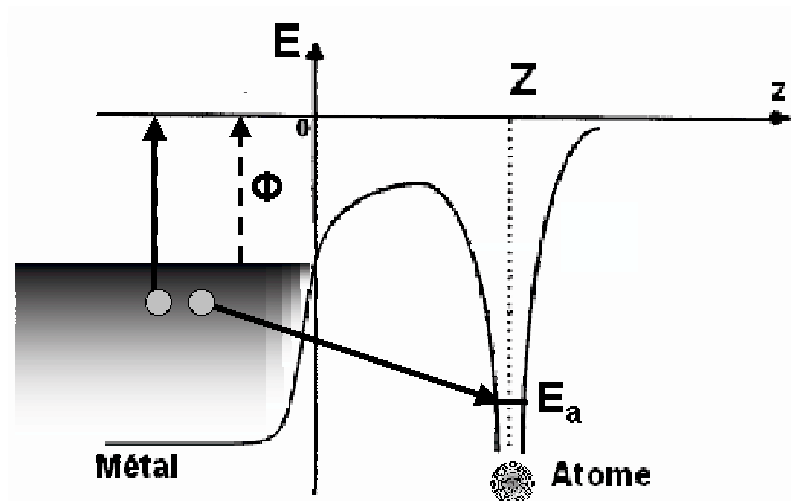


FIG. 1.4 – Représentation schématique de la neutralisation Auger

un autre électron. En fonction de l'origine des deux électrons qui participent à ce processus on peut avoir différentes situations :

- si les deux électrons proviennent de la surface, l'énergie gagnée par la capture d'un électron sur le niveau profond de l'atome est transmise à l'autre électron qui est excité et éventuellement éjecté dans le vide si son énergie est suffisante (figure 1.4). Ce processus s'appelle « neutralisation Auger ».

- si l'atome possède un électron dans une couche externe et une lacune dans une couche interne, alors, un autre processus peut avoir lieu, impliquant l'électron atomique et un électron du métal ; un des deux vient combler la lacune et l'autre est excité et éventuellement éjecté dans le vide. Dans ce cas, on a simplement une désexcitation de l'atome (désexcitation Auger) mais sans variation de l'état de charge de l'atome (figure 1.5).

Il faut noter qu'à côté de l'excitation de paires électron-trou qu'on vient de décrire, les processus de neutralisation et désexcitation Auger peuvent également mener à l'excitation d'un plasmon (Lorente et Monreal, 1996, 1997, Cazalilla et al, 1998). Si un électron du métal est capturé par le niveau profond de l'atome, l'énergie libérée peut causer une excitation collective des électrons du métal, ou plasmon (Baragiola, Dukes, 1996, Lorente et Monreal, 1996, 1997, Niemann et al, 1998, Almulhem, 2003). Cette excitation collective a été observée comme une "bosse" dans la distribution énergétique des électrons éjectés.

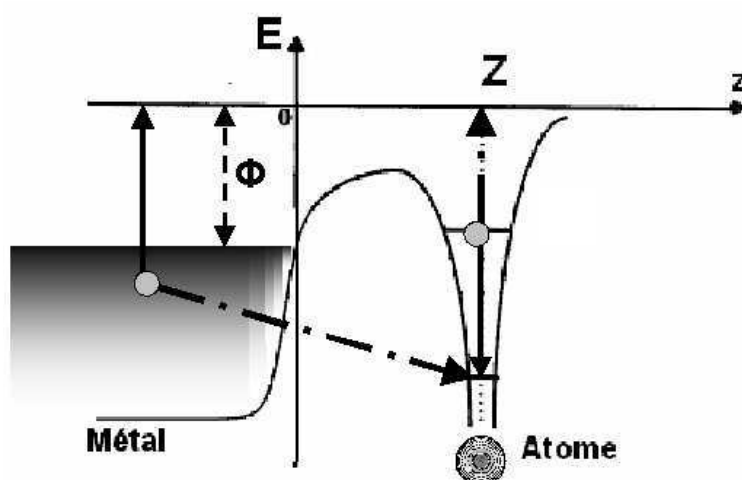


FIG. 1.5 – Représentation schématique de la désexcitation Auger

1.1.3 Les processus internes

Le troisième type de processus implique des électrons qui se trouvent sur les niveaux très profonds de l'atome et du métal (Erikson, Smith, 1975, Tully, 1977). Ces électrons du métal ont un caractère atomique, étant très localisés autour des noyaux et donc dans ce cas, le transfert de charge présente toutes les caractéristiques du transfert de charge entre deux atomes (les transitions se font dans les deux sens et sont réversibles) (figure 1.6).

On va se limiter à cette brève discussion des processus multi électroniques et processus internes, car ce travail est consacré à l'étude du transfert résonnant de charge, dont on va parler en détail dans la section suivante.

1.2 Théorie du transfert de charge résonnant

1.2.1 Hamiltonien d'Anderson-Newns

Le transfert de charge résonnant pendant les collisions atome-surface est souvent décrit avec l'Hamiltonien modèle d'Anderson-Newns. Il a été introduit par Anderson (Anderson, 1961) pour décrire les états magnétiques localisés dans le solide, et a été utilisé plus tard par Newns et ses collaborateurs pour traiter les problèmes de chimisorption (Newns, 1969). L'Hamiltonien Anderson-Newns fournit un formalisme qui permet de traiter l'interaction dépendante du temps entre un état atomique localisé et une bande d'états délocalisés du solide. Plusieurs études ont

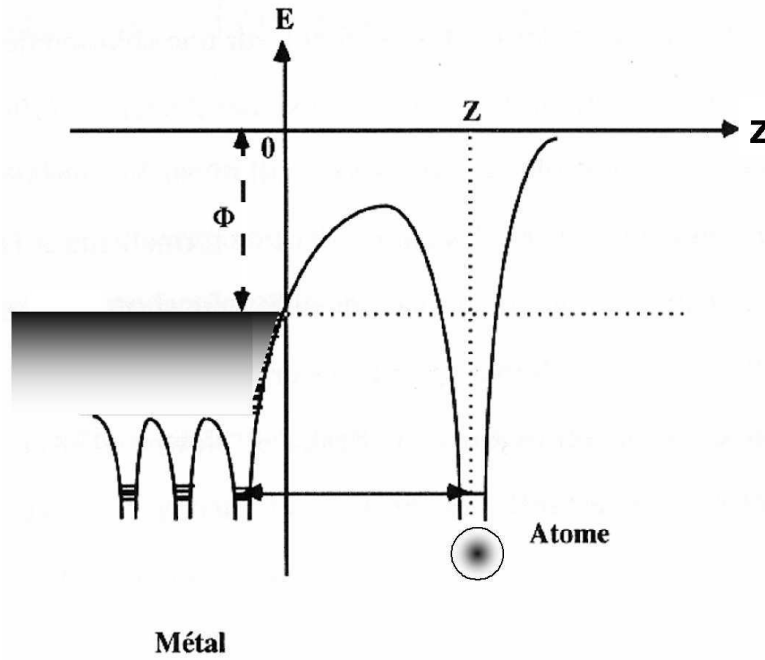


FIG. 1.6 – Représentation schématique de processus impliquant des électrons internes

présenté ce formalisme et l'ont développé permettant ainsi le traitement analytique ou numérique de différents systèmes (Tully, 1977, Bloss et Hone, 1978, Brako et Newns, 1981, Geerlings et al, 1986, Nourtier, 1989, Langreth et Nordlander, 1991, Marston et al, 1993).

L'Hamiltonien Anderson-Newns peut être présenté dans un formalisme utilisant des développements sur des fonctions d'onde (Tully, 1977, Bloss and Hone, 1978) ou dans le formalisme de la deuxième quantification (Brako et Newns, 1981). Dans ce chapitre, on va utiliser les deux représentations. Il est plus facile de discuter le cas statique (distance projectile-surface fixe), en utilisant le développement sur des fonctions d'onde. Pour le cas dynamique, par contre, on va utiliser le formalisme de la deuxième quantification, qui permet d'introduire la distribution de Fermi pour les nombres d'occupation des états métalliques $|\vec{k}\rangle$, et donc de considérer le cas d'une température finie et le cas du croisement du niveau de Fermi par le niveau du projectile.

Dans le premier formalisme, l'Hamiltonien Anderson-Newns s'écrit :

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| + E_a |a\rangle \langle a| + \sum_{\vec{k}} \left(V_{a\vec{k}} |a\rangle \langle \vec{k}| + c.c. \right) \quad (1.1)$$

Ici, le premier terme décrit les niveaux $|\vec{k}\rangle$ avec les énergies $E_{\vec{k}}$ – la bande de conduction du métal non perturbé, le deuxième décrit le niveau atomique : $|a\rangle$ avec l'énergie E_a , et le dernier

décrit l'interaction entre l'état atomique et la bande de conduction :

$$V_{a\vec{k}} = \langle a | V | \vec{k} \rangle \quad (1.2)$$

Ici, V est le potentiel d'interaction entre l'état atomique et la bande de conduction.

On définit les opérateurs de population des états $|\vec{k}\rangle$ et $|a\rangle$: $n_{\vec{k}} = |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}|$, et $n_a = |a\rangle \langle a|$.

Si les effets de la structure cristallographique sont négligés, les quantités E_a et $V_{a\vec{k}}$ sont des fonctions de la distance atome-surface Z , et, via la trajectoire classique $Z(t)$, elles sont des fonctions du temps.

L'Hamiltonien (1.1) décrit l'interaction dépendant du temps entre l'état localisé $|a\rangle$ et la bande des états métalliques $|\vec{k}\rangle$. Il contient seulement l'interaction de transfert de charge et néglige toutes les interactions possibles entre les niveaux $\vec{k}$, induites par la collision : on suppose que le métal n'est pas perturbé par l'approche du projectile. Cela correspond à l'absence des termes de couplage entre les états $\vec{k}$. On suppose également que les états $|\vec{k}\rangle$ et $|a\rangle$ forment une base orthonormée. Cette supposition est justifiée à des distances projectile-surface infinies, mais à une distance Z finie, l'orthogonalité $\langle a | \vec{k} \rangle = 0$ est une approximation.

Soit $|a\rangle$ l'état initial du système à l'instant t_0 . $|\Psi_a\rangle$ est la fonction d'onde du système à l'instant t . On cherche à calculer la population $\langle n_a(t) \rangle$ de l'état atomique $|a\rangle$:

$$\langle n_a(t) \rangle = \langle \Psi_a | a \rangle \langle a | \Psi_a \rangle. \quad (1.3)$$

1.2.2 Cas statique

Le cas statique correspond au cas d'un projectile fixé à une distance $Z = \text{const}$ devant la surface. Dans ce cas, l'Hamiltonien Anderson-Newns H (1.1) ne dépend pas du temps. On s'intéresse à la position et à la largeur de la résonance. Pour cela, on considère la densité d'états projetée.

Définissons la densité d'états projetée sur l'état initial :

$$n_a(\omega) = \langle a | \delta(\omega - H) | a \rangle \quad (1.4)$$

L'Hamiltonien H s'écrit comme :

$$H = \sum_j E_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| + \int \epsilon |\phi_\epsilon\rangle \langle \phi_\epsilon| d\epsilon \quad (1.5)$$

Dans cette expression, ϕ_j et ϕ_ϵ notent les états *propres* de l'Hamiltonien du système, avec les valeurs propres E_j et ϵ . ϕ_j notent les états discrets, et ϕ_ϵ notent les états du continuum. On rappelle que les états $|a\rangle$ et $|\vec{k}\rangle$ ne sont pas des états propres de l'Hamiltonien Anderson-Newns.

En substituant (1.5) dans (1.4), on obtient pour $n_a(\omega)$:

$$n_a(\omega) = \sum_j |\langle a | \phi_j \rangle|^2 \delta(\omega - E_j) + \int |\langle a | \phi_\varepsilon \rangle|^2 \delta(\omega - \varepsilon) d\varepsilon \quad (1.6)$$

La densité d'état projetée est liée à l'opérateur de Green G^+ :

$$n_a(\omega) = -\frac{1}{\pi} \Im m \langle a | G^+(\omega) | a \rangle \quad (1.7)$$

où

$$G^+(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\eta - H} \quad (1.8)$$

En effet, en utilisant la relation

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} = \wp \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (1.9)$$

où $\wp$ dénote la partie principale, on obtient :

$$-\frac{1}{\pi} \Im m \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle a | \frac{1}{\omega + i\eta - H} | a \rangle = \sum_j |\langle a | \phi_j \rangle|^2 \delta(\omega - E_j) + \int |\langle a | \phi_\varepsilon \rangle|^2 \delta(\omega - \varepsilon) d\varepsilon = n_a(\omega) \quad (1.10)$$

Revenons maintenant à l'Hamiltonien Anderson-Newns. Considérons la matrice de $(\omega + i\eta - H)^{-1}$ dans la base $(|a\rangle, |\vec{k}\rangle)$, en utilisant la formule (1.1) pour l'Hamiltonien Anderson-Newns :

$$(\omega + i\eta - H)^{-1} = \begin{bmatrix} \omega + i\eta - E_a & -V_{a\vec{k}_1} & -V_{a\vec{k}_2} & \cdot & \cdot & \cdot \\ -V_{a\vec{k}_1}^* & \omega + i\eta - E_{\vec{k}_1} & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ -V_{a\vec{k}_2}^* & 0 & \omega + i\eta - E_{\vec{k}_2} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}^{-1} \quad (1.11)$$

La densité d'états projetée $n_a(\omega)$ peut être obtenue comme un élément diagonal de la matrice de l'opérateur de Green : $\langle a | G^+(\omega) | a \rangle = G_{aa}^+(\omega)$. Pour cela, il faut calculer le premier élément diagonal de la matrice (1.11). On obtient :

$$G_{aa}^+(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{\prod_{\vec{k}} (\omega + i\eta - E_{\vec{k}})}{(\omega + i\eta - E_a) \prod_{\vec{k}} (\omega + i\eta - E_{\vec{k}}) - \sum_{\vec{k}} |V_{a\vec{k}}|^2 \prod_{\vec{k}' \neq \vec{k}} (\omega + i\eta - E_{\vec{k}'})} \quad (1.12)$$

C'est à dire :

$$G_{aa}^+(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega + i\eta - E_a - \sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\omega + i\eta - E_{\vec{k}}}} \quad (1.13)$$

En utilisant la relation (1.9), on obtient :

$$G_{aa}^+(\omega) = \frac{1}{\omega - E_a - \Lambda(\omega) + \frac{i\Gamma(\omega)}{2}} \quad (1.14)$$

ici,

$$\Lambda(\omega) = \wp \left[\sum_{\vec{k}} \frac{|V_{a\vec{k}}|^2}{\omega - E_{\vec{k}}} \right], \quad (1.15)$$

$$\Gamma(\omega) = 2\pi \sum_{\vec{k}} |V_{a\vec{k}}|^2 \delta(\omega - E_{\vec{k}}). \quad (1.16)$$

Finalement, la densité d'états projetée est égale à :

$$n_a(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega - E_a - \Lambda(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)/4} \quad (1.17)$$

Pour trouver les états discrets et les résonances du système, on recherche les pôles de $n_a(\omega)$. Au lieu de présenter la solution dans le cas général, on va considérer le cas où $|V_{a\vec{k}}|^2$ est petit par rapport à la taille de la bande de conduction du métal (approximation de bande large). Dans ce cas, on peut écrire que $\Lambda(\omega) \approx \text{const}$. $n_a(\omega)$ devient grand seulement si

$$\omega = E_a + \Lambda = \widetilde{E}_a \quad (1.18)$$

Les états discrets correspondent à la situation quand $\widetilde{E}_a$ se trouve en dehors de la bande de conduction du métal. Dans ce cas, $\Gamma(\omega) = 0$. Si $\widetilde{E}_a$ se trouve dans la bande de conduction du métal, Γ est différent de zéro et égal à :

$$\Gamma = \text{const} = 2\pi \sum_{\vec{k}} |V_{a\vec{k}}|^2 \delta(\widetilde{E}_a - E_{\vec{k}}) \quad (1.19)$$

On a trouvé une *résonance*, avec une énergie $\widetilde{E}_a = E_a + \Lambda$ et une largeur Γ . Le déplacement Λ du niveau est un phénomène purement quantique, qui n'est pas lié au déplacement classique dû au potentiel d'image. En pratique, Λ est très souvent négligé, et la position de la résonance est donné par E_a . Dans l'expression pour la largeur du niveau on reconnaît la Règle d'Or de Fermi pour le taux de transition entre l'état $\widetilde{E}_a$ et les états métalliques.

Une résonance correspond à un pic de la densité des états. Si $\widetilde{E}_a = E_a + \Lambda$ et $\Gamma = \text{const}$, la densité d'états projetée a une forme de lorentzienne :

$$n_a(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \widetilde{E}_a)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (1.20)$$

On note que cette forme de n_a correspond au déclin exponentiel de l'état résonnant avec le temps : si $\psi_a(t=0) = \psi_0$ est la fonction d'onde initiale de l'état résonnant, l'évolution temporelle de $\psi_a(t)$ est donnée par

$$\psi_a(t) = \psi_0 e^{-i\widetilde{E}_a t} e^{-\frac{\Gamma}{2}t} \quad (1.21)$$

Et la population de l'état $|\psi_0\rangle$ à l'instant t s'écrit :

$$\langle n_0(t) \rangle = \langle \psi_a(t) | \psi_0 \rangle \langle \psi_0 | \psi_a(t) \rangle = n_0(t=0) e^{-\Gamma t} \quad (1.22)$$

Le temps de vie de l'état ψ_0 est égal à $\tau = \frac{1}{\Gamma}$.

Notez aussi que, au lieu de considérer l'énergie et la largeur de l'état quasi-stationnaire séparément, on peut considérer l'énergie complexe $E = \widetilde{E}_a - \frac{i\Gamma}{2}$.

1.2.3 Cas dynamique

Dans le cas dynamique, H dépend explicitement du temps via la trajectoire classique du projectile $Z(t)$: $E_a = E_a(Z(t))$ et $V_{a\vec{k}} = V_{a\vec{k}}(Z(t))$ dans (1.1).

Écrivons l'Hamiltonien Anderson-Newns (1.1) dans le formalisme de la seconde quantification :

$$H(t) = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} n_{\vec{k}} + E_a n_a + \sum_{\vec{k}} [V_{a\vec{k}} C_a^+ C_{\vec{k}} + c.c.] \quad (1.23)$$

Ici, C_a et C_a^+ sont les opérateurs de création et d'annihilation pour l'état atomique $|a\rangle$, $C_{\vec{k}}$ et $C_{\vec{k}}^+$ sont les opérateurs de création et d'annihilation des états métalliques $|\vec{k}\rangle$. $n_a = C_a^+ C_a$, $n_{\vec{k}} = C_{\vec{k}}^+ C_{\vec{k}}$.

Pour trouver $\langle n_a \rangle$, on va suivre le travail de Brako et Newns, 1981.

On utilise la représentation d'Heisenberg. Dans cette représentation, les opérateurs C_a et $C_{\vec{k}}$ obéissent aux équations de mouvement d'Heisenberg :

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_a}{\partial t} &= i[H, C_a(t)] \\ \frac{\partial C_{\vec{k}}}{\partial t} &= i[H, C_{\vec{k}}(t)] \end{aligned} \quad (1.24)$$

Avec les conditions initiales $C_a(t_0) = C_a^0$ et $C_{\vec{k}}(t_0) = C_{\vec{k}}^0$. Ces conditions dépendent du système considéré.

Explicitant l'Hamiltonien (1.23) dans les équations (1.24), on obtient :

$$\begin{cases} i \frac{\partial C_a}{\partial t} = E_a(t) C_a(t) + \sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}}(t) C_{\vec{k}}(t) \\ i \frac{\partial C_{\vec{k}}}{\partial t} = E_{\vec{k}} C_{\vec{k}}(t) + V_{ka}(t) C_a(t) \end{cases} \quad (1.25)$$

La deuxième équation (1.25) peut être intégrée formellement et introduite dans la première, donnant :

$$i\frac{\partial C_a}{\partial t} = E_a(t)C_a(t) - i\sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}}(t) \int_{t_0}^t dt' V_{\vec{k}a}(t') C_a(t') e^{iE_{\vec{k}}(t'-t)} + \sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}}(t) C_{\vec{k}}^0 e^{iE_{\vec{k}}(t_0-t)} \quad (1.26)$$

Cette équation pour $C_a(t)$ est difficile à résoudre directement. Pour faciliter sa résolution, on la transforme en une équation locale en introduisant quelques approximations. Par locale, on entend que l'évolution de $C_a(t)$ (la dérivée en temps de C_a à l'instant t) ne dépend que des propriétés du système à l'instant t , et non pas des propriétés du système à tous les instants antérieurs t' . On suppose que la variation en temps de $V_{a\vec{k}}$ est la même pour tous les états $\vec{k}$ de la bande du métal :

$$V_{a\vec{k}}(t) = V_{a\vec{k}} U(t). \quad (1.27)$$

Dans ce cas, la largeur du niveau à chaque instant t , définie, comme dans le cas statique, par la "Règle d'Or" de Fermi (1.19), s'écrit comme :

$$\Gamma(E, t) = 2\pi \sum_{\vec{k}} |V_{a\vec{k}}|^2 |U(t)|^2 \delta(E - E_{\vec{k}}) = \Gamma(E) |U(t)|^2 \quad (1.28)$$

On peut réécrire (1.26) comme :

$$i\frac{\partial C_a}{\partial t} = E_a(t)C_a(t) - i(2\pi)^{-1} U(t) \int_{t_0}^t dt' U^*(t') C_a(t') \int_{-\infty}^{+\infty} dE \Gamma(E) e^{iE(t-t')} + U(t) \sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}} C_{\vec{k}}^0 e^{iE_{\vec{k}}(t_0-t)} \quad (1.29)$$

Maintenant, on suppose que Γ ne dépend pas de l'énergie :

$$\Gamma(E, t) = \gamma |U(t)|^2 \quad (1.30)$$

Cette approximation est valable quand Γ est petit par rapport à la largeur de la bande de conduction, et quand le niveau atomique n'est pas trop près de fond de la bande. C'est la même approximation que celle qu'on a utilisée dans le cas statique.

Si Γ ne dépend pas de E , l'intégrale sur E dans (1.29) est égale à $\delta(t - t')$, et on obtient :

$$i\frac{\partial C_a}{\partial t} = \left[E_a - \frac{i}{2} \Gamma(t) \right] C_a(t) + U(t) \sum_{\vec{k}} V_{a\vec{k}} C_{\vec{k}}^0 e^{iE_{\vec{k}}(t_0-t)} \quad (1.31)$$

Cette équation est locale. A partir de la solution de cette équation on obtient l'expression pour la population de l'état $|a\rangle$ au cours de la collision :

$$\langle n_a(t) \rangle = \langle n_a(t_0) \rangle \exp \left(- \int_{t_0}^t \Gamma(t') dt' \right) + \frac{1}{2\pi} \int dE f(E, T) \left| \int_{t_0}^t (\Gamma(t'))^{1/2} \exp \left[-iEt' - \int_{t'}^t \left(iE_a(t'') + \frac{\Gamma(t'')}{2} \right) dt'' \right] dt' \right|^2 \quad (1.32)$$

Ici, T est la température et $f(E, T)$ est la fonction de Fermi qui correspond à la population d'équilibre du niveau avec l'énergie E à la température T . On suppose qu'initialement la population des états électroniques du métal est décrite par la fonction de Fermi $f(E, T)$.

Le premier terme de (1.32) est dit "terme de mémoire", il correspond à la survie de la population initiale du niveau $|a\rangle$ entre les instants t_0 et t . Le déclin de la population initiale est exponentiel, avec le taux $\Gamma(t)$ qui coïncide à chaque instant avec la largeur statique pour $Z = Z(t)$. Si on suppose que $\Gamma(t) = \text{const}$, le premier terme devient le même que dans la formule (1.22). Le deuxième terme correspond aux électrons qui ont été capturés à tous les instants t' pendant la collision et qui ont survécu jusqu'à l'instant t .

L'état final de l'atome après la collision se trouve en mettant $t \rightarrow +\infty$ dans (1.32).

Dans certains cas, le terme de mémoire est dominant. Par exemple, dans le cas de collisions d'un ion négatif avec une surface, si le niveau de projectile est considérablement au-dessus du niveau de Fermi, on peut mettre $E_F \rightarrow -\infty$. Dans ce cas, le deuxième terme de l'équation (1.32) tend vers zéro, et on obtient :

$$\langle n_a(+\infty) \rangle = \langle n_a(t_0) \rangle \exp \left(- \int_{t_0}^{+\infty} \Gamma(t') dt' \right) \quad (1.33)$$

Cette équation exprime le déclin de l'état initial dans le continuum, avec un taux $\Gamma(t)$, si le système est initialement hors d'équilibre, i.e. si initialement le niveau de projectile est peuplé ($\langle n_a(t_0) \rangle = 1$). Si le système est initialement à l'équilibre, ($\langle n_a(t_0) \rangle = 0$), il reste à l'équilibre.

Par analogie, on peut considérer le cas de $E_F \rightarrow +\infty$. C'est le cas, par exemple, d'un niveau atomique qui se trouve loin au-dessous du niveau de Fermi. Dans ce cas, on peut calculer l'intégrale sur E dans le deuxième terme de (1.32), en écrivant : $\int dE f(E, T) \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} dE$. Finalement, on obtient :

$$\langle n_a(+\infty) \rangle = 1 + [\langle n_a(t_0) \rangle - 1] \exp \left(- \int_{t_0}^{+\infty} \Gamma(t') dt' \right) \quad (1.34)$$

Cette équation exprime le déclin d'une lacune dans le niveau atomique dans le continuum, avec un taux $\Gamma(t)$.

On voit que les formules (1.33) et (1.34) sont les solutions des *équations d'état* :

$$\frac{d}{dt} \begin{Bmatrix} n_a(t) \\ 1 - n_a(t) \end{Bmatrix} = - \begin{Bmatrix} n_a(t) \\ 1 - n_a(t) \end{Bmatrix} \Gamma(t) \quad (1.35)$$

Ces équations décrivent la relaxation du système, qui est initialement hors équilibre, vers la valeur de l'équilibre. Les deux équations correspondent respectivement aux deux situations où l'état atomique est en résonance avec les niveaux vides et les niveaux occupés du métal. Le taux

de déclin des états du système à chaque instant t correspond à la largeur statique de ces états. Si on suppose que $\Gamma(t)$ est constante (si, par exemple, le mouvement de projectile est infiniment lent), à partir de (1.35) on retrouve (1.22).

Initialement, l'équation d'état (dite "classique") qui décrit l'évolution temporelle de la population $\langle n_a(t) \rangle$ d'un niveau atomique $|a\rangle$ placé devant une surface métallique avait été introduite sous la forme (Overbosch, 1980) :

$$\frac{d\langle n_a(t) \rangle}{dt} = \Gamma(Z)[N(Z, T) - \langle n_a(t) \rangle] \quad (1.36)$$

où $N(Z, T)$ est la valeur d'équilibre de la population lorsque l'atome est à une distance Z de la surface et T est la température de la surface. La population du niveau relaxe vers sa valeur d'équilibre avec un taux $\Gamma(Z)$, égal à la largeur du niveau. L'intégration de cette équation donne :

$$\langle n_a(\infty) \rangle = \langle n_a(t_0) \rangle \exp\left(-\int_{t_0}^{\infty} \Gamma(t) dt\right) + \int_{t_0}^{\infty} N(t, T) \Gamma(t) \exp\left(-\int_t^{\infty} \Gamma(t') dt'\right) dt \quad (1.37)$$

Ici, le premier terme exprime le déclin de la population du niveau à partir de sa valeur initiale à $t = t_0$, et le deuxième terme correspond à la survie des électrons capturés pendant la collision. Dans les limites $E_F \rightarrow \pm\infty$, l'équation (1.37) mène aux équations (1.35). La situation est différente dans le cas où la position du niveau varie au cours du temps.

1.2.4 Equation d'état semi-classique

Dans le cas des interactions atome (ion)-surface métallique, la position du niveau atomique E_a varie en fonction de la distance projectile-surface, et donc avec le temps. Si le niveau du projectile initialement n'est pas trop loin du niveau de Fermi du métal, il peut croiser le niveau de Fermi à une distance finie Z_c . Les approximations $E_F \rightarrow \pm\infty$ ne sont pas valables dans ce cas. La figure 1.7 montre l'exemple de l'interaction d'un ion négatif avec une surface : le niveau du projectile descend à cause de l'interaction avec la surface, et croise le niveau de Fermi à une distance Z_c .

La largeur du niveau du projectile devient souvent très grande près de la surface (de l'ordre de quelques eV), et, dans ce cas, le terme mémoire dans (1.32) peut être omis. Si la vitesse de projectile n'est pas trop grande, le transfert de charge efface vite la mémoire de la condition initiale. Dans cette situation, l'état de charge de la particule réfléchi de la surface dépend seulement de la deuxième moitié de la collision lorsque le projectile s'éloigne de la surface. Ce point de vue est soutenu par les résultats expérimentaux (Van Wunnik (1983), Hird et al (1991),

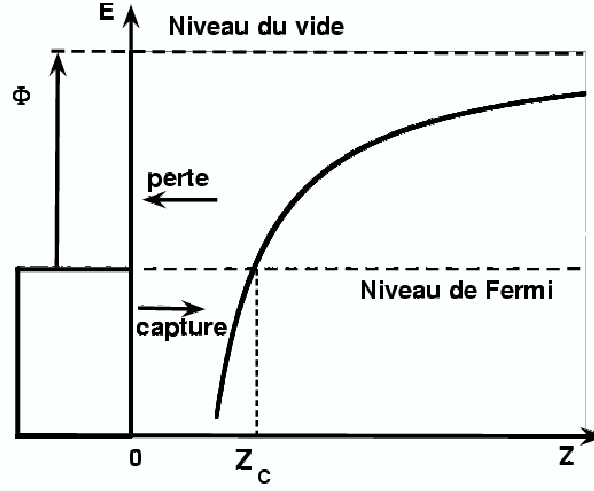


FIG. 1.7 – Représentation schématique : changement de la position du niveau du projectile (ion négatif) en fonction de la distance projectile-surface Z , à cause de l'interaction avec la charge image. A une distance Z_c , le niveau du projectile croise le niveau de Fermi du métal.

Maazouz et al, 1997(a)), qui ont montré sur plusieurs systèmes que, pour les expériences de diffusion, l'état de charge des particules diffusées était indépendant de l'état de charge des particules incidentes dans une large gamme de conditions de collision.

Le deuxième terme dans (1.32) contient les interférences entre les différents chemins correspondant aux captures électroniques provenant des différents états du métal, à des moments différents. La différence de phase entre ces divers chemins peut devenir assez grande, ce qui suggère l'utilisation d'une approximation semi-classique. L'intégrale sur t' dans (1.32) peut être calculée dans l'approximation de la phase stationnaire (Geerlings et al, 1986), avec le point de phase stationnaire t^* donné par la condition $E = E_a(t^*)$. L'équation (1.32) devient (le terme de mémoire est omis) :

$$\langle n_a(+\infty) \rangle = \int dE f(E, T) \Gamma(t^*) \exp \left(- \int_{t^*}^{+\infty} \Gamma(t'') dt'' \right) / |dE_a(t^*)/dt| \quad (1.38)$$

Ensuite, si on effectue un changement de variable $t \rightarrow Z$, et que l'on suppose que la trajectoire est rectiligne parcourue à vitesse constante : $v_\perp = \frac{dZ}{dt}$, on obtient :

$$\langle n_a(+\infty) \rangle = \frac{1}{v_\perp} \int_{Z_0}^{\infty} dZ f(E_a(Z), T) \Gamma(Z) \exp \left(- \frac{1}{v_\perp} \int_Z^{\infty} \Gamma(Z') dZ' \right) \quad (1.39)$$

Ici, Z_0 est le point tournant de la trajectoire du projectile : on considère seulement la deuxième moitié de la trajectoire.

Dans l'expression semi-classique (1.39), la capture de l'électron par l'atome se fait seulement dans les conditions résonnantes, c'est-à-dire à une distance Z , un électron peut être capturé seulement s'il provient des états métalliques d'énergie $E_a(Z)$. On voit que cette expression est presque identique au deuxième terme de l'équation (1.37), mais dans (1.39) la valeur d'équilibre $N(Z, T)$ est remplacée par la fonction de Fermi.

L'approximation semi-classique est valable si la largeur $\Gamma(Z)$ et le facteur de survie $\exp\left(-\frac{1}{v_\perp} \int_Z^\infty \Gamma(Z') dZ'\right)$ ne varient pas dans la région de phase stationnaire, qui a une largeur égale à $\delta z = \sqrt{v_\perp / |dE_a/dZ|}$. Ceci mène aux conditions :

$$\begin{aligned} \Gamma(Z) &<< \sqrt{v_\perp |dE_a(Z)/dZ|} \implies v_\perp >> \Gamma^2(Z) / |dE_a(Z)/dZ| \\ \alpha v_\perp &<< \sqrt{v_\perp |dE_a(Z)/dZ|} \implies v_\perp << (\alpha)^{-2} |dE_a(Z)/dZ| \end{aligned} \quad (1.40)$$

Ici, α est l'inverse de la dimension caractéristique de la variation de la largeur $\Gamma(Z)$. Si on suppose une dépendance exponentielle de la largeur avec la distance Z , α est le facteur exponentiel : $\Gamma(Z) = \Gamma_0 \exp(-\alpha Z)$.

On voit qu'il existe une vitesse minimale pour laquelle l'approximation semi-classique est valable. Ceci peut être compris de la façon suivante. L'approximation semi-classique suggère que la région de transition est localisée, i.e., qu'il existe une relation entre l'énergie E et la distance Z . En mécanique quantique, cette localisation ne peut pas être exacte, à cause des relations d'incertitude. Le particule reste dans la région δZ pendant le temps $\frac{\delta Z}{v_\perp}$. La meilleure localisation possible de l'énergie est donc $\delta E = \left(\frac{\delta Z}{v_\perp}\right)^{-1}$. D'autre part, on peut écrire que autour d'un point stationnaire Z^* , $\delta E = \delta Z dE_a(Z^*)/dZ$. Ceci mène à la relation $\delta E = \sqrt{v_\perp |dE_a(Z)/dZ|}$. Les effets quantiques peuvent être négligés si la largeur du niveau $\Gamma(Z)$ est plus petite que l'incertitude en énergie δE . Cela mène à la première condition dans (1.40).

La cohérence des deux équations (1.40) implique que

$$\alpha \Gamma(Z) / |dE_a(Z)/dZ| << 1 \quad (1.41)$$

La même expression (1.39) a été obtenue par Brako et Newns (1981) avec des suppositions différentes : ils ont montré que, dans la limite des hautes températures, l'équation (1.32) se réduit à (1.39). Dans ce cas, la condition est :

$$\begin{aligned} kT &>> \Gamma(Z) \\ kT &>> \sqrt{v_\perp |dE_a(Z)/dZ|} \end{aligned} \quad (1.42)$$

1.2.5 Effet de la vitesse parallèle

Jusqu'ici, on a supposé que la trajectoire du projectile était normale à la surface. Mais, dans le cas des collisions rasantes, la vitesse parallèle à la surface $v_{\parallel}$, peut être assez grande et doit être prise en compte. En effet, les états métalliques et les états de l'atome sont définis dans des systèmes de référence différents, qui se déplacent l'un par rapport à l'autre. On doit faire la transformation entre les deux systèmes : c'est une transformation de Galilée si les deux repères sont en translation uniforme l'un par rapport à l'autre. D'un point de vue classique, si on considère les électrons comme libres dans le métal, on peut les caractériser avec leur impulsion $\vec{k}$, qui correspond à une vitesse $\vec{v}$. Pour passer du repère du métal au repère atomique, on doit soustraire la vitesse parallèle de collision de la vitesse de l'électron dans le métal. Vu du système de référence de l'atome, les électrons ont la vitesse $\vec{v} - \vec{v}_{\parallel}$.

D'un point de vue quantique, pour passer d'un système de référence dans l'autre, on doit multiplier la fonction d'onde de l'électron par un facteur de translation : $e^{-i\vec{v}_{\parallel}\vec{r}}e^{-i\frac{v_{\parallel}^2}{2}t}$, où $\vec{r}$ dénote les coordonnées de l'électron. Ceci a pour effet de transformer une onde plane en $\vec{v}$ dans le repère du métal en une onde plane en $(\vec{v} - \vec{v}_{\parallel})$ dans le repère de l'atome, c'est à dire le même résultat que le résultat classique.

Ici, on va discuter les effets de la vitesse parallèle, en se basant sur le modèle de la "sphère de Fermi déplacée".

Considérons d'abord la situation statique. Les énergies des électrons du métal se trouvent à l'intérieur de la sphère de Fermi : $E_k = \frac{k^2}{2}$, avec $0 < k < k_F$, et $E_F = \frac{k_F^2}{2}$, où E_F est l'énergie de Fermi du métal. Soit l'énergie de l'état électronique du projectile E_a . Les états du métal dégénérés avec l'état du projectile sont représentés par une sphère $E_a = \frac{k_a^2}{2}$. La probabilité de capture/perte de l'électron par le projectile dépend de l'occupation des états métalliques de la bande de conduction en résonance avec le niveau du projectile. Le nombre d'états métalliques en résonance avec l'état du projectile correspond à la fraction de la sphère de rayon k_a qui se trouve à l'intérieur de la sphère de Fermi. Notez que ici, l'énergie E_a doit être mesurée par rapport au fond de la bande du métal.

Si la vitesse parallèle est non-nulle, le changement de système de référence mène au déplacement de la sphère de Fermi dans l'espace des $\vec{k}$ par la quantité $\vec{v}_{\parallel}$ (on rappelle que les unités atomiques sont utilisées dans la thèse). La situation est illustrée par la figure 1.8. Sur cette figure, on considère la situation où le niveau du projectile est au-dessus du niveau de Fermi. Si la vitesse parallèle est nulle (situation a), il n'y a pas de recouvrement entre la sphère de Fermi

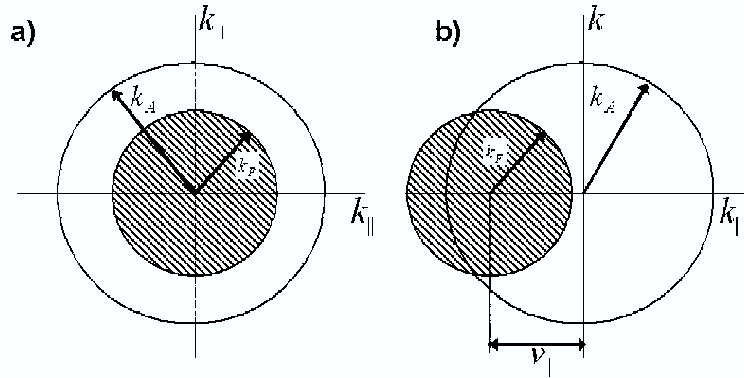


FIG. 1.8 – Représentation schématique de l'effet de la vitesse parallèle. On est dans le repère du projectile. a) $v_{\parallel} = 0$, le niveau du projectile se trouve au-dessus du niveau de Fermi. Il n'y a pas de recouvrement entre la sphère de Fermi et la sphère $E_k = E_a$. b) $v_{\parallel} \neq 0$, la sphère de Fermi est déplacée. Le recouvrement entre la sphère de Fermi et la sphère $E_k = E_a$ est non-nul.

et la sphère $E_k = E_a$. Si la vitesse parallèle est non-nulle (situation b), le recouvrement entre les deux sphères est non-nul, l'état du projectile devient dégénéré avec les états du métal. Notez que, si on augmente encore la vitesse, le recouvrement va re-devenir nul.

Comme on vient de le voir, le déplacement de la sphère de Fermi modifie la distribution des électrons dans les niveaux du métal dans le repère du projectile, ce qui peut changer le caractère du transfert de charge : par exemple, un niveau atomique, qui se trouve en résonance avec les états inoccupés du métal, et donc ne peut pas capturer de l'électron, peut être amené, grâce à la vitesse parallèle, en face des états occupés du métal, et donc pouvoir capturer un électron.

L'effet de la vitesse parallèle ressemble à un effet de haute température : la transition entre les états occupés et vides du métal devient moins brusque. Donc, dans le cas des collisions rasantes, l'équation semi-classique (1.39) est justifiée.

L'importance de cet "effet de la vitesse parallèle" a été démontrée dans plusieurs études expérimentales et théoriques (par exemple, Van Wunnik et al, 1983(b), Wyputta, Zimny, Winter, 1991, Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(b), Zimny, 1993, M. Maazouz et al, 1997(b), Lorente et al, 1999, l'article de revue de Winter, 2002).

1.3 Plusieurs niveaux, plusieurs électrons...

Le formalisme qui a été présenté dans la section précédente a été développé pour le cas d'un seul état atomique, et pour un seul électron. En pratique, assez souvent, plusieurs états atomiques et/ou plusieurs électrons sont impliqués dans le processus de transfert de charge. Dans ce cas, différentes approches sont possibles, selon le type de problème considéré : corrélations entre les électrons avec des spins différents, existence de différents niveaux atomiques, dégénérescence des niveaux atomiques, etc. Dans un certain nombre de cas, ces approches sont basées sur une extension du formalisme Anderson-Newns, pour inclure les interactions et corrélations qui ont été négligées. Dans certains cas, il est possible de traiter le problème avec une approche de l'équation d'état modifiée.

1.3.1 Approche de l'équation d'état

Cette approche n'est valable que lorsque les conditions discutées dans la Section 1.2.4 sont vérifiées et quand la corrélation entre les différents processus peut être exprimée par de simples relations entre les probabilités (si le processus A est possible, le processus B est impossible) : par exemple, si l'atome a capturé un électron avec le spin "up", il ne peut pas perdre un électron de spin "down", etc.

Considérons, par exemple, l'ion H^+ qui capture un électron pour former un état de $H\ 1s$. On a deux niveaux de spin dégénérés, et, à chaque instant, on ne peut peupler qu'un d'entre eux. Les couplages de transfert de charge et les largeurs des niveaux sont les mêmes pour les deux niveaux dégénérés. Dans ce cas, on peut écrire des équations d'état pour les états de spin $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ et l'état de l'ion n_+ :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_\uparrow}{dt} = \Gamma^{capt} n_+ - \Gamma^{perte} n_\uparrow \\ \frac{dn_\downarrow}{dt} = \Gamma^{capt} n_+ - \Gamma^{perte} n_\downarrow \\ \frac{dn_+}{dt} = \Gamma^{perte} n_\uparrow + \Gamma^{perte} n_\downarrow - 2\Gamma^{capt} n_+ \end{array} \right. \quad (1.43)$$

Ici, Γ^{capt} et Γ^{perte} sont les taux de transition pour la capture et la perte de l'électron par un niveau individuel. La population de l'état de l'atome neutre s'écrit $n_0 = n_\uparrow + n_\downarrow$ et :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_0}{dt} = 2\Gamma^{capt} n_+ - \Gamma^{perte} n_0 \\ \frac{dn_+}{dt} = \Gamma^{perte} n_0 - 2\Gamma^{capt} n_+ \end{array} \right. \quad (1.44)$$

On voit ici que l'effet de la corrélation entre les électrons de spins différents se réduit à un facteur statistique. Ce facteur 2 est égal à la relation entre la dégénérescence des états de l'ion et

de l'atome neutre. Les résultats numériques obtenus avec l'équation (1.44) sont très différents des résultats obtenus avec l'approche d'un seul état, comme montré dans le travail de Zimny et al, 1991. Ce travail a montré l'importance des effets de corrélation, qui ne doivent pas être négligés, mais qui peuvent souvent être pris en compte par une simple approche d'équation d'état.

Il existe de nombreux problèmes qui peuvent être traités de façon analogue, par exemple certains systèmes avec plusieurs niveaux. On peut mentionner le cas de la formation de l'état de H^0 fondamental et de l'état de H^* ($n = 2$) excité par la capture d'un électron par H^+ . Ici aussi, la corrélation est simple : si l'état H^0 est peuplé, la population de l'état H^* est impossible, et vice versa. Pour les systèmes où la corrélation entre les différents niveaux est plus compliquée, il faut aller au-delà de l'approche de l'équation d'état.

1.3.2 Terme de corrélation

Pour prendre en compte l'interaction entre deux niveaux atomiques de spins différents, on peut ajouter à l'Hamiltonien (1.23) le "terme de corrélation" :

$$V_{corr} = U n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} \quad (1.45)$$

Ici, $n_{a\uparrow}$ et $n_{a\downarrow}$ sont les opérateurs d'occupation des niveaux atomiques avec un spin donné ("up" ou "down").

L'Hamiltonien avec le terme de corrélation conserve le spin (il n'y pas de termes correspondant au renversement du spin). U est une interaction repulsive entre les électrons qui résident sur l'atome. La limite $U \rightarrow \infty$ permet de traiter les niveaux dégénérés : une interaction repulsive infinie entre les électrons de spin "up" et de spin "down" empêche l'occupation du niveau "up" si le niveau "down" est occupé, et vice versa. Le cas de U fini permet de traiter le cas des niveaux corrélés quand l'occupation d'un niveau n'empêche pas complètement l'occupation de l'autre.

Pour le cas $U \rightarrow \infty$, Langreth et Nordlander, 1991, ont développé une approche basée sur la technique des "slave-bosons" et sur la fonction de Green, qui leur a permis de traiter le cas de plusieurs niveaux et le cas de niveaux dégénérés, pour un seul électron. Cette approche consiste à réécrire l'Hamiltonien Anderson-Newns sous la forme suivante :

$$H(t) = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} n_{\vec{k}\sigma} + \sum_{a\sigma} E_{a\sigma} n_{a\sigma} + \sum_{a\vec{k}\sigma} \left[V_{a\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b^{\dagger} C_{a\sigma} + c.c. \right] \quad (1.46)$$

Ici, σ note le spin. Le couplage de transfert de charge a maintenant la forme : $V_{a\vec{k}\sigma} C_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} b^{\dagger} C_{a\sigma}$. L'opérateur $b^{\dagger}$ est l'opérateur de création d'un boson : quand l'électron est annihilé sur l'atome,

un boson est créé. $n_b = b^\dagger b$ est le nombre des bosons. La règle de conservation du nombre total $n = n_a + n_b = 1$ permet d'imposer le fait que l'atome ne peut capturer qu'un seul électron. Avec cette approche et l'approximation semi-classique, Langreth et Nordlander, 1991 ont dérivé une équation d'état pour le processus de capture décrite dans la Section 1.3.1. Cette équation est, en fait, la même que l'équation (1.44).

Marston et al, 1993, ont développé une approche basée sur une autre extension du formalisme Anderson-Newns, qui permet de traiter le cas de U fini et qui n'est pas limitée au traitement d'un seul électron à la fois. Cette approche est basée sur le développement de la fonction d'onde du système projectile+métal sur une base réduite d'états qui contient un nombre croissant de paires électron-trou.

Les approches basées sur l'Hamiltonien Anderson-Newns modifié tenant compte de plusieurs niveaux et/ou plusieurs électrons, ont permis la prédiction d'effets intéressants, comme par exemple l'effet Kondo sur le TCR (Shao, Nordlander, Langreth, 1996, Merino et Marston, 1998).

1.4 Méthodes de calcul des énergies et des largeurs des niveaux.

Comme on vient de le voir, l'approche de l'équation d'état nécessite la connaissance des énergies E_a et des largeurs Γ des niveaux. Ce sont les caractéristiques statiques des niveaux quasi-stationnaires. Plusieurs méthodes ont été développées pour calculer ces quantités ; on peut les diviser en méthodes perturbatives et non-perturbatives. Dans toutes ces approches, on considère l'interaction de l'électron actif dans le TCR avec le système projectile+métal, décrite par le potentiel V :

$$V = V_{e-met} + V_{e-proj} + \Delta V \quad (1.47)$$

Ici, V_{e-met} décrit l'interaction de l'électron avec le métal, V_{e-proj} décrit l'interaction de l'électron avec le coeur du projectile, et ΔV décrit le changement du potentiel électron-métal due au projectile (très souvent représenté par l'interaction de l'électron avec la charge image du coeur du projectile).

Les premières méthodes ont été les méthodes perturbatives, développées par Gadzuk (1967) et Remy (1970) pour les atomes alcalins en interaction avec un métal. Dans ces approches, comme dans tous les traitements par perturbation, on cherche à diviser l'Hamiltonien total H

de l'interaction de l'électron avec le système projectile+surface, en deux parties : $H = H_0 + V'$, où $H_0 = T + V_0$ est un Hamiltonien non-perturbé et V' est une perturbation. Dans l'approche de Gadzuk, on considère l'interaction electron-atome comme la perturbation : $V_0 = V_{e-met}$, $V' = V_{e-proj}$. On utilise les fonctions non-perturbées du métal et de l'atome ($|\vec{k}\rangle$ et $|a\rangle$) comme une base, ce qui est une approximation, car ces fonctions ne sont pas les fonctions propres du même Hamiltonien et ne sont donc pas orthonormées. Dans l'approximation d'ordre un, le déplacement en énergie du niveau atomique est donné par $\Delta E = \frac{\langle a|V_{e-met}|a\rangle}{\langle a|a\rangle}$, où V_{e-met} est l'interaction électron-métal, la largeur du niveau est donnée par la Règle d'Or de Fermi (1.19), avec $V_{a\vec{k}} = \langle a|V_{e-proj}|\vec{k}\rangle$. Pour le potentiel du métal, Gadzuk a pris un potentiel en marche. L'avantage de cette méthode est que la plus grande partie des calculs peut se faire analytiquement, mais elle souffre des problèmes liés au choix du potentiel du métal, qui néglige les interactions avec la charge image, ce qui peut amener une erreur assez importante. Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(a), ont proposé une approche perturbative qui permet de prendre les interactions de charge image en compte. Pour cela, Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(a) ont défini les fonctions d'onde non-perturbées $|k\rangle$ du métal à l'aide d'un potentiel incorporant l'effet d'image électrique (Jennings et al, 1988). Les états $|k\rangle$ sont alors calculés numériquement. Avec ces modifications, l'approche perturbative donne des résultats en accord avec les résultats des méthodes non-perturbatives, mais elle devient semi-numérique et perd sa simplicité.

Janev et collaborateurs (Janev, 1974) ont considéré le problème d'un électron en interaction avec l'ensemble projectile+surface et, en utilisant des expressions asymptotiques et des approximations semi-classiques, ils ont obtenu des expressions analytiques pour la largeur de niveaux hydrogénoïdes en face d'une surface métallique.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes non-perturbatives numériques de calcul des énergies et des largeurs des niveaux. Ci-dessous on va en présenter quelques unes.

Dans la méthode des coordonnées complexes ("Complex Scaling") (Nordlander et Tully, 1988, 1990), les fonctions d'onde des résonances sont transformées en fonctions d'onde d'état lié par une transformation de coordonnées. On effectue une rotation de l'axe r (distance électron-projectile) d'un angle Θ dans le plan complexe : $r \rightarrow re^{i\Theta}$. Cette opération transforme les ondes sortantes en ondes évanescentes. L'avantage de cette méthode est que les états quasistationnaires qui sont des résonances de diffusion peuvent être obtenus par un calcul identique à celui des états liés, en utilisant seulement des fonctions d'onde de carré sommable. On obtient les énergies complexes $E = E_a - i\frac{\Gamma}{2}$ par diagonalisation de l'Hamiltonien. Cette méthode est limitée à des potentiels qui ont une continuation analytique dans la région du plan complexe d'intérêt.

1.4. MÉTHODES DE CALCUL DES ÉNERGIES ET DES LARGEURS DES NIVEAUX. 29

La méthode des Modes Angulaires Couplés (CAM), introduite par D.Teillet-Billy et J.P. Gauyacq (Teillet-Billy et Gauyacq, 1990, 1992), est une méthode non-perturbative de diffusion, qui traite la diffusion d'un électron par l'ensemble projectile+surface. Dans cette diffusion, les états atomiques apparaissent comme des résonances, situées à énergie négative par rapport au vide, ce qui permet de calculer E_a et Γ . Cette méthode privilégie la symétrie de l'interaction électron-projectile : la fonction d'onde de l'électron diffusé est développée sur une base angulaire d'harmoniques sphériques centrées sur le projectile. La présence du substrat et des interactions électron-substrat de symétrie non sphérique induit des couplages entre les éléments de la base angulaire choisie. On obtient alors un système d'équations couplées, qu'on peut résoudre numériquement. A partir de la solution de ce système, on construit la matrice de diffusion S , qui permet d'obtenir les énergies et les largeurs des résonances.

La méthode de stabilisation, introduite par Hazi et Taylor (Hazi et Taylor, 1970), consiste à développer la fonction d'onde électronique sur une base finie de fonctions de carré sommable supposée complète dans la région où la résonance est localisée et à résoudre le problème aux valeurs propres par diagonalisation. La diagonalisation est répétée plusieurs fois en changeant un paramètre du calcul (taille de la base finie ou taille de la boîte de calcul ou un paramètre des fonctions de base) de sorte que seuls les états quantifiés dans la boîte de calcul sont modifiés par ce changement. Les énergies des résonances sont alors repérées par les valeurs propres stables quand le paramètre de calcul varie. Les largeurs des résonances peuvent être obtenues via la densité d'états (Mandelshtam et al, 1993). La méthode de stabilisation a été appliquée dans des études de transfert de charge résonnant atome-surface avec une base de fonctions centrées sur un centre (Deutscher et al, 1995, 1997), ou sur plusieurs centres (Martin et Politis, 1996).

Ermoshin et Kazansky, 1996, et Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999(a) ont adapté la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes au problème du transfert électronique atome-surface. C'est une méthode dépendant du temps, qui permet d'obtenir les énergies et largeurs des niveaux, dans sa version "statique". Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus avec cette méthode. Elle est décrite en détail dans le chapitre 2.

Une autre approche dépendant du temps a été utilisée dans des études d'interactions atome (ion)-surface métallique (Burgdorfer et al, 1987, Kurpick et al, 1997, Bahrim, Thumm, 2002). Cette approche utilise un développement de type "close coupling" sur une base et fait usage du formalisme de la self-énergie pour extraire les paramètres de la résonance. La fonction d'onde électronique a été dans ce cas développée sur une base "à deux centres" composée des fonctions propres de l'atome/ion et du métal.

On doit souligner que toutes les méthodes non-perturbatives qui viennent d'être décrites donnent les mêmes résultats pour les positions et les largeurs des niveaux quand elles sont appliquées au même problème, et quand elles utilisent les mêmes potentiels d'interaction électron-atome et électron-surface (voir, par exemple, la comparaison des résultats des méthodes CAM, de coordonnées complexes et de propagation de paquets d'ondes pour le cas l'interaction de H^- avec une surface de Al, dans Ermoshin et Kazansky, 1996).

Les énergies et les largeurs obtenues avec les méthodes que l'on vient de décrire peuvent ensuite être utilisées directement dans l'approche de l'équation d'état pour décrire la dynamique de la collision et obtenir les probabilités de transfert de charge. Sinon, on peut utiliser ces méthodes pour obtenir les quantités nécessaires pour pouvoir utiliser l'Hamiltonien Anderson-Newns, notamment les couplages $V_{a\vec{k}}$. Dans les méthodes qu'on vient de décrire, cela présente des difficultés, car on doit inverser l'équation (1.19) pour pouvoir extraire les couplages $V_{a\vec{k}}$ à partir de Γ , ce qui ne peut pas être fait sans la connaissance *a priori* de la dépendance de $V_{a\vec{k}}$ sur $\vec{k}$. Dans certains calculs il a été supposé que $V_{a\vec{k}}$ ne dépend pas de $\vec{k}$, ce qui présente une approximation très forte. On va voir dans la suite que $V_{a\vec{k}}$ dépendent fortement de $\vec{k}$. Par contre, les méthodes dépendant du temps (propagation de paquets d'ondes, "close-coupling"), contiennent en elles-mêmes la description de la dynamique et peuvent donc être utilisées directement pour traiter la dynamique de collision.

1.5 Un seul état en face d'un métal à électrons libres : H^- /Al.

On vient de décrire les méthodes de calcul des énergies et des largeurs de niveaux dans le processus de TCR atome-surface, et les méthodes de description de la dynamique de ce processus. Ces méthodes ont permis de traiter un nombre très grand de problèmes de TCR, ce qui nous amène à dire que le processus de transfert de charge résonnant atome(ion)-surface métallique peut être considéré comme un processus bien compris, dans le cas des surfaces propres, parfaitement plates, et sans structure cristallographique, et quand le transfert de charge implique un seul état du projectile, ou un nombre restreint d'états du projectile, entre lesquels la corrélation peut être exprimée par des relations simples. Dans ce cas, les approches théoriques non-perturbatives et sans paramètres ajustés qui viennent d'être décrites plus haut, associées avec l'équation d'état, ont été capables de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux. Comme exemples, on peut mentionner les processus de formation des ions négatifs ou de neutralisation des ions alcalins : Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(a,b), 1996, Maazouz et

al, 1997(b), Auth et al, 1998. Dans la partie théorique de ces travaux, la méthode CAM a été utilisée pour obtenir les énergies et les largeurs des niveaux, et l'équation d'état a été utilisée pour décrire la dynamique du transfert de charge. Pour illustrer les caractéristiques du TCR sur une surface de métal propre et sans structure cristallographique, on va présenter le cas du transfert de charge résonnant entre l'ion H^- et une surface d'Al, qui est le prototype du métal à électrons libres.

1.5.1 Position et largeur du niveau

La figure 1.9 montre la position (A) et la largeur (B) du niveau de H^- en face de la surface d'Al, en fonction de la distance projectile-surface Z , obtenues par la méthode de propagations de paquet d'ondes. Ces résultats sont identiques aux résultats obtenus par Teillet-Billy et Gauyacq, 1992, avec la méthode CAM. L'ion H^- est décrit en couche ouverte : $1s1s'$ (Gauyacq, Borisov, Winter, 2000). L'électron interne ($1s$) de H^- est très proche de l'orbitale atomique de l'hydrogène, et $1s'$ est une orbitale externe diffuse, faiblement liée. L'électron externe est l'électron actif dans le TCR.

On voit sur la figure 1.9 (A) que pour de grandes distances projectile-surface, la position E du niveau de H^- suit approximativement la variation due à l'interaction de charge image, évaluée au centre de l'ion, ce qui correspond à l'estimation par la théorie des perturbations au premier ordre :

$$E(Z) = E(\infty) - \frac{1}{4Z} \quad (1.48)$$

Ici, $E(\infty) = -0.75\text{eV}$ est le niveau d'affinité de H. Pour des petits Z , les valeurs de E sont légèrement en dessous de l'estimation électrostatique.

La figure 1.9 (B) montre la largeur du niveau de H^- en fonction de la distance atome-surface. On voit que la largeur du niveau augmente exponentiellement quand la distance projectile-surface diminue.

Il est facile de comprendre la dépendance exponentielle de la largeur sur la distance projectile-surface dans le cadre de la théorie des perturbations. En effet, Γ contient les éléments de matrice $V_{a\vec{k}} = \langle a|V|\vec{k}\rangle$ (formule (1.19)). Les fonctions $|\vec{k}\rangle$ et $|a\rangle$ sont les fonctions non-perturbées du métal, et de l'atome. Les éléments de matrice $V_{a\vec{k}}$ contiennent le recouvrement des fonctions métalliques et atomiques, qui présente *a priori* un comportement exponentiel.

Notez aussi que, près de la surface, la largeur du niveau de H^- devient très grande, de l'ordre de 1 eV.

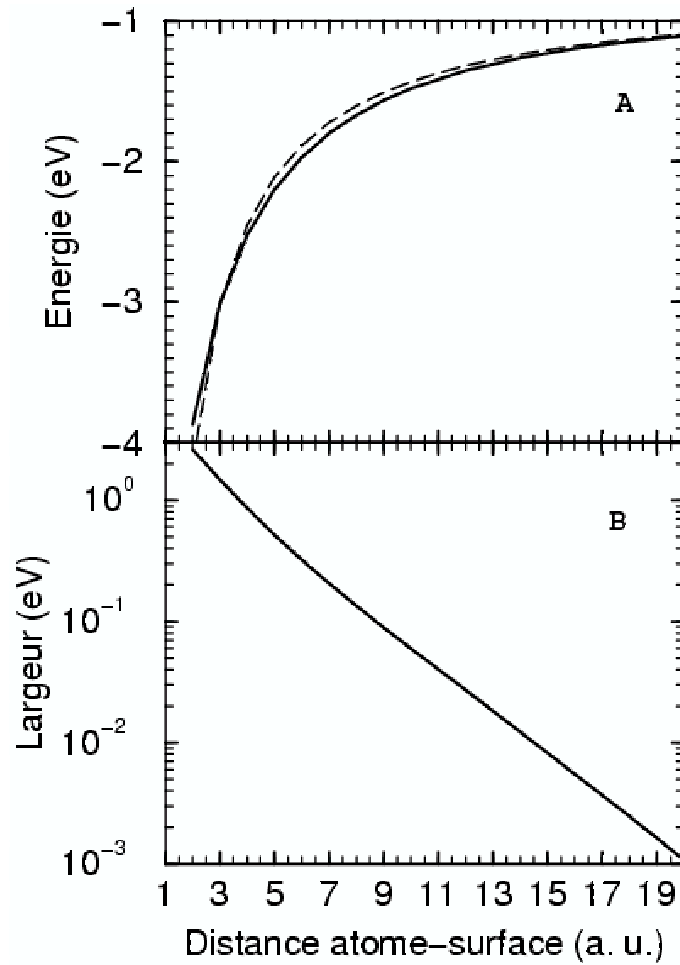


FIG. 1.9 – Position énergétique (A) et largeur (B) du niveau de H^- sur Al, en fonction de la distance projectile-surface Z , obtenue par la méthode de propagation de paquets d'ondes : ligne continue. L'estimation électrostatique de la position du niveau $E_a = E(\infty) - \frac{1}{4Z}$: tirets.

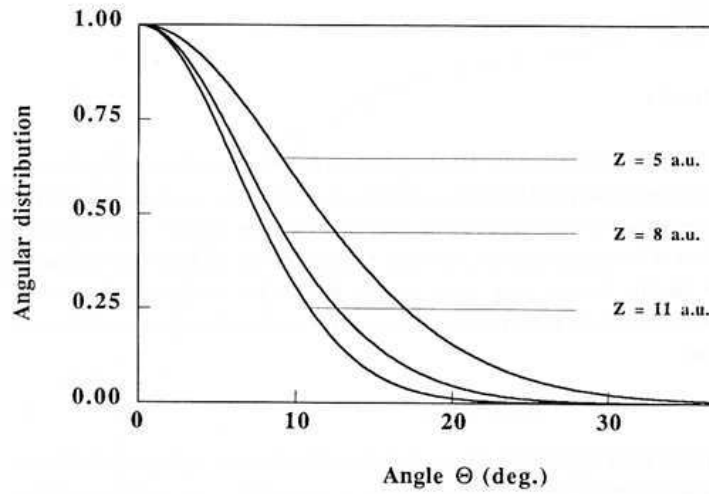


FIG. 1.10 – Distribution angulaire des électrons, émis dans le métal, pour le système H^-/Al , obtenue par Borisov, Teillet-Billy et Gauyacq, 1992, avec la méthode CAM.

1.5.2 Distribution angulaire des électrons transférés dans le métal

Revenons maintenant à la discussion de la dépendance sur $\vec{k}$ des couplages $V_{a\vec{k}}$. Borisov, Teillet-Billy et Gauyacq, 1992 ont montré que les transitions électroniques entre le projectile et le métal sont favorisées le long de la normale à la surface, qui passe par le centre du projectile, i.e. que le niveau atomique du projectile est de préférence couplé avec les états métalliques associés à un vecteur $\vec{k}$ le long de la normale à la surface.

La figure 1.10 montre la distribution angulaire des électrons transférés dans le métal, dans le cas de l'interaction entre l'ion H^- et la surface d'Al, pour une distance projectile-surface fixe, obtenue avec la méthode CAM. L'angle Θ est mesuré à partir de la normale à la surface, qui pointe vers le métal. On voit que la distribution angulaire a un maximum très marqué à $\Theta = 0$, i.e. les électrons sont éjectés préférentiellement dans le continuum le long de la normale à la surface. Le maximum devient de plus en plus prononcé quand la distance projectile-surface augmente.

Pour illustrer l'origine de cet effet, on montre sur la figure 1.11 les lignes équipotentielles du potentiel vu par l'électron, pour deux distances projectile surface : $Z = 7 u.a.$ et $Z = 10 u.a.$ La ligne équipotentielle associée à l'énergie du niveau du projectile est montrée en tirets. A $10 u.a.$ cette ligne équipotentielle est fermée autour de l'atome, et l'électron se trouve derrière la barrière du potentiel. Il peut partir dans le métal seulement en traversant la barrière par effet

tunnel. La largeur de cette barrière est plus petite dans la direction normale à la surface, ce qui favorise cette direction de transfert de charge. Quand la distance projectile-surface augmente, la largeur de la barrière augmente et discrimine de plus en plus les différentes directions, rendant la distribution angulaire de plus en plus étroite. A petite distance projectile-surface ($Z = 7 \text{ u.a.}$), la ligne en tirets est ouverte, ce qui signifie que l'électron peut s'échapper dans le métal par une transition au-dessus de la barrière. L'électron se trouve dans une boîte de potentiel avec une ouverture en direction du métal. Quand la distance projectile-surface diminue, la taille de l'ouverture augmente, menant à l'élargissement de la distribution angulaire.

1.5.3 Accord entre la théorie et l'expérience

Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992, ont étudié la formation de H^- pendant la collision rasante de H avec la surface de Al(111). Les résultats théoriques ont été obtenus avec la méthode CAM, la dynamique de collision a été décrite avec l'équation d'état.

La figure 1.12 montre la comparaison des résultats théoriques de Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(b) et des résultats expérimentaux de Wyputta, Zimny, Winter, 1991. La probabilité P^- de formation de l'ion négatif H^- est représentée en fonction de la vitesse parallèle, pour trois valeurs de la vitesse perpendiculaire : $v_{\perp} = 0.01 \text{ u.a.}$; $v_{\perp} = 0.015 \text{ u.a.}$; $v_{\perp} = 0.02 \text{ u.a.}$ On voit que l'accord entre la théorie et l'expérience est satisfaisant, pour une gamme assez large de vitesses parallèles et perpendiculaires. La théorie reproduit bien toutes les tendances observées expérimentalement. La différence entre la théorie et l'expérience pour une basse vitesse a été attribué à par l'effet de la trajectoire : dans le calcul de Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992(b) une trajectoire unique pour les ions négatifs et pour les atomes neutres a été considérée, or, cette approximation n'est pas valable pour les énergies de collision basses. Une autre raison possible pour la différence entre la théorie et l'expérience est liée à l'existence de marches sur la surface (Makhmetov et al, 1996).

1.6 Un état atomique en face du continuum métallique : résumé.

On vient de considérer la théorie du transfert de charge résonnant, dans le cas d'un seul état atomique interagissant avec le continuum des états métalliques. Suite à l'interaction avec le continuum, un niveau discret devient un niveau quasi-stationnaire, avec un temps de vie fini.

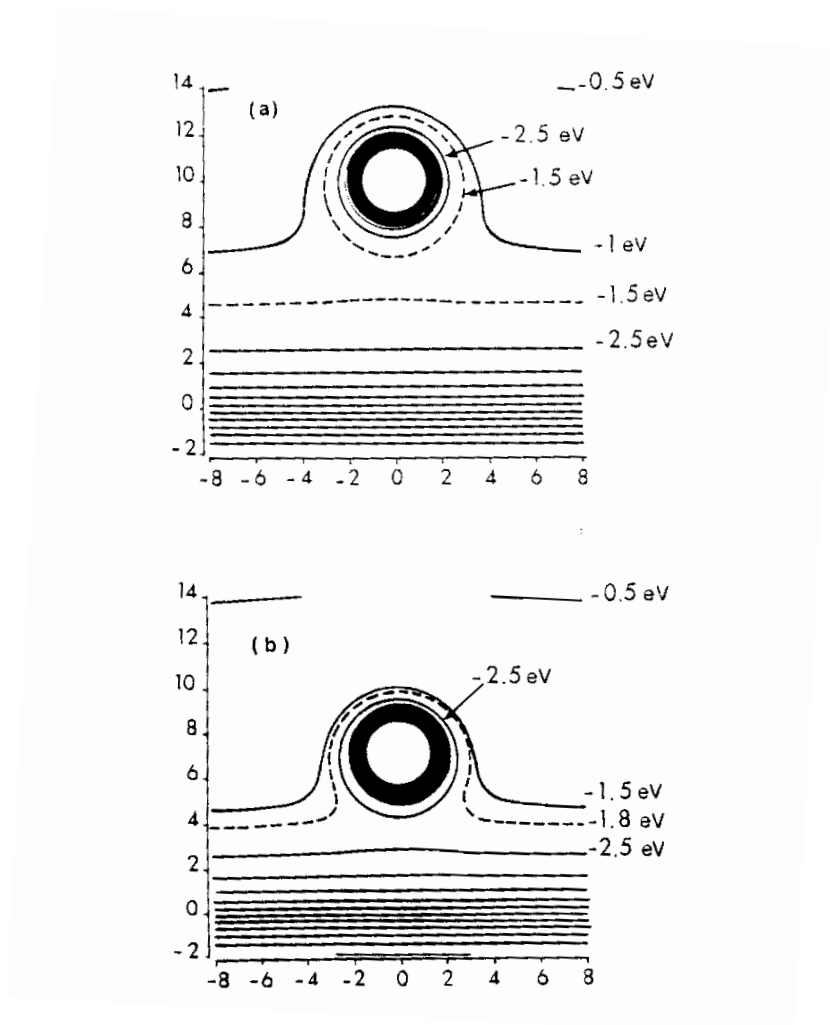


FIG. 1.11 – Lignes équipotentiellles pour le potentiel senti par l'électron impliqué dans le TCR, pour les distances projectile-surface $Z=10$ u.a. et $Z=7$ u.a. La ligne en tirets montre le niveau de la résonance.

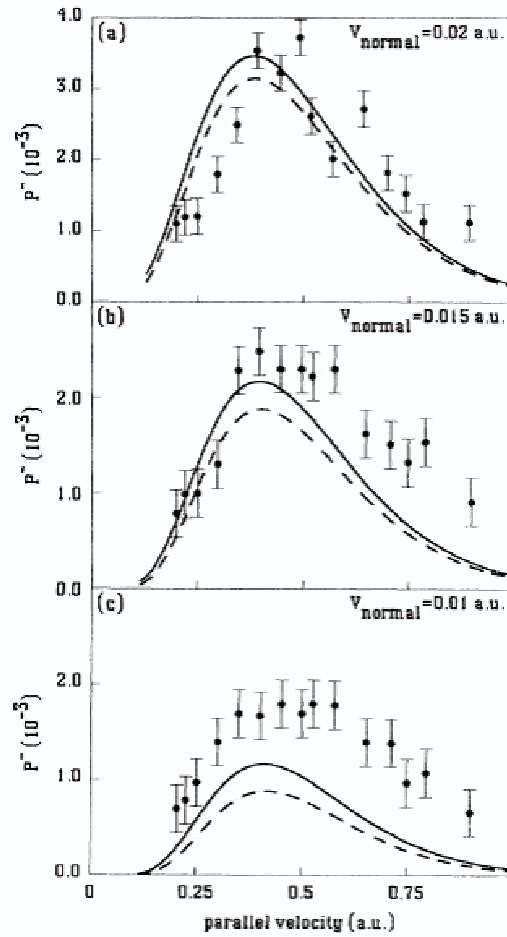


FIG. 1.12 – Comparaison des résultats théoriques de Borisov, Teillet-Billy, Gauyacq, 1992 et des résultats expérimentaux de Wyputta, Zimny, Winter, 1991. La probabilité P^- de formation de l'ion négatif H^- en fonction de la vitesse parallèle, pour trois valeurs de la vitesse perpendiculaire : $v_{\perp} = 0.01 \text{ u.a.}$; $v_{\perp} = 0.015 \text{ u.a.}$; $v_{\perp} = 0.02 \text{ u.a.}$ Ligne continue et tirets : P^- théorique, calculé avec deux types de trajectoires. Points avec la barre d'erreur : résultats expérimentaux.

Le niveau quasi-stationnaire est caractérisé par sa position énergétique E et sa largeur Γ .

La dynamique du transfert de charge est souvent décrite avec le formalisme basé sur l'Hamiltonien Anderson-Newns. On a vu que dans de nombreux cas, ce formalisme peut être remplacé par l'approche de l'équation d'état.

L'approche de l'équation d'état nécessite la connaissance *a priori* des énergies et des largeurs des niveaux. Aujourd'hui, plusieurs méthodes non-perturbatives et sans paramètres ajustés sont disponibles pour calculer ces quantités. Ces approches, associées à l'équation d'état, permettent d'obtenir un accord quantitatif entre la théorie et l'expérience. Cela permet de considérer le processus de transfert de charge résonnant, dans le cas d'un seul état atomique en face d'une surface métallique plate et propre, sans structure cristallographique, comme un processus bien compris.

Néanmoins, il existe plusieurs problèmes liés au TCR non résolus par la théorie. Dans la suite de ce chapitre, on va considérer quelques exemples de ces problèmes.

1.7 Problèmes non résolus

Une large gamme de problèmes non résolus liés au TCR concerne les surfaces réelles. En effet, tout ce qui a été présenté jusqu'ici au sujet du transfert de charge atome-surface, concerne les surfaces parfaites : propres, plates, sans structure cristallographique, et qui peuvent être décrites par le modèle à électrons libres. Les surfaces réelles sont bien différentes du cas idéal : elle peuvent être partiellement couvertes par des adsorbats, elles peuvent avoir des défauts divers (adatomes, lacunes, marches, etc.). En plus, la structure électronique des surfaces métalliques peut être très différente du modèle à électrons libres. Tous ces facteurs peuvent avoir un grand effet sur le TCR projectile-surface.

Une autre classe de problèmes non résolus qu'on va considérer ici concerne l'interaction dynamique de plusieurs niveaux atomiques avec le métal. Pendant la collision, l'interaction entre ces niveaux et le continuum métallique peut mener à des transitions non-adiabatiques, qui ne peuvent pas être décrites par l'approche de l'équation d'état. Comme on le verra, cette situation concerne différents systèmes : les niveaux en question peuvent être localisés soit sur le projectile, soit sur le projectile et un adsorbat. On va montrer que des transitions entre les différents niveaux peuvent modifier considérablement le processus de TCR projectile-surface.

Dans la suite, on va discuter en détail quelques uns de ces problèmes.

1.7.1 Effets de la structure de bande du métal sur le TCR atome-surface

La plupart des études théoriques antérieures sur le TCR entre des atomes et des surfaces métalliques ont été basées sur une description à électrons libres du métal. Ce modèle décrit un gaz d'électrons indépendants dans une boîte du potentiel. Plusieurs de ces études ont été très efficaces, et reproduisaient les résultats expérimentaux de manière très satisfaisante.

Néanmoins, la situation est différente dans le cas de métaux autres que les métaux pouvant être considérés comme à électrons libres. On peut s'attendre à ce que le transfert de charge résonnant soit influencé par la structure de bande (3-dimensionnelle) de la cible métallique. L'influence de la structure de bande du métal sur les caractéristiques des états résonnants a été montrée dans plusieurs travaux : Band et Efrima, 1983, Passegi, Goldberg et Ferron, 1987, Rous, 1999 et 2001, Borisov, Kazansky et Gauyacq, 1999(b), Gauyacq et al, 2000.

Par exemple, les surfaces (111) des métaux nobles ont une bande interdite projetée dans la direction normale à la surface. Dans le cas de Cu(111), la bande interdite projetée s'étend de -5.83 eV à -0.69 eV par rapport au vide. Dans cet intervalle d'énergies, les électrons ne peuvent pas pénétrer dans le métal le long de la normale à la surface. Or, le TCR est favorisé le long de la normale à la surface dans le cas d'un métal à électrons libres. Donc, on peut s'attendre à un grand effet de la bande interdite projetée sur le TCR, et, plus précisément à une diminution des couplages de TCR.

Structure électronique de Cu(111)

La figure 1.13 montre la structure électronique qui correspond à la description de Cu(111) par le potentiel modèle de Chulkov, Silkin et Echenique, 1999. Ce potentiel décrit l'interaction d'un électron avec la surface métallique le long d'un axe normal à la surface. Ce modèle décrit bien la bande interdite projetée dans la direction normale à la surface, et considère comme libre le mouvement des électrons parallèle à la surface. La figure 1.13 montre les niveaux électroniques en fonction de $k_{\parallel}$, l'impulsion de l'électron parallèle à la surface. Le mouvement électronique dans la direction parallèle à la surface est libre, ce qui mène à la dispersion parabolique $\frac{k_{\parallel}^2}{2}$ qu'on voit sur la figure 1.13. La courbe "SS" correspond au continuum bi-dimensionnel de l'état de surface, et "IS" – au continuum 2D du premier état image.

Les états image et l'état de surface présentent des continua 2D d'états : les électrons qui peuplent ces états sont localisés dans la direction normale à la surface, mais se déplacent librement dans la direction parallèle à la surface. (Desjonquères, Spanjaard, 1996). L'existence de

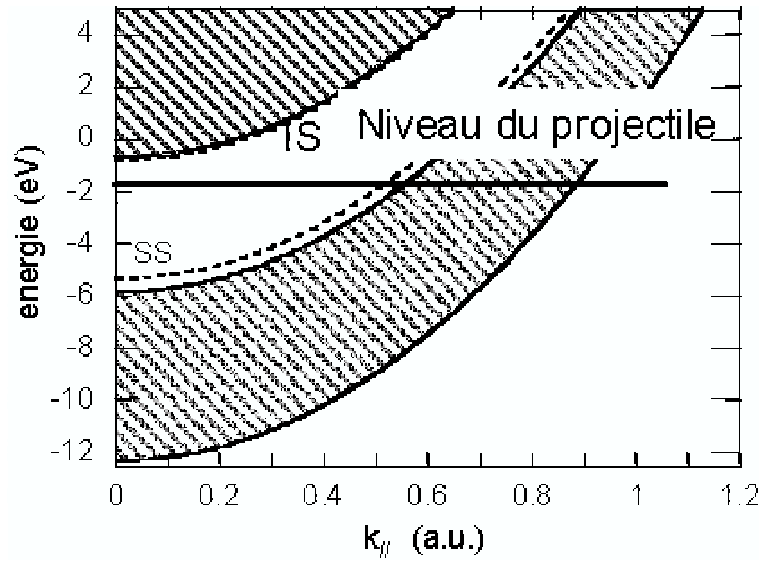


FIG. 1.13 – La structure électronique de Cu(111). IS (tirets) : état image. SS (tirets) : état de surface. Zone hachurée : niveaux du métal.

ces états est liée à la bande interdite projetée.

L'état de surface est une solution de l'équation de Schrödinger liée à la présence de l'interface vide/métal. L'état de surface de Cu(111) a l'énergie $E_{SS} = -5.33 \text{ eV}$. Cet état est localisé dans la région de la surface, il décroît exponentiellement dans le vide et dans le métal. La figure 1.14 montre le module au carré de la fonction d'onde de l'état de surface de Cu(111).

Les états image sont générés par le puits de potentiel formé par le potentiel attractif d'interaction de l'électron avec son image : $-\frac{1}{4z}$ et par la reflectivité de la surface, à cause de la bande interdite projetée. Ce puits de potentiel génère des états image localisés dans la région du vide. Ces états forment une série de Rydberg, leur énergie est donnée approximativement par $E_n \cong \frac{-0.85 \text{ eV}}{(n+a)^2}$. Le défaut quantique a dépend de la surface considérée. La figure 1.14 montre le module au carré de la fonction d'onde du premier état image de Cu(111). On voit que cet état est localisé dans la région du vide près de la surface, et qu'il décroît exponentiellement dans le vide et dans le métal. Le premier état image de Cu(111) a l'énergie $E_{IS} = -0.82 \text{ eV}$.

Etudes du TCR $\text{H}^-/\text{Cu}(111)$

Considérons la figure 1.13. La ligne horizontale représente la position d'un niveau énergétique du projectile, pour une distance projectile-surface fixe. Le niveau du projectile se trouve

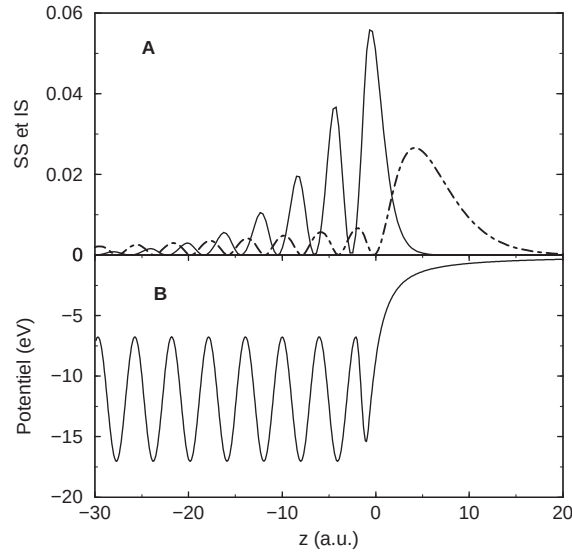


FIG. 1.14 – A : Module au carré des fonctions d’onde de l’état de surface (ligne continue) et de l’état image (points et tirets) de Cu(111) en fonction de la coordonnée z normale à la surface. B : Le potentiel de Cu(111) (Chulkov, Silkin et Echenique, 1999), en fonction de la coordonnée z normale à la surface.

à l’intérieur de la bande interdite projetée de Cu(111). Cette position du niveau du projectile peut correspondre, par exemple, au niveau de H^- à $Z \approx 5 \text{ u.a.}$ en face de Cu(111). Le niveau de H^- est donc localisé à l’intérieur de la bande interdite projetée de Cu(111). On voit que l’état du projectile est dégénéré seulement avec les états de la bande de valence avec $k_{\parallel}$ plus grand qu’une certaine valeur de seuil, et avec l’état de surface pour un $k_{\parallel}$ fixe. Cela signifie que le transfert de charge vers le métal est bloqué le long de la normale à la surface, la direction qui est privilégiée dans le cas d’un métal à électrons libres. Le transfert électronique vers le métal est possible dans des directions Θ (l’angle mesuré à partir de la normale avec la surface) plus grand qu’un certain Θ_{min} . Comme le transfert vers les états du continuum 3D de la bande de conduction les plus actifs dans le TCR n’est pas possible, on s’attend à ce que la vitesse du TCR (la largeur du niveau de projectile) soit changée considérablement. On s’attend également à ce que le continuum 2D de l’état de surface joue un rôle dans le TCR.

Ces conclusions qualitatives sont confirmées par des résultats d’études théoriques (Borisov, Kazansky et Gauyacq, 1999(a,b), Gauyacq et al, 2000) et expérimentales (Hecht et al, 2000, Bauer, Pawlik, Aeschlimann, 1997 et 1999, Ogawa, Nagano et Petek, 1999), qui montrent que en général la largeur du niveau atomique est beaucoup plus petite dans le cas d’une surface avec

une bande interdite projetée, que dans le cas d'un métal à électrons libres.

Borisov, Kazansky et Gauiyacq, 1999(a) ont étudié d'un point de vue théorique les effets de la bande interdite projetée dans le cas de la collision de l'ion H^- avec la surface de Cu(111), en utilisant deux descriptions pour Cu(111) : un modèle à électrons libres et le modèle de Chulkov, Silkin et Echenique, 1999. Dans le cas de Cu(111) décrit par le modèle de Chulkov, Silkin et Echenique, 1999, deux états quasi-stationnaires ont été trouvés dans le système $H^-/\text{Cu}(111)$. La première résonance correspond à l'état du projectile. La deuxième résonance est localisée près du fond de la bande de l'état de surface.

La deuxième résonance apparaît suite à l'interaction entre l'état du projectile et le continuum 2D de l'état de surface.

L'existence de cet état supplémentaire peut être montrée à partir du formalisme de Fano, 1961, dans le cas de l'interaction entre un état discret et un continuum 2D, qui est, en fait, notre cas. Ce formalisme ressemble beaucoup au formalisme Anderson-Newns. Soit un état discret d'énergie E_0 interagissant avec le continuum bi-dimensionnel, paramétrisé avec l'énergie ε . L'énergie E de l'état quasistationnaire est donnée par la solution de l'équation (voir les formules (1.18), (1.15)) :

$$E = E_0 + \wp \int_0^\infty d\varepsilon \frac{|V_{0\varepsilon}|^2}{E - \varepsilon} \quad (1.49)$$

Ici, $\wp$ est la partie principale de l'intégrale, $V_{0\varepsilon}$ est l'élément de matrice de l'interaction entre l'état discret du projectile et les états du continuum. A deux dimensions, la loi de seuil est telle que $|V_{0\varepsilon}|^2 \rightarrow \text{const}$ quand $\varepsilon \rightarrow 0^+$. En conséquence, la fonction

$$\Lambda(E) = \wp \int_0^\infty d\varepsilon \frac{|V_{0\varepsilon}|^2}{E - \varepsilon} \quad (1.50)$$

a une divergence logarithmique quand $E \rightarrow 0$. Donc, il existe toujours une solution de l'équation (1.49) avec E négatif, i.e. il existe un état lié dans ce système.

L'existence d'un état localisé près du fond de la bande de l'état de surface peut être montré également à partir d'une considération plus générale. Simon, 1975, a montré qu'un potentiel attractif bi-dimensionnel génère toujours un état lié, même si ce potentiel est très faible. Dans le cas de $H^-/\text{Cu}(111)$, le continuum 2D de l'état de surface est perturbé par le potentiel du projectile qui est attractif, ce qui amène l'existence d'un état lié. Cet état peut, néanmoins, se détruire vers le continuum 3D de la bande de conduction. Donc, dans ce cas, cet état lié supplémentaire à 2D est en fait une résonance à 3D.

La figure 1.15 montre l'énergie et la largeur du niveau de H^- , en fonction de la distance projectile-surface, dans le cas d'une surface à électrons libres (tirets), et du Cu(111) modèle

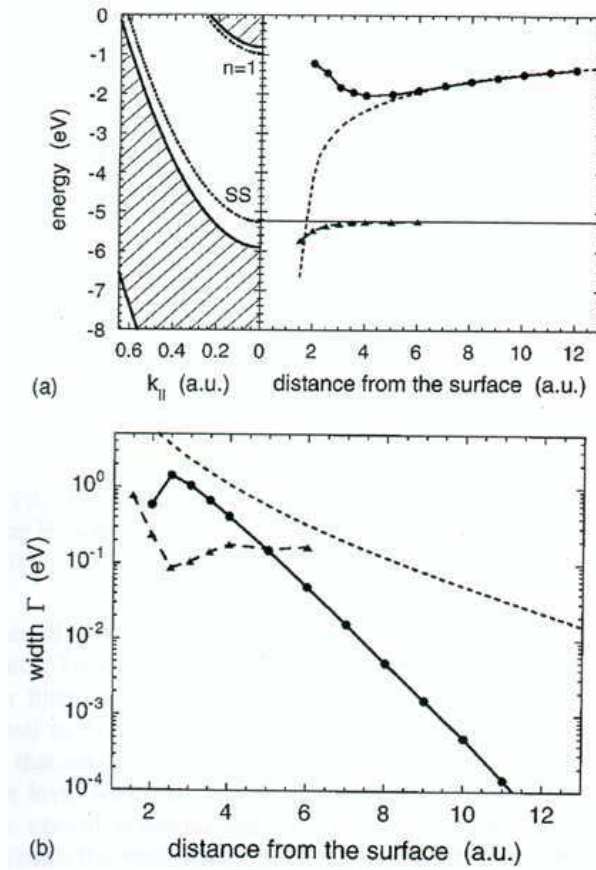


FIG. 1.15 – H^- en face de Cu(111), les résultats de Borisov, Kazansky et Gauyacq, 1999. Position énergétique et largeur du niveau de projectile sont présentées en fonction de la distance projectile-surface. Tirets : résultats avec métal à électrons libres. Cercles : résultats avec le modèle de Cu(111) de Chulkov, Silkin et Echenique, 1999. Triangles : l'état localisé près du fond de la bande de l'état de surface (voir texte).

(ligne continue avec cercles). Les triangles représentent l'énergie et la largeur de la deuxième résonance.

On voit que la position et la largeur du niveau de H^- sont très affectées par la présence de la bande interdite projetée de Cu(111). Aux grandes distances projectile-surface, les énergies du niveau de H^- obtenues pour le métal à électrons libres et celles obtenues pour Cu(111) avec la bande interdite sont pratiquement les mêmes. Mais à petites distances projectile-surface, la situation est différente. Dans le cas de Cu(111), un croisement évité apparaît entre le niveau de H^- et la résonance générée par l'état de surface. On voit aussi que la largeur du niveau de H^- sur Cu(111) est diminuée par plusieurs ordres de grandeur, par rapport à H^-/Al , pour les grandes et moyennes distances projectile-surface : la bande interdite projetée découple les niveaux du métal et le niveau du projectile.

Borisov, Kazansky et Gauiyacq ont étudié également la dynamique du TCR durant une collision H^- -Cu(111) : ils ont trouvé que l'effet de la bande interdite projetée dépend du temps d'interaction. Pour de grandes vitesses de collision (le projectile se déplace le long de la normale à la surface), l'effet disparaît et le comportement du système ressemble à celui trouvé dans le cas d'un métal à électrons libres.

Un travail expérimental et théorique de Hecht et al, 2000, a confirmé le rôle de la bande interdite projetée, et de l'état de surface dans le TCR. Dans ce travail, la capture d'électrons par des projectiles Li^+ et H pendant des collisions rasantes avec des surfaces de Cu(111) et Cu(110) a été étudiée. La surface Cu(110) n'a pas de bande interdite projetée. Les résultats expérimentaux pour cette surface peuvent être reproduits avec un modèle de métal à électrons libres. Pour le cas de Cu(111), le modèle à électrons libres ne reproduit pas les résultats expérimentaux. Il a été montré que dans ce cas, le transfert de charge du métal vers le projectile se fait de manière prédominante via l'état de surface. Les études théoriques basées sur le modèle de Cu(111), ont été capables de reproduire qualitativement les résultats expérimentaux.

Effet de la bande interdite projetée et l'adsorption des alcalins

Près de la surface métallique (i.e. aux distances d'adsorption des alcalins), les orbitales s et p_z de l'alcalin sont mélangées par la surface métallique, formant un état hybride dont l'énergie se trouve au-dessus du niveau de Fermi du métal. Cet état devient donc une résonance, avec une durée de vie finie (Lang, Williams, 1978). Récemment, des expériences de photoémission à deux photons résolue en temps (TR-2PPE) ont observé un état électronique excité avec un temps de vie extrêmement long (quelques dizaines de femtosecondes) pour Cs et autres alcalins

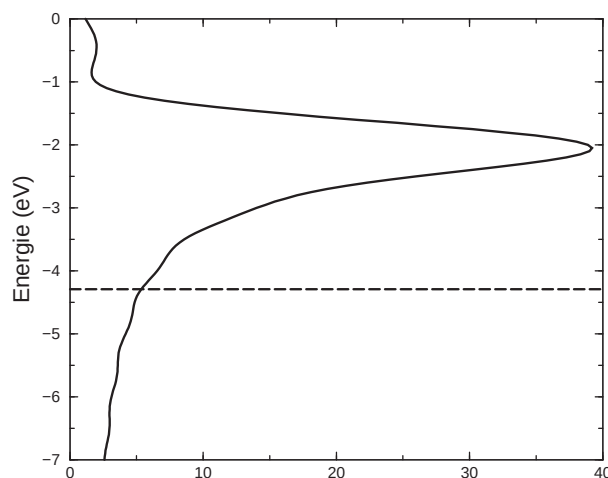


FIG. 1.16 – Densité d'états projetée d'une résonance localisée sur l'adsorbat pour le système Cs/Al, obtenue avec la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes. La ligne de tirets horizontale montre la position du niveau de Fermi de Al. La distance d'adsorption est $Z_{ads}=3$ u.a.

adsorbés sur Cu(111) et Cu(100) (Bauer, Pawlik, Aeschlimann, 1997 et 1999 ; Ogawa, Nagano, Petek, 1999). Ces résultats étaient inattendus : dans le cas d'un adsorbat alcalin sur un substrat métallique, la destruction d'un état excité par transfert de charge entre adsorbat et substrat était supposée être très rapide. En effet, les études théoriques d'adsorbats alcalins sur des métaux à électrons libres donnent des temps de vie de l'ordre de $\tau \sim 0.7$ fs, (largeur $\Gamma \sim 1$ eV) (Lang et Williams, 1978, Nordlander et Tully, 1990, Borisov et al, 1996(a)). Par exemple, la figure 1.16 montre la densité des états projetée pour Cs/Al, obtenue avec la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, pour la distance d'adsorption $Z_{ads}=3$ u.a. : on voit que la largeur du pic associé à la résonance est de l'ordre de 1 eV. On voit aussi que le pic de la densité d'états projetée est situé au-dessus du niveau de Fermi du métal, et donc ce niveau va se détruire en transférant l'électron dans le métal.

Les temps de vie très longs des états des adsorbats sur Cu(111) sont expliqués par la stabilisation des états par la bande interdite projetée de Cu(111) (Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999(b), Gauyacq et al, 2000). Pour la distance d'adsorption $Z \sim 3.5$ u.a., le niveau de Cs se trouve dans la bande interdite projetée, et le TCR le long de la normale à la surface est bloqué. De plus, l'état de l'adsorbat est polarisé vers le vide à cause de son interaction avec la surface qui mélange différentes orbitales de Cs. Cela i) réduit le recouvrement avec la surface et donc les couplages TCR ii) change la dépendance des taux de transition avec $k_{\parallel}$. Le deuxième effet est extrêmement important : il résulte dans le blocage quasi-total du TCR dans l'état de surface

dans le cas Cs/Cu(111).

La figure 1.17 montre le logarithme du module des fonctions d'onde électroniques des états transitoires localisés sur l'adsorbat pour les systèmes Cs/Al et Cs/Cu(111). Les images sont présentées en coordonnées cylindriques (ρ, z) : l'axe z est normal à la surface et passe par le centre de l'adsorbat, l'origine correspond au centre de l'adsorbat. ρ est une coordonnée parallèle à la surface. Le côté du métal correspond à $z < 0$, et le côté du vide correspond à $z > 0$. Dans le cas de Cs/Al, on voit le nuage électronique concentré près de l'adsorbat, et polarisé vers le vide. Le flux électronique vers le métal est concentré autour de la normale à la surface. Comme on a déjà mentionné, cette direction de TCR est privilégiée dans le cas d'un métal à électrons libres. Le cas de Cs/Cu(111) est très différent de Cs/Al. On voit que la population de l'état transitoire est localisée sur l'adsorbat, mais on voit aussi des oscillations de la fonction d'onde dans le métal, qui correspondent à la périodicité du potentiel dans la direction normale à la surface. La fonction d'onde est évanescence le long de la normale à la surface : c'est une conséquence de la bande interdite projetée, qui empêche l'électron de se propager dans le métal dans cette direction. A un angle fini de la surface, on voit le flux électronique qui part dans le métal avec $k_{\parallel} \neq 0$. Le flux parallèle à la surface correspond à la population de l'état de surface. Dans le cas de Cs/Cu(111), il est assez faible.

L'effet de la bande interdite projetée mène à un temps de vie très long de l'état de l'adsorbat, si seul le processus de TCR est pris en compte : Gauiyacq et al, 2000, ont obtenu pour la largeur du niveau de Cs sur Cu(111) la valeur $\Gamma \sim 7 \text{ meV}$, ce qui correspond au temps de vie $\tau \sim 90 \text{ fs}$. Donc, dans le cas de Cs/Cu(111), les transitions mono-électroniques sont très fortement réduites et ne peuvent plus être considérées comme dominantes parmi tous les processus possibles. Les processus multi-électroniques (diffusion de l'électron impliqué dans le TCR sur les électrons dans le métal) doivent être pris en compte. La contribution à la largeur du niveau de Cs due à la diffusion inélastique électron-électron a été calculée dans le travail de Borisov et al, 2001 : $\Gamma_{e-e} = 16.5 \text{ meV}$. La largeur totale du niveau de Cs sur Cu(111) est alors :

$$\Gamma_T = \Gamma_{TCR} + \Gamma_{e-e} = 23.5 \text{ meV} \quad (1.51)$$

Ce qui donne le temps de vie $\tau = \frac{1}{\Gamma_T} = 28 \text{ fs}$, proche des valeurs expérimentales : $15 \pm 6 \text{ fs}$ (Bauer et al, 1997 et 1999) ou 50 fs (Ogawa et al, 1999).

Il faut noter que $\Gamma_{e-e} > \Gamma_{TCR}$ dans le cas de Cu(111), mais $\Gamma_{e-e} \ll \Gamma_{TCR}$ dans le cas d'un métal à électrons libres, ce qui permet de dire que $\Gamma_T = \Gamma_{TCR}$ dans ce dernier cas.

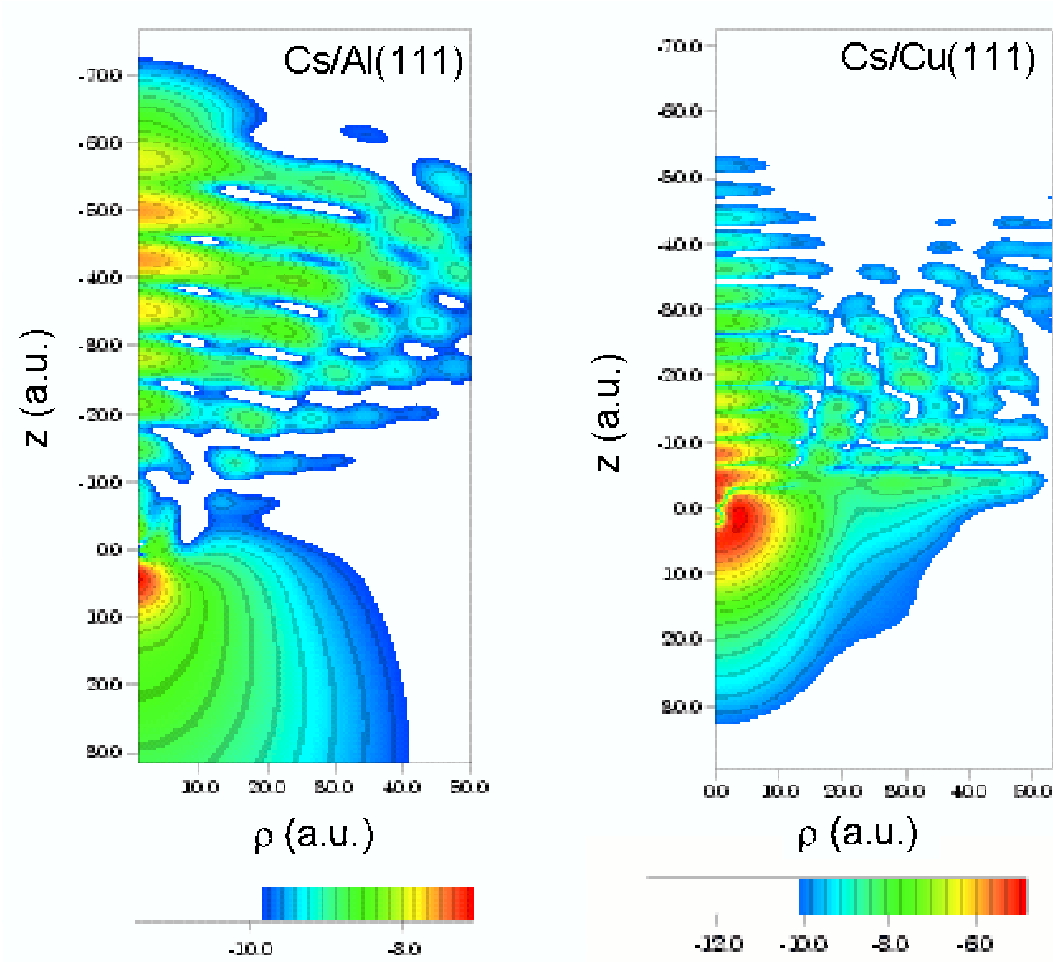


FIG. 1.17 – Logarithme du module des fonctions d’onde des systèmes Cs/Al et Cs/Cu(111). Les coordonnées cylindriques (ρ, z) sont utilisées : l’axe z est normal à la surface, dirigé vers le vide et passe par le centre de l’adsorbat. L’origine correspond à la position de l’adsorbat. ρ est une coordonnée parallèle à la surface.

Résumé

On vient de montrer que la structure électronique de la surface métallique joue un grand rôle dans le TCR projectile-surface. On voit que dans les cas de systèmes comme Cs/Cu(111), H^- /Cu(111) etc., la description de la surface métallique par le modèle à électrons libres n'est pas suffisante, et on a besoin d'utiliser des modèles plus réalistes.

Dans le chapitre 3 de la thèse, on comparera des résultats pour le processus TCR dans le système Projectile/Adsorbat/Surface pour une surface de métal à électrons libres et pour la surface modèle de Cu(111).

1.7.2 Effets de la présence d'adsorbats

Jusqu'ici, on a considéré des surfaces parfaitement propres. Mais des surfaces réelles peuvent être partiellement couvertes par des adsorbats et adatoms. De nombreuses expériences sur de telles surfaces (Yu, 1981, Van Wunnik, 1983, Berheim, le Bourse, 1987, Muller et al, 1993, Weare et Yarmoff, 1996, Lu et al, 1996, Staicu-Casagrande et al, 2000, Gauyacq et Borisov, 1998, R. Souda, 2001) ont montré que le transfert de charge était très modifié si l'on adsorbait des atomes sur une surface métallique.

Les discussions qualitatives de ces observations ont invoqué deux types d'effets des adsorbats sur le transfert de charge atome-surface : l'effet local et l'effet non-local :

- *L'effet non-local* : la présence d'une couche d'adsorbats peut résulter dans la création d'une couche de dipôles sur la surface, ce qui modifie le travail de sortie de la surface, une quantité macroscopique. Ceci peut avoir un grand effet sur le TCR, car la direction du TCR dépend des positions relatives du niveau atomique et du niveau de Fermi du métal.

- *L'effet local* existe même dans le cas d'un seul adsorbat sur la surface métallique. Un adsorbat placé au voisinage d'une surface métallique perturbe tout l'espace autour de lui. En particulier, la structure électronique et les potentiels sont modifiés autour de l'adsorbat. Ces effets correspondent à l'existence d'une perturbation du TCR dans la région localisée autour de l'adsorbat et sont appelés "les effets locaux" de la présence des adsorbats.

Dans la suite, on va discuter les effets locaux et non-locaux plus en détail.

Effet non-local

La présence d'une couche d'adsorbats peut créer une couche de dipôles, ce qui modifie la barrière de potentiel de la surface, et donc change l'énergie des électrons du métal par rapport

au vide.

Par exemple, les adsorbats alcalins à basse couverture sont connus pour abaisser efficacement le travail de sortie de la surface sur laquelle ils sont déposés. Un premier modèle de l'abaissement du travail de sortie présenté par Gurney, 1935 a été basé sur un transfert électronique entre l'alcalin et la surface. A basses couvertures, les adsorbats alcalins perdent leur électron externe dans le métal, et sont adsorbés comme des ions positifs. L'ion positif induit une image dans le métal et l'alcalin adsorbé à une distance h de la surface crée un dipole égal à $2h$ (en unités atomiques). Pour les basses couvertures, les dipôles se repoussent les uns les autres et sont distribués à peu près uniformément sur la surface. Pour une densité d'adsorbats ρ , le changement du travail de sortie est :

$$\Delta\Phi = -4\pi\rho h = -2\pi\mu. \quad (1.52)$$

Ici, μ est la densité dipolaire.

Pour des couvertures plus élevées, les adsorbats interagissent les uns avec les autres, ce qui mène à la dépolarisation des dipôles individuels et à la neutralisation des adsorbats. A haute couverture, les alcalins forment une couche métallique.

La façon dont les alcalins sont adsorbés sur la surface métallique a été beaucoup discutée dans la littérature (Ishida, 1988, Scheffler et al, 1991). Les calculs théoriques (Lang et Williams, 1978, Nordlander et Tully, 1990, Bormet, Neugebauer, Scheffler, 1994) et les expériences de photoémission à deux photons (Bauer, Pawlik, Aeschliman, 1997, Ogawa, Nagano, Petek, 1999), dont on a parlé dans la section précédente, confirment le modèle de Gurney : ils montrent que si l'alcalin est adsorbé sur la surface, il existe un niveau excité avec un temps de vie fini, qui se détruit par émission de l'électron vers le métal (figure 1.16), en laissant donc le niveau inoccupé.

L'abaissement du travail de sortie dû aux alcalins peut jouer un rôle très important dans la survie des ions négatifs pulvérisés d'une surface métallique. Plus le travail de sortie est petit, plus la zone dans laquelle l'ion négatif peut perdre son électron est loin de la surface et comme les largeurs de détachement diminuent exponentiellement avec la distance Z , plus la survie de l'ion négatif est importante (figure 1.18).

Les premières expériences sur les effets de la présence d'adsorbats sur le transfert de charge ont été interprétées en termes d'effet non-local.

Considérons par exemple le travail expérimental de Yu, 1978, qui a étudié les ions Mo^- pulvérisés d'une surface de Mo, couverte d'une quantité variable de Cs, par un faisceau de

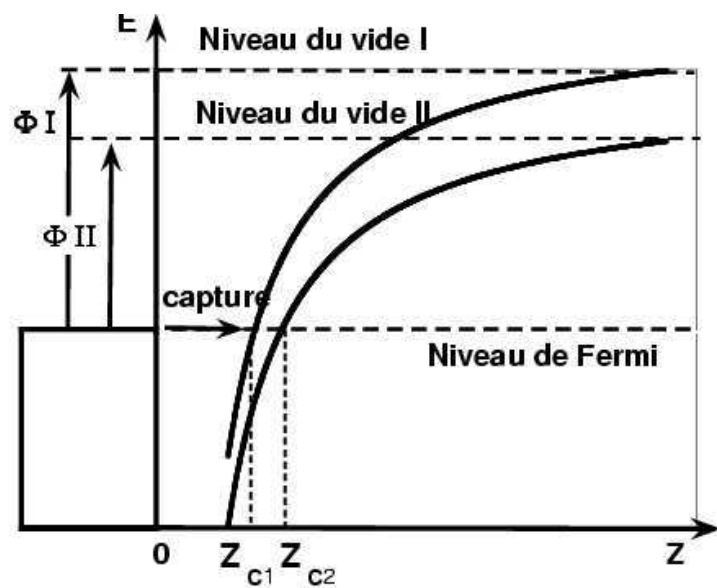


FIG. 1.18 – Représentation schématique de l'effet non-local. La position énergétique du niveau du projectile (ion négatif) est présentée en fonction de la distance Z projectile-surface. Le niveau du vide et le niveau de Fermi du métal sont montrés par des tirets. Z_c est la distance où le niveau du projectile croise le niveau de Fermi. Le changement du travail de sortie mène au changement de définition du niveau de vide. Le niveau atomique est défini par rapport au niveau de vide. Ici, on montre la situation pour deux valeurs du travail de sortie Φ_I et Φ_{II} . Cela amène au changement de Z_c .

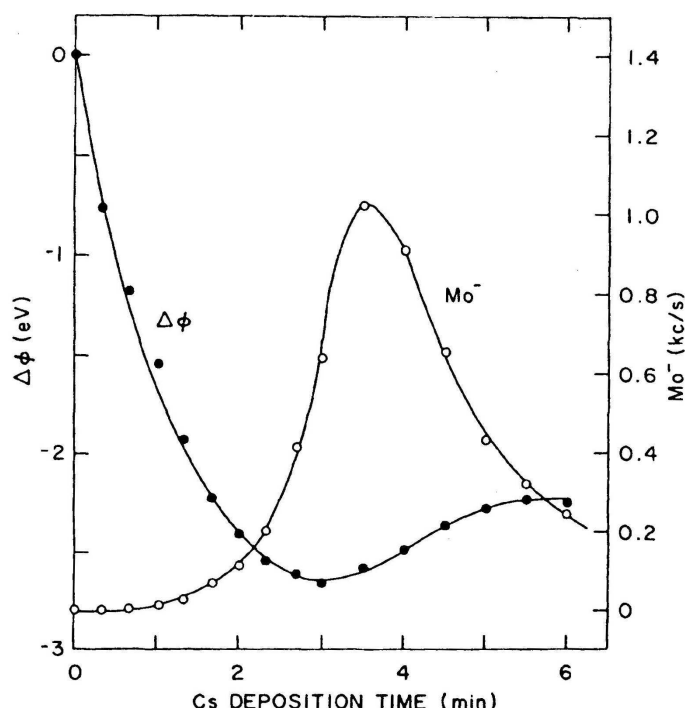


FIG. 1.19 – Les résultats de Yu, 1978 sur les ions Mo^- pulvérisés d'une surface de Mo, couverte d'une quantité variable de Cs, par un faisceau de Ne^+ . On présente le changement de travail de sortie (points noirs) et la quantité d'ions négatifs Mo^- émis (points blancs) en fonction du temps de dépôt de Cs.

Ne^+ . Il a mesuré le changement du travail de sortie, et la quantité des ions négatifs Mo^- émis, en fonction du temps de dépôt de Cs (donc, en fonction de la quantité de Cs sur la surface). Les résultats de ces études sont montrés sur la figure 1.19. On voit que le travail de sortie diminue avec le dépôt de Cs, atteint un minimum et remonte vers la valeur correspondant à une surface de Cs propre. La quantité des ions Mo^- augmente quand le travail de sortie diminue, et atteint un maximum proche du minimum du travail de sortie (bien que la corrélation entre le minimum du travail de sortie et le maximum des Mo^- ne soit pas parfaite).

Les résultats de cette expérience ont été interprétés en termes d'effet non-local : la survie plus importante des ions négatifs est expliquée par la diminution du travail de sortie.

Des résultats semblables à ceux de Yu ont été obtenus par Van Wunnik et al, 1983(a) : ils ont étudié la formation d'ions négatifs H^- lors de la collision d'ions H^+ avec une surface Cs/W(110). Dans cette expérience, le travail de sortie de la surface de W et la quantité d'ions

négatifs dans le faisceau réfléchi ont été mesurés en fonction de la quantité de Cs sur la surface de W. Il a été trouvé que le maximum des ions négatifs formés était proche du minimum du travail de sortie, ce résultat a été interprété par l'effet non-local.

Il y a de nombreux autres travaux qui mettent en évidence le fait que le changement du travail de sortie influence beaucoup le transfert de charge. On peut mentionner Yu, 1981, Berheim et le Bourse, 1987, Woratschek et al, 1985, Hemmen et Conrad, 1991, Anderson, Behringer, Copper, 1993, Müller et al, 1994.

Effet local

Un adsorbat placé sur une surface métallique perturbe la structure électronique et le potentiel senti par l'électron, dans la région localisée autour de l'adsorbat. Les fonctions d'onde des électrons métalliques vont être modifiées dans le voisinage de l'adsorbat, ce qui peut influencer les couplages de TCR projectile-surface. De plus, la présence d'un potentiel d'interaction entre l'électron et l'adsorbat change la position énergétique du niveau atomique quand le projectile (ion ou atome) approche la surface. (Si on considère la couche d'adsorbats, et si on prend en compte le changement de position énergétique du niveau du projectile à cause de l'interaction avec chaque adsorbat, la somme des effets locaux sur tous les adsorbats dans une couche mène à l'effet non-local.)

La première preuve expérimentale de l'existence des effets locaux était seulement une preuve indirecte. Elle consistait à reconnaître le fait que, dans certains systèmes, pour les collisions d'atomes ou d'ions avec des surfaces partiellement couvertes d'adsorbats, les interprétations basées sur le changement de travail de sortie macroscopique comme seul paramètre du problème n'étaient pas capables d'expliquer les résultats expérimentaux. Cette conclusion peut être tirée des résultats présentés sur la figure 1.19 : on voit que le changement de travail de sortie n'est pas le seul paramètre influençant la quantité des ions négatifs émis : le minimum de $\Delta\Phi$ ne correspond pas exactement au maximum des ions négatifs émis. Comme d'autres exemples, on peut mentionner les travaux de Geerlings et al, 1987, Behringer et al, 1996, Maazouz et al, 1996, Casagrande et al, 2000. Ces expériences étaient du même genre que les expériences décrites dans la section précédente : on envoie le faisceau de particules incidentes sur la surface partiellement couverte par des adsorbats, et on détecte et analyse le faisceau sortant en fonction de la quantité d'adsorbats sur la surface. Mais dans ces expériences, on ne choisit pas une trajectoire particulière, on moyenne donc sur beaucoup des trajectoires différentes, et cette moyenne peut effacer les effets locaux.

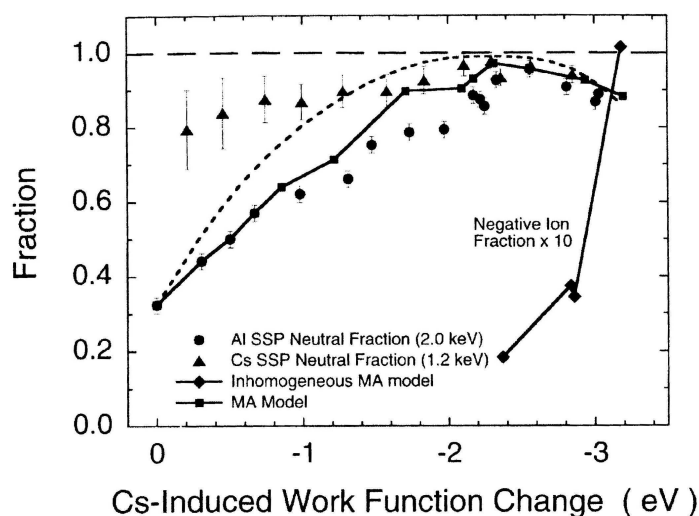


FIG. 1.20 – Les résultats de Weare et Yarmoff, 1996. La probabilité de neutralisation des ions de Li^+ de 2keV diffusés par les sites de Cs et Al est présentée en fonction du changement de travail de sortie induit par l'adsorption de Cs. Les triangles noirs représentent les résultats expérimentaux pour la rétro-diffusion à partir des sites Cs (le pic de diffusion unique – "single scattering peak", "SSP"). Les points noirs représentent les résultats expérimentaux pour la rétro-diffusion à partir des sites Al. La ligne de tirets : les résultats des calculs basés sur l'approche non-locale. La ligne continue avec les carrés noirs : les résultats des calculs qui prennent en compte le potentiel électrostatique local. Losanges noirs : la probabilité de formation de Li^- ($\times 10$).

L'importance des effets locaux a été démontrée directement dans des expériences de rétro-diffusion, où l'analyse de la perte d'énergie du projectile permet de distinguer les projectiles réfléchis par des atomes différents de la surface (atomes du substrat ou adsorbats) (Jiang, Li, Koel, 1993, Weare, Yarmoff, 1996, Lu et al, 1996, Yarmoff et al, 2003), ou des expériences de recul direct (Hsu et al, 1992).

Weare et Yarmoff, 1996, ont effectué une étude détaillée de la neutralisation des ions Li^+ dans la rétro-diffusion de la surface de Al(100), partiellement couverte d'adsorbats alcalins. La figure 1.20 montre la probabilité de neutralisation des ions de Li^+ de 2keV diffusés par les sites de Cs et Al en fonction du changement de travail de sortie induit par l'adsorption de Cs. La probabilité de neutralisation croît lorsque le travail de sortie décroît, comme attendu pour l'effet non-local. Mais on voit que la probabilité de neutralisation est très différente pour les

sites de Al et de Cs, pour les petites couvertures. C'est une preuve directe de l'existence des effets locaux : la probabilité de neutralisation dépend du point d'impact sur la surface. Pour les grandes couvertures, la différence entre la diffusion de Al et de Cs devient beaucoup plus petite, en particulier parce que, dans les deux cas, la probabilité de neutralisation devient presque égale à un. La différence entre la probabilité de neutralisation dans les cas de collisions sur les sites Cs et Al a été expliquée de la manière suivante (Weare et Yarmoff, 1996, Goryunov et al, 1998) : quand le projectile se trouve au-dessus de l'adsorbat alcalin (ion positif), le potentiel attractif de l'alcalin diminue l'énergie du niveau atomique du projectile, et donc augmente la probabilité de neutralisation (voir la figure 1.21).

Dans le travail de Lu et al, 1996, la formation d'ions Li^- a été étudiée lors de la rétro-diffusion sur une surface de Cu(111) partiellement couverte d'adsorbats de Cs. Sur la figure 1.22, on voit que la probabilité de formation des ions négatifs est très différente dans le cas de diffusion sur les sites Cs et Cu, ce qui montre encore une fois l'importance des effets locaux. En particulier, le seuil de formation des ions négatifs en fonction du changement du travail de sortie est différent dans le cas des sites Cs et des sites Cu. On voit aussi que la formation des ions négatifs est différente pour différentes couvertures correspondant à la même valeur du travail de sortie (les courbes se replient, à cause de l'existence du minimum de travail de sortie en fonction de la couverture (figure 1.19)).

On a déjà mentionné que l'effet local est plus difficile à observer dans des expériences qui considèrent plusieurs trajectoires en même temps, car dans ce cas la moyenne sur plusieurs trajectoires peut effacer les effets locaux. La même chose peut se produire dans le cas des collisions à angle rasant : pendant la collision, le projectile interagit avec plusieurs adsorbats, et l'effet local peut être effacé. Cet aspect a été discuté dans le travail de Jiang et al, 1993, qui ont étudié la neutralisation de Li^+ sur la surface de Ni(111), partiellement couverte par Cs, dans des géométries de collision différentes : avec un angle de diffusion rasant ou presque normal à la surface.

Approches théoriques

D'un point de vue théorique, plusieurs approches ont été introduites pour traiter les effets de la présence d'adsorbats sur le TCR.

Approche "non-locale" Les premières approches théoriques considéraient uniquement l'effet non-local : dans ces approches, on suppose que la position du niveau atomique par rapport

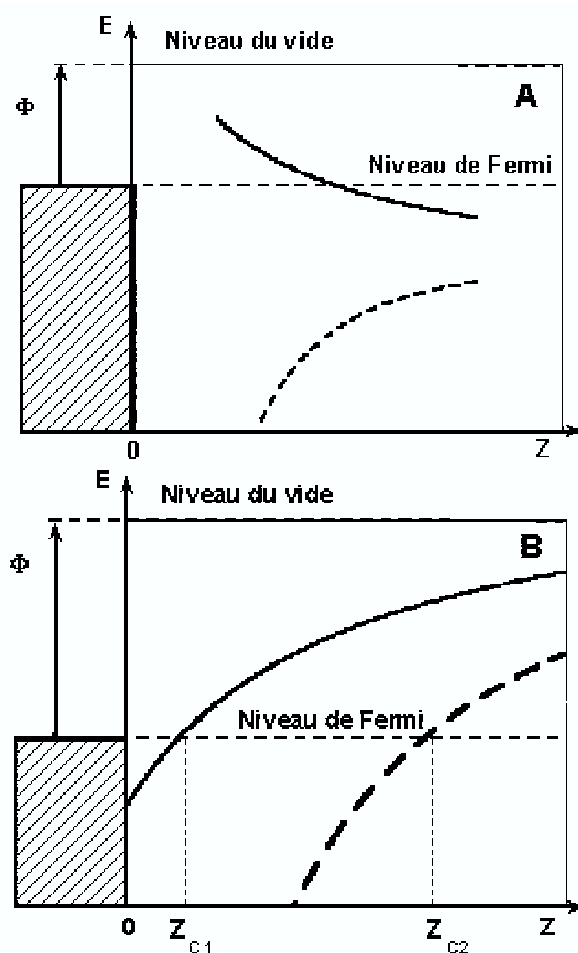


FIG. 1.21 – Changement de l'énergie du niveau du projectile à cause de l'interaction avec l'adsorbat. A : le cas d'un projectile neutre. B : le cas d'un projectile négatif. Ligne continue : prédiction électrostatique du changement de l'énergie du niveau de projectile avec la distance projectile-surface, dans le cas d'une surface propre. Tirets : prédiction électrostatique du changement de l'énergie du niveau de projectile avec la distance projectile-surface, dans le cas d'une surface avec un adsorbat ionique.

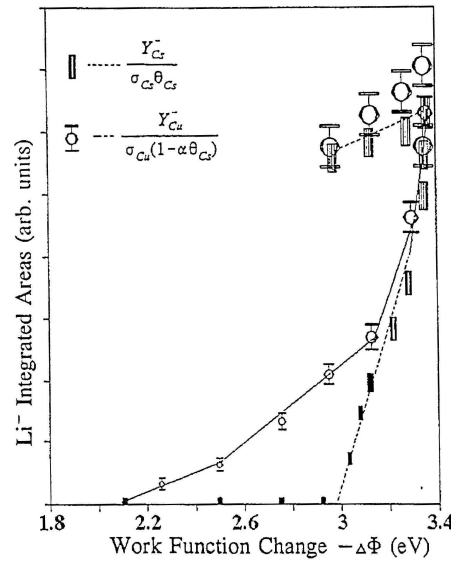


FIG. 1.22 – Les résultats de Lu et al, 1996. Formation des ions négatifs de Li^- , dans le cas de diffusion sur les sites Cs (rectangles) et Cu (cercles).

au niveau du vide et les couplages de transfert de charge ne changent pas à cause de la présence des adsorbats, et qu'ils sont les mêmes que dans le cas de la surface propre. La présence des adsorbats est décrite uniquement via le changement du travail de sortie de la surface. À part ce changement, la méthode utilisée pour décrire le transfert de charge est la même que dans le cas d'une surface propre. À cause de sa simplicité, cette méthode a été beaucoup utilisée. Dans certains cas, cette méthode a été capable de reproduire les résultats expérimentaux. Par exemple, les résultats de Yu, 1981, mentionnés plus haut, ont été reproduits quantitativement par des études théoriques basées sur l'approche non-locale par Lang, 1983, et Bahrim et al, 1994. Marston et al, 1993, ont mesuré la quantité d'atomes neutres $\text{Li}(2p)$ formés pendant la collision d'ions de Li^+ avec la surface $\text{K/Cu}(001)$, en fonction du changement de travail de sortie dû à l'adsorption de K. Les résultats théoriques de l'approche non-locale de Marston et al, 1993, sont en accord (mais non parfait) avec leurs résultats expérimentaux. Marston et al, 1993 ont conclu sur la nécessité d'inclure les effets locaux dans le calcul, pour améliorer l'accord entre la théorie et l'expérience.

Traitement partiel de l'effet local Les premières améliorations par rapport à l'approche non-locale consistaient à prendre en compte de manière approchée la variation de l'énergie du niveau

atomique due à la présence de l'adsorbat. Ces approches étaient basées sur le modèle de Gurney de l'adsorption des alcalins. Dans ces travaux, le potentiel électrostatique créé par les dipôles individuels (*adsorbat+charge image de l'adsorbat*) a été pris en compte, pour calculer la variation du niveau énergétique du projectile, quand un atome (ion) approche un des adsorbats. La largeur du niveau atomique a été supposée inchangée par l'adsorption. Cette procédure introduit partiellement les effets locaux dans les calculs théoriques. Cette approche a permis à Geerlings et al, 1987, Kimmel et al, 1991, Miskovic, Davison, Goodman, 1993, Weare et Yarmoff, 1996 d'améliorer considérablement l'accord entre la théorie et l'expérience, par rapport aux résultats de l'approche non-locale.

Traitement statique de l'effet local Une amélioration importante du traitement quantitatif du TCR en présence d'adsorbats a été obtenue quand les méthodes quantiques non-perturbatives de calcul des *énergies et largeurs* des niveaux atomiques interagissant avec une surface métallique couverte d'adsorbats ont été développées. Les premiers calculs de ce type ont été faits par Johnson et al, 1990, et Nordlander et Lang, 1991. Ils ont étudié l'atome d'hydrogène placé devant une surface à électrons libres couverte d'impuretés (K, S, Cl) en utilisant la Méthode des Coordonnées Complexes. Les calculs ont été faits dans le cas d'un seul adsorbat sur la surface, et pour la géométrie de rétro-diffusion : le projectile approche la surface le long de la normale qui passe par le centre de l'adsorbat. Le cas d'un seul adsorbat doit être considéré comme représentatif des systèmes à très basses couvertures. Dans le travail de Johnson et al, 1990, un accord quantitatif entre la théorie et l'expérience a été obtenu.

La Méthode CAM a été également utilisée pour étudier l'interaction de niveaux atomiques avec une surface métallique couverte d'adsorbats alcalins par Borisov et al, 1996(c) et 1997, Goryunov et al, 1998, Silva et al, 1999 et 2002, etc.

Dans les travaux de Borisov et al, 1996(c) et 1997, l'interaction de Li avec une surface de Al partiellement couverte de Li a été étudiée. Dans ces travaux, l'effet local et non-local ont été considérés en même temps : l'adsorbat le plus proche du projectile est traité explicitement, et les autres adsorbats sont traités approximativement via un plan de dipôles avec une densité dipolaire μ . Un trou circulaire est enlevé de ce plan pour ne pas compter deux fois l'adsorbat le plus proche. Cette méthode ne prend pas en compte les effets de dépolarisation et est donc valable seulement pour de faibles couvertures. En utilisant cette approche associée à une équation d'état, Goryunov et al, 1998 ont pu reproduire quantitativement l'ensemble des résultats obtenus par Weare et Yarmoff, 1996 sur la rétro-diffusion de Li^+ sur la surface de Al(100) partiellement

couverte des adsorbats alcalins.

Effet local : aspect trois corps Considérons l'interaction d'un ion négatif avec une surface métallique en présence d'un seul adsorbat alcalin, en géométrie de rétro-diffusion. On peut voir le problème de la façon suivante : interaction de l'électron avec le système *projectile+adsorbat+surface*. L'électron actif dans le TCR peut se trouver sur le projectile, sur l'adsorbat, où partir dans le métal.

Au début de la collision, l'électron se trouve sur le projectile. La prédiction électrostatique asymptotique pour le déplacement du niveau de projectile E_a en fonction de la distance Z projectile-surface s'écrit :

$$E_a(Z) \simeq E_a(\infty) - \frac{1}{4Z} - \frac{1}{Z - Z_{ads}} + \frac{1}{Z + Z_{ads}} \quad (1.53)$$

C'est l'interaction Coulombienne de l'électron avec l'image de l'électron, avec l'adsorbat qui est un ion positif, et avec l'image de l'adsorbat. Le coeur du projectile est neutre. Z_{ads} est la distance d'adsorption.

Il existe un puits de potentiel attractif autour de l'adsorbat alcalin positif et il y a un niveau localisé sur l'adsorbat. (voir section 1.7.1 de ce chapitre). Initialement, ce niveau est inoccupé, mais on peut supposer que pendant la collision l'électron vient peupler ce niveau. Dans le cadre de l'approximation électrostatique, l'énergie de ce niveau ne change pas en fonction de la distance projectile-surface. En effet, la position de l'adsorbat est fixe, et le coeur du projectile est neutre.

La figure 1.23 montre les prédictions électrostatiques pour les niveaux du projectile et de l'adsorbat. On voit que, à une certaine distance entre projectile et surface, les deux niveaux se croisent. On s'attend à ce que l'interaction entre les deux niveaux mène à un croisement évité dans cette région.

L'interaction entre deux niveaux quasi-discrets et un continuum a été discutée dans plusieurs travaux : Devdariani et al, 1976, Sidis et al, 1988, Makhmetov et al, 1994, 1995. Devdariani et al, 1976 ont montré que, quand deux états quasi-discrets a et b interagissent avec le même continuum, l'Hamiltonien du système peut être représenté dans le sous-espace défini par les deux états quasi-stationnaires de la façon suivante :

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} E_a - i\frac{\Gamma_a}{2} & V_{ab} - \frac{i}{2}\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b} \\ V_{ab}^* - \frac{i}{2}\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b} & E_b - i\frac{\Gamma_b}{2} \end{pmatrix} \quad (1.54)$$

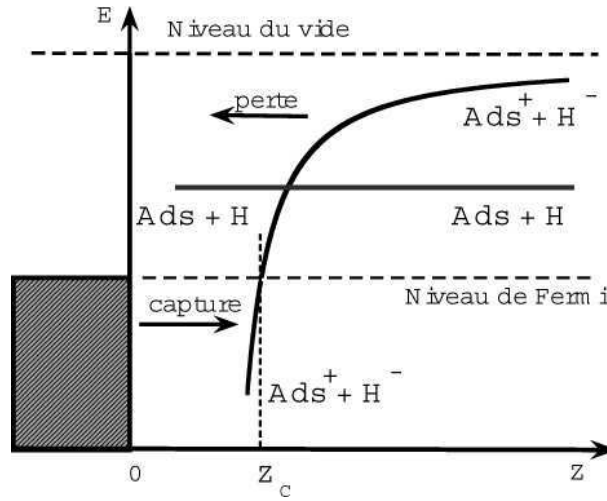


FIG. 1.23 – Prédiction électrostatique pour les niveaux d'un projectile électronégatif et d'un adsorbat alcalin en face d'un métal. Niveau du projectile : configuration $\text{Ads}^+ + \text{H}^-$. Niveau de l'adsorbat : configuration $\text{Ads} + \text{H}$.

Ici, $E_{a,b} - i\frac{\Gamma_{a,b}}{2}$ sont les énergies complexes associées aux deux niveaux quasi-stationnaires a et b : $E_{a,b}$ sont les énergies, et $\Gamma_{a,b}$ sont les largeurs des niveaux. V_{ab} est l'interaction directe entre les deux niveaux, et $\frac{i}{2}\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b}$ est l'interaction indirecte entre les deux niveaux via le continuum. Cette interaction indirecte est non-Hermitienne et elle mène à un mélange inhabituel des états quasi-discrets.

Considérons l'exemple du système dans laquelle le TCR a le caractère trois-corps projectile+adsorbat+surface. Borisov et al, 1997, ont utilisé la méthode CAM pour étudier la rétro-diffusion de Li^- à partir d'une surface métallique (modèle à électrons libres) avec des adsorbats de Cs. La figure 1.24 présente les énergies et les largeurs des deux niveaux adiabatiques du système en fonction de la distance atome-surface, calculées dans le travail de Borisov et al, 1997. Les deux états adiabatiques de la figure 1.24 peuvent être considérés comme des orbitales moléculaires de la molécule formée par le projectile et l'adsorbat. Pour les grandes distances atome-surface, le niveau le plus haut est corrélé avec le niveau du projectile, et le niveau le plus bas – avec le niveau de l'adsorbat. Les niveaux quasi-stationnaires corrélés avec le niveau de Li^- et avec le niveau de l'adsorbat ont un croisement évité dans le plan des énergies complexes $E_{\text{comp}} = E - \frac{i}{2}\Gamma$. Les énergies présentent un croisement évité, et les largeurs se croisent. L'interaction responsable du croisement évité de la figure 1.24 est à la fois l'interaction directe entre les deux états et l'interaction indirecte via le continuum des états métalliques.

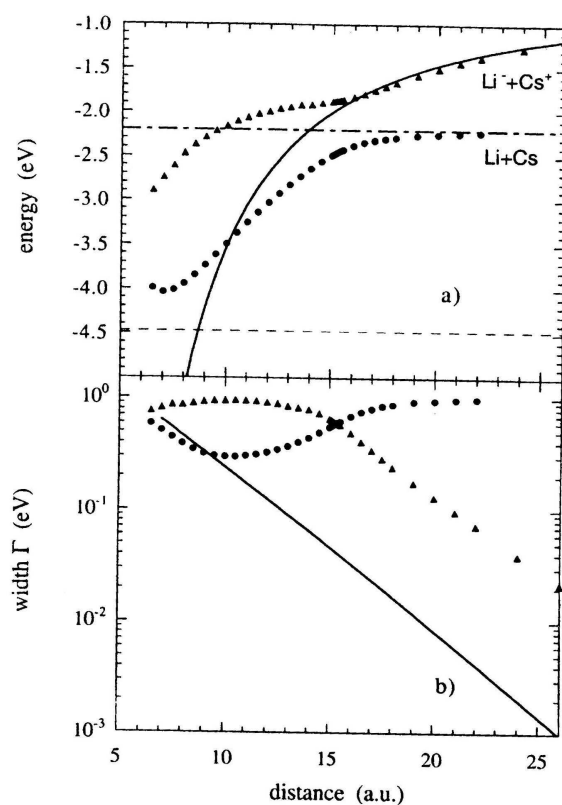


FIG. 1.24 – Ions de Li^- interagissant avec une surface de métal à électrons libres avec un adsorbant de Cs (géométrie de rétro-diffusion). On présente les énergies et les largeurs des niveaux adiabatiques du système en fonction de la distance projectile-surface, calculées dans le travail de Borisov et al, 1997

Pour un tel système, les résultats du TCR vont dépendre de la manière dont le système évolue dans le croisement évité, i.e. du comportement *dynamique* adiabatique ou non-adiabatique du système. Comme souligné par Gauyacq et Borisov, 1998, la formation d'ions négatifs dans un tel système dépend de trois conditions : i) près de la surface, le système doit se trouver dans l'état le plus bas ; ii) le changement du travail de sortie dû aux adsorbats, doit être suffisamment grand pour pouvoir peupler l'état le plus bas près de la surface ; iii) le système ne doit pas se comporter complètement adiabatiquement dans le croisement évité vu sur la figure 1.24. La superposition des ces trois conditions peut amener à l'existence d'un seuil de formation des ions négatifs Li^- (figure 1.22).

On vient de voir que le comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système peut jouer un rôle très important dans le TCR. Dans la suite, on va considérer les méthodes de traitement de la dynamique du TCR projectile-surface, en présence d'adsorbats sur la surface.

Traitement de la dynamique et aspect trois-corps Pour décrire le comportement dynamique du système avec l'interaction à trois corps (projectile-adsorbat-surface), Kato et al, 1996 ont considéré une extension de l'Hamiltonien d'Anderson-Newns (1.23) :

$$H = \sum_k \epsilon_k C_k^+ C_k + \epsilon_a C_a^+ C_a + \epsilon_b C_b^+ C_b + V_{ab} C_a^+ C_b + V_{ba} C_b^+ C_a + \sum_k [V_{ak} C_a^+ C_k + V_{bk} C_b^+ C_k + c.c.] \quad (1.55)$$

Ici, les états métalliques sont notés k , l'état localisé sur le projectile – a , et l'état localisé sur l'adsorbat – b . Le terme V_{ab} décrit le couplage direct entre l'adsorbat et le projectile, le terme V_{ak} – le couplage entre l'état du projectile et les états métalliques, et le terme V_{bk} – entre l'état de l'adsorbat et les états métalliques. La solution des équations du mouvement lors d'une collision a montré l'existence d'un terme du couplage entre les états de l'adsorbat et du projectile, proportionnel à $V_{ak}V_{bk}$, qui correspond à l'interaction indirecte entre les états du projectile et de l'adsorbat via le continu des états k , mentionnée plus haut. Kato et al, 1996 ont trouvé que les probabilités finales de transfert de charge dépendent fortement du signe du terme indirect.

Dans certains cas (par exemple, Borisov et al, 1997, Goryunov et al, 1998), il semble raisonnable de décrire la dynamique de TCR du système multiétat en utilisant les énergies et les largeurs des états adiabatiques et l'approche de l'équation d'état, pour des énergies de collision assez basses, et en supposant que le comportement du système est complètement adiabatique.

Néanmoins, dans les cas comme celui de la figure 1.23, il est impossible de prédire par avance si le comportement du système va être adiabatique ou non-adiabatique. Dans de tels cas,

l'approche de l'équation d'état basée sur l'hypothèse adiabatique est souvent insuffisante (Silva et al, 2002).

Les résultats statiques correspondent aux états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$ du système. La structure de croisement évité complique la description du processus de transfert de charge, parce qu'on doit prendre en compte la possibilité de transitions entre les états adiabatiques. En d'autres termes, on doit connaître le terme de *couplage dynamique* : $\langle 1 | \frac{\partial}{\partial Z} | 2 \rangle$, où Z est la distance projectile-surface. Ce terme est très difficile à calculer.

Néanmoins, on peut essayer de se placer dans une autre base, dite "diabatique", dans laquelle les couplages dynamiques sont négligeables.

Une procédure de "diabatisation" pour construire une telle base a été utilisée pour décrire la dynamique du TCR dans la région du croisement évité entre les états du projectile et de l'adsorbat par Bahrim et al, 1999, Silva et al, 2002. Dans ces travaux, on a utilisé la base des états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ non-perturbés des systèmes Projectile/Métal (état $|a\rangle$) et Adsorbat/Métal (état $|b\rangle$). Dans cette base, l'Hamiltonien total du système est donné par la matrice (1.54), et les éléments de couplage dynamique sont nuls. Les énergies et largeurs $E_a, E_b, \Gamma_a, \Gamma_b$ sont calculées avec la méthode CAM pour les systèmes Projectile/Métal et Adsorbat/Métal. Les éléments de couplage V_{ab} sont ajustés de telle sorte que la diagonalisation de la matrice (1.54) redonne les énergies adiabatiques E_1 et E_2 des états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$.

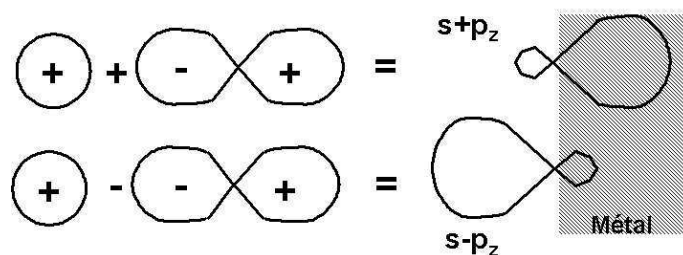
L'état $|\psi\rangle$ du système Projectile/Adsorbat/Surface s'écrit dans la base $|a\rangle, |b\rangle$: $|\psi\rangle = \alpha(t)|a\rangle + \beta(t)|b\rangle$. A partir de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, on obtient les équations pour α et β :

$$\begin{cases} (E_a - \frac{i}{2}\Gamma_a) \alpha + (V_{ab} - \frac{i}{2}\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b}) \beta = i\frac{\partial\alpha}{\partial t} \\ (V_{ab}^* - \frac{i}{2}\sqrt{\Gamma_a\Gamma_b}) \alpha + (E_b - \frac{i}{2}\Gamma_b) \beta = i\frac{\partial\beta}{\partial t} \end{cases} \quad (1.56)$$

Les modules au carré des coefficients $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ donnent les probabilités pour que le système se trouve dans l'état $|a\rangle$ et $|b\rangle$, respectivement.

Cette procédure a permis à Bahrim et al, 1999, de calculer les probabilités des transitions entre les différents états du système $N^-/Li/Al$ au cours d'une collision. Les approximations principales de cette approche sont la réduction du problème à une base de dimension 2 et la modélisation du couplage direct V_{ab} .

La méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, utilisée dans cette thèse, permet d'étudier directement la dynamique du TCR. Dans le chapitre 3 de cette thèse, on va étudier l'aspect interaction à trois corps du TCR dans le système projectile-adsorbat-surface, et on va démontrer l'importance de comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système dans

FIG. 1.25 – Illustration schématique des états hybrides $2s + 2p_z$ et $2s - 2p_z$.

le croisement évité entre les états quasi-stationnaires du projectile et de l'adsorbat.

1.7.3 Hybridation des niveaux atomiques. Atomes de Rydberg

Si des niveaux atomiques sont dégénérés, ou se trouvent près les uns des autres d'un point de vue énergétique, l'interaction avec une surface métallique peut mener à l'hybridation de ces niveaux. On vient de discuter un exemple d'une telle hybridation dans la section précédente dans le cadre de l'aspect trois-corps de l'effet local de la présence d'un adsorbat sur le TCR : dans ce cas, l'interaction avec la surface métallique mène à l'hybridation des états localisés sur le projectile et sur l'adsorbat. Le même phénomène peut se produire entre des états localisés sur le projectile. L'hybridation des orbitales des atomes alcalins en face d'une surface métallique a été discutée dans le cadre du problème de l'adsorption des alcalins sur des métaux (Lang et Williams, 1978, Ishida, 1988, Bormet, Neugebauer et Scheffler, 1994, etc. Voir la section 1.7.1) et dans le cadre de l'interaction d'un atome/ion avec une surface pendant la collision (Nordlander et Tully, 1988, Makhmetov et al, 1994, 1995, etc. Voir la section 1.7.2). Nordlander et Tully, 1988, 1990 ont étudié l'interaction de l'atome d'hydrogène avec la surface de Al, pour les états avec le nombre quantique principal $n = 2, 3$. Les états de même n , et de différents l de l'atome d'hydrogène sont dégénérés. L'interaction avec la surface amène la formation d'orbitales hybrides pour le multiplet $n = 2$: ces états hybrides sont essentiellement les états $2s + 2p_z$ et $2s - 2p_z$. Ces états sont orientés vers la surface et vers le vide, respectivement (figure 1.25).

Le recouvrement de ces états avec la surface est très différent, et on peut s'attendre à ce que les couplages de TCR soient très différents aussi. Effectivement, Nordlander et Tully, 1988 et 1990 ont trouvé que la largeur de l'état orienté vers la surface est plus grande de plusieurs ordres de grandeur que la largeur de l'état orienté vers le vide.

Atomes de Rydberg

L'interaction d'atomes de Rydberg avec la surface métallique présente un bel exemple du problème multiétat.

Les atomes de Rydberg sont des atomes avec un électron excité dans un état avec un nombre quantique principal n très élevé. Les électrons du coeur écrantent la charge du noyau, et l'électron externe ne "voit" quasiment qu'une charge unité lorsqu'il se trouve à grande distance du noyau. Les atomes de Rydberg ont un comportement semblable à celui de l'atome d'hydrogène (à n élevé). On peut écrire les énergies des niveaux de Rydberg sous la forme suivante :

$$E_{nl} = \frac{-1}{2(n - \sigma_l)^2} = \frac{-1}{2n^{*2}} \quad (1.57)$$

Ici, σ_l est le défaut quantique. $n^* = n - \sigma_l$ est le nombre quantique principal efficace. Les états de Rydberg sont faiblement liés et ont une taille très grande : $r_n \cong n^{*2}$, où r_n est le rayon de l'orbite. En général, quand on étudie les propriétés physiques des atomes de Rydberg, il est possible (comme dans le cas des énergies des niveaux et de la taille de l'atome) d'exprimer les quantités physiques en fonction de n^* , i.e. il est possible de trouver des "lois d'échelle".

Les états de Rydberg de même n , mais de l différents sont presque dégénérés, sauf quelques états de bas l , qui ont de grands défauts quantiques.

On peut s'attendre à ce que les orbitales quasi-dégénérées des atomes de Rydberg s'hybrident très facilement, sous l'effet d'une perturbation extérieure, comme une surface métallique ou un champ électrique extérieur (effet Stark).

Le transfert de charge entre des états de Rydberg et une surface métallique n'a pas beaucoup été discuté dans la littérature. Néanmoins, on peut citer les travaux de Nordlander, Tully, 1988, Borisov et al, 1993, Nordlander, 1996, Kurpick et al, 1998 sur l'interaction de l'atome d'hydrogène avec une surface métallique, et les travaux de Borisov et al 1996, Wille 1994 et sur les états de Rydberg d'ions multichargés mono-électroniques. Récemment, une série de travaux expérimentaux (Hill et al, 2000, Zhou et al, 2002, Dunning et al, 2003) et théoriques (Braun et Nordlander, 2000, Oubre et al, 2002) se sont intéressés au processus de TCR entre les états de Rydberg Xe^* et une surface métallique, en présence d'un champ électrique externe.

Les détails sur l'hybridation des niveaux d'atomes de Rydberg en face d'une surface métallique en présence d'un champ électrique extérieur pendant la collision atome-surface vont être présentés dans le chapitre 4 de la thèse. Ici, on va seulement mentionner un aspect intéressant de ce problème.

Les positions énergétiques des différentes orbitales hybrides des atomes de Rydberg changent différemment en fonction de la distance projectile-surface, à cause de couplages différents avec la surface. On peut donc s'attendre à l'existence de croisements évités entre les différentes orbitales hybrides. Le comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système dans ces croisements évités peut jouer un grand rôle dans le processus de TCR projectile-surface. Ce problème ressemble au cas du TCR projectile+adsorbat+surface, discuté plus haut (section 1.7.2) : la présence de croisements évités complique la description de processus de transfert de charge, à cause de la possibilité de transitions non-adiabatiques entre les différents niveaux. Pour traiter efficacement ce problème, on a besoin d'une méthode dépendant explicitement du temps, comme la méthode de propagation de paquet d'ondes.

1.7.4 Conclusion : transitions entre états électroniques pendant une collision

On vient de considérer quelques problèmes non-résolus liés au processus de TCR projectile-surface. Ce sont des problèmes qui sortent du cadre de l'interaction entre un état discret en face d'un métal à électrons libres.

Pour traiter les surfaces réelles, on a besoin de prendre en compte la structure électronique de ces surfaces, et aussi la présence éventuelle d'adsorbats sur ces surfaces. La présence d'adsorbats modifie fortement le processus de TCR entre un projectile et une surface. En particulier, on a montré l'importance de *l'aspect trois-corps* (projectile+adsorbat+surface) du TCR. Cet aspect est lié à la possibilité de *transitions* entre les états du projectile et de l'adsorbat. La possibilité de transitions entre différents états pendant une collision complique la description de la dynamique du TCR : on ne peut pas utiliser l'approche de l'équation d'état, car on ne peut pas prédire en avance si le comportement du système dans le croisement évité va être adiabatique ou non-adiabatique. Dans ce cas une approche qui dépend explicitement du temps, comme, par exemple, la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, est a priori, très bien adaptée.

L'interaction d'un atome avec une surface métallique propre peut aussi présenter des aspects intéressants et non-résolus. L'interaction des atomes de Rydberg avec une surface métallique présente un exemple d'un tel problème. Là aussi, la possibilité de transitions entre les orbitales hybrides des atomes de Rydberg peut avoir un grand effet sur le TCR atome-surface. Le traitement de cet aspect présente les mêmes difficultés que l'aspect trois-corps du TCR dans le cas de la présence des adsorbats.

Dans cette thèse on va utiliser la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes pour étudier la dynamique du TCR et des transitions entre états électroniques pendant une collision projectile-surface. Deux types de systèmes sont considérés. Dans le chapitre 3, on va étudier l'aspect trois-corps du TCR dans le système Projectile/Adsorbat/Surface. On va considérer les systèmes $H^-/Li/Al$, $H^-/Cs/Al$, et $H^-/Cs/Cu(111)$. On va comparer les résultats obtenus pour un métal à électrons libres avec les résultats pour le $Cu(111)$. Dans le chapitre 4, on va considérer la collision entre des atomes Xe^* et une surface métallique en présence d'un champ électrique extérieur. On va étudier le rôle des transitions entre les orbitales hybrides de Xe^* sur le TCR Xe^* -surface métallique.

Chapitre 2

La méthode de propagation de paquets d'ondes.

Dans ce chapitre, on va considérer la Méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, adaptée pour le traitement des problèmes de TCR ion-surface.

2.1 Introduction

Principe de la méthode La méthode de propagation de paquets d'ondes (PPO) consiste à résoudre numériquement sur une grille l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t) \quad (2.1)$$

Dans cette méthode, on choisit le paquet d'ondes initial, qu'on représente sur une grille discrète de points ou sur une base finie, et qu'on "propage" au cours du temps. La solution formelle de l'équation 2.1 a la forme suivante :

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(t = t_0) \quad (2.2)$$

où

$$\hat{U}(t, t_0) = T \exp \left(-i \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt' \right), \quad (2.3)$$

Ici, t_0 est le moment initial de propagation. $\hat{U}(t, t_0)$ est l'opérateur d'évolution. $\Psi(t = t_0)$ est la condition initiale. T est l'opérateur de "time ordering". Le temps de propagation $t - t_0$ peut

être divisé en intervalles $\Delta t = \frac{t-t_0}{N}$. L'opérateur d'évolution s'écrit :

$$\hat{U}(t, t_0) = T \prod_{n=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + (n+1)\Delta t, t_0 + n\Delta t) \big|_{N \rightarrow \infty} \quad (2.4)$$

avec

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = e^{-i\hat{H}(t+\Delta t/2)\Delta t}. \quad (2.5)$$

Les différences entre les diverses méthodes de propagation proviennent du choix que l'on fait pour répondre à deux questions :

- 1) Comment représenter la fonction d'onde dans l'espace ?
- 2) Comment calculer l'opérateur d'évolution temporelle $\hat{U}(t + \Delta t, t)$?

Applications La méthode de PPO a été utilisée pour le traitement de problèmes de physique et de chimie quantique très différents : Broeckhove, Lathouwers, 1992, Kulander, 1991, Yeazell, Uzer, 2000. Par exemple, la méthode PPO a été appliquée pour étudier :

- i) l'efficacité et les différents chemins de réactions chimiques : Kosloff, 1988, Gray, Balint-Kurti, 1998
- ii) les spectres de molécules complexes : Mandelshtam, Taylor, 1997, Beck, Meyer, 2001
- iii) interaction de systèmes quantiques avec des champs électromagnétiques : Lein, Gross, Engel, 2000, Bandrauk, Chelkovski, 2000, Saalfrank, 2000, Kokoouline et al, 2000, Koch, Klun-ner, Kosloff, 2002, Marques et al, 2002, Koch et al, 2004.
- iv) l'interaction de molécules avec des surfaces : Lemoine, Corey, 1991, Kroes, 1999, Morisset et al, 2003
- v) les processus de transfert électronique : Aguilon, Sidis, Gauyacq, 1991, Bringer, Harris, 1992, Ermoshin et Kazansky, 1996, Kazansky, Taulbjerg, 1996, Borisov, Gauyacq, 2000.

Avant d'expliciter les détails de la méthode PPO, notons quelques avantages de cette méthode :

- 1) L'approche PPO permet de considérer les problèmes statiques et dynamiques sur la même base théorique.
- 2) L'approche PPO considère les spectres continus et discrets de la même façon.
- 3) Cette approche permet de visualiser le comportement dynamique du système quantique en temps réel.
- 4) Le code d'ordinateur est facile à adapter à des systèmes totalement différents du point de vue de la physique.

TCR projectile-surface La méthode PPO a été développée pour les problèmes de transfert de charge entre un atome ou un ion et une surface métallique par Ermoshin et Kazansky, 1996, et Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999. Dans cette méthode, le paquet d'onde décrit la fonction d'onde de l'électron actif dans le processus de TCR, qui évolue dans le potentiel créé par le projectile, la surface, et, éventuellement, les autres éléments du système (par exemple, des adsorbats).

2.2 Propagation temporelle

2.2.1 Différentes méthodes de propagation

Le but de la propagation en temps est de calculer l'opérateur d'évolution (2.5). Il existe plusieurs méthodes de propagation (Kosloff, 1988, Leforestier et al, 1991). Ici, on va très brièvement présenter quelques méthodes de propagation. Les différents schémas de propagation sont comparés sur quelques critères, notamment :

i) Stabilité. Les schémas de propagation doivent être stables par rapport à l'application répétée de la procédure :

$$U(t + \Delta t, t)\Psi(t) \quad (2.6)$$

Si le schéma de propagation n'est pas stable, l'application répétée de l'opérateur de propagation conduit à la divergence exponentielle de $\|\Psi(t_0 + N\Delta t)\|$, quand N est grand. Il y a des schémas qui sont stables seulement si certaines conditions de stabilité sont remplies. D'autres sont stables inconditionnellement.

ii) Conservation de la norme, si H est Hermitien :

$$\langle \Psi(t + \Delta t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle = \langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = \text{const} \quad (2.7)$$

iii) Conservation de l'énergie, si H ne dépend pas du temps :

$$\langle \Psi(t + \Delta t) | H | \Psi(t + \Delta t) \rangle = \langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle = \text{const} \quad (2.8)$$

iv) Restrictions. Chaque méthode impose des conditions sur les types de Hamiltonien qu'elle peut traiter.

v) Précision. L'erreur du calcul numérique est différente pour chaque méthode.

L'effort numérique pour chaque méthode est lié à tous ces critères, car on choisit le pas en temps en fonction des critères de stabilité, et de la précision souhaitée.

Méthode des différences finies (Askar, Cakmak, 1978)

Cette méthode consiste à développer l'opérateur d'évolution (2.5) en série de Taylor :

$$e^{-iH\Delta t} = 1 - iH\Delta t + O(\Delta t^2) \quad (2.9)$$

On peut écrire :

$$\begin{aligned} \Psi(t + \Delta t) &= [1 - iH\Delta t]\Psi(t) + O(\Delta t^2) \\ \Psi(t - \Delta t) &= [1 + iH\Delta t]\Psi(t) + O(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (2.10)$$

D'où on obtient :

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - 2i\Delta t H\Psi(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.11)$$

La norme et l'énergie ne sont pas conservées rigoureusement, mais les relations suivantes sont vérifiées :

$$\begin{aligned} \langle \Psi(t - \Delta t) | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi(t) | \Psi(t + \Delta t) \rangle \\ \langle \Psi(t - \Delta t) | H | \Psi(t) \rangle &= \langle \Psi(t) | H | \Psi(t + \Delta t) \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

Cette méthode est stable seulement si l'Hamiltonien est Hermitien, et sous la condition :

$$\Delta t < \frac{1}{|E_{max}|} \quad (2.13)$$

Ici, E_{max} est la valeur propre maximale de l'Hamiltonien discrétisé.

Méthode de Cayley (Taylor, 1983, Press et al, 1982)

On peut évaluer $\Psi(t + \Delta t/2)$, en utilisant la série de Taylor pour l'opérateur $e^{-iH\Delta t/2}$:

$$\begin{aligned} \Psi(t + \Delta t/2) &= e^{-iH\Delta t/2}\Psi(t) = e^{iH\Delta t/2}\Psi(t + \Delta t) \\ \Downarrow \\ (1 - iH\Delta t/2)\Psi(t) &= (1 + iH\Delta t/2)\Psi(t + \Delta t) + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (2.14)$$

D'où on obtient :

$$\Psi(t + \Delta t) = \frac{1 - iH\Delta t/2}{1 + iH\Delta t/2}\Psi(t) + O(\Delta t^3) \quad (2.15)$$

Cette méthode est stable et elle conserve la norme si l'Hamiltonien H est Hermitien.

Méthode de Lanczos (Nauts, Wayatt, 1983)

Dans la méthode de Lanczos, on exprime le propagateur dans une base optimale, qui est différente à chaque instant du temps et pour chaque fonction d'onde. On définit la base orthonormée des vecteurs q_k , $k = 0, \dots, N$ qui appartiennent à l'espace de Krylov, et qui sont définis

de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
|q_0\rangle &= |\Psi_0\rangle \\
|\phi_1\rangle &= H|q_0\rangle - \langle q_0|H|q_0\rangle|q_0\rangle \\
|q_1\rangle &= \frac{|\phi_1\rangle}{\langle \phi_1|\phi_1\rangle} \\
|\phi_2\rangle &= H|q_1\rangle - \langle q_1|H|q_1\rangle|q_1\rangle - \langle q_0|H|q_1\rangle|q_0\rangle \\
|q_2\rangle &= \frac{|\phi_2\rangle}{\langle \phi_2|\phi_2\rangle} \\
&\dots\dots\dots \\
|\phi_k\rangle &= H|q_{k-1}\rangle - \langle q_{k-1}|H|q_{k-1}\rangle|q_{k-1}\rangle - \langle q_{k-2}|H|q_{k-1}\rangle|q_{k-2}\rangle \\
|q_k\rangle &= \frac{|\phi_k\rangle}{\langle \phi_k|\phi_k\rangle}
\end{aligned} \tag{2.16}$$

L'Hamiltonien H est représenté dans la base des vecteurs q_k :

$$H \rightarrow H_N = \sum_{i,j=1}^N |q_i\rangle H_{ij} \langle q_j|, \quad H_{ij} = \langle q_i|H|q_j\rangle \tag{2.17}$$

Dans la base q_k , la matrice de H_N a une forme tridiagonale, et peut être diagonalisée facilement.

L'opérateur d'évolution est calculé dans une base des états propres de H_N , χ_j comme :

$$e^{-iH\Delta t}|\Psi_0\rangle = \sum_{j=1}^{N+1} |\chi_j\rangle e^{-iE_j\Delta t} \langle \chi_j|\Psi_0\rangle + O(\Delta t^{N+1}) \tag{2.18}$$

où

$$H_N|\chi_j\rangle = E_j|\chi_j\rangle \tag{2.19}$$

Cette méthode est inconditionnellement stable, et elle conserve la norme et l'énergie. L'erreur dépend du choix de pas en temps Δt et de l'ordre N . Dans la méthode de Lanczos, on choisit typiquement $N \sim 10$. Le pas de temps est lié à la valeur propre maximale de l'Hamiltonien sur la grille : $\Delta t \lesssim \frac{1}{E_{max}}$.

Méthode de Chebyshev (Tal-Ezer, Kosloff, 1984)

La méthode de Chebyshev est une méthode de propagation globale, i.e. une méthode qui permet d'utiliser des pas en temps très longs, parfois on peut utiliser un seul pas en temps pour tout l'intervalle de propagation. La méthode de Chebyshev est basée sur l'expansion polynômiale de l'opérateur d'évolution :

$$U(\Delta t) = e^{-iH\Delta t} = \sum_{n=1}^N c_n(\Delta t) P_n(H) + O(\Delta t^{n+1}) \tag{2.20}$$

Ici, P_n sont des polynômes d'ordre n . Dans la méthode de Chebyshev, on cherche à développer l'opérateur d'évolution en polynômes complexes de Chebyshev : $\Phi_n(x) = T_n(-ix)$, où $T_n(x)$ sont les polynômes de Chebyshev de premier type. Il a été démontré que le développement en polynômes complexes de Chebyshev $\Phi_n(x)$ donne la meilleure approximation d'une fonction $e^{\alpha x}$ (Tal-Ezer, Kosloff, 1984). Les polynômes de Chebyshev $\Phi_n(x)$ sont définis sur l'intervalle $x \in [-i, i]$. Pour cette raison, on doit renormaliser l'Hamiltonien :

$$H \mapsto H_{norm} = \frac{H - \left(\frac{E_{max} + E_{min}}{2}\right) I}{\frac{E_{max} - E_{min}}{2}} \quad (2.21)$$

Ici, E_{max} et E_{min} sont les valeurs maximale et minimale de l'énergie de l'Hamiltonien H sur la grille.

L'opérateur d'évolution devient :

$$e^{-iH\Delta t} = e^{-i\Delta t \frac{\Delta E_{grille}}{2} H_{norm}} e^{-i\Delta t \left(\frac{E_{max} + E_{min}}{2}\right)} \quad (2.22)$$

Ici, $\Delta E_{grille} = E_{max} - E_{min}$. Soit $x = -iH_{norm}$, $\alpha = \Delta t \frac{\Delta E_{grille}}{2}$. On cherche à développer l'opérateur d'évolution en polynômes complexes de Chebyshev. Les coefficients du développement sont :

$$c_n(\alpha) = \int_{-i}^i \frac{e^{i\alpha x} \Phi_n(x) dx}{\sqrt{1-x^2}} = 2J_n(\alpha) \quad (2.23)$$

$J_n(\alpha)$ sont les fonctions de Bessel ; $c_0 = J_0(\alpha)$.

Finalement, on obtient pour l'évolution de la fonction Ψ_0 :

$$\Psi(t_0 + \Delta t) \approx e^{-i\Delta t \left(\frac{E_{max} + E_{min}}{2}\right)} \sum_{n=0}^N c_n(\alpha) \Phi_n(x) \Psi_0 \quad (2.24)$$

Le terme $\Phi_n(x) \Psi_0$ est calculé en utilisant la relation de récurrence pour $\Phi_n(x)$:

$$\Phi_{n+1}(x) \Psi_0 = -2iH_{norm} \Phi_n(x) \Psi_0 + \Phi_{n-1}(x) \Psi_0 \quad (2.25)$$

La méthode de Chebyshev ne conserve pas la norme et l'énergie, mais cela ne présente pas de problème, à cause de convergence exponentielle avec N . La méthode est stable, mais elle devient instable si l'intervalle énergétique ΔE_{grille} est sous-estimé. On doit choisir $N > \Delta E_{grille} t$, pour que la somme (2.24) converge. Si $N > \Delta E_{grille} t$, les fonctions $J_n(\alpha)$ décroissent exponentiellement, et la convergence est très rapide. La méthode de Chebyshev peut être utilisée seulement avec des Hamiltoniens indépendants du temps.

Méthode de Split (Fleit, Fleck, 1982)

La méthode de propagation de "Split operator" est basée sur la représentation de l'exponentielle d'une somme d'opérateurs comme :

$$\exp(-i(A+B)\Delta t) = \exp(-iA\frac{\Delta t}{2}) \exp(-iB\Delta t) \exp(-iA\frac{\Delta t}{2}) + O(\Delta t^3). \quad (2.26)$$

Le premier terme négligé dans ce développement est :

$$\frac{i(\Delta t)^3}{24} [A + 2B, [A, B]] \quad (2.27)$$

On peut calculer l'opérateur d'évolution (2.5) en divisant l'Hamiltonien H en deux, ou plusieurs parties. L'avantage de cette méthode est que les différentes parties de l'Hamiltonien peuvent être évaluées dans différentes représentations, dans lesquelles ces parties sont diagonales. Par exemple, on peut choisir $A = V$, et $B = T$, où $H = V + T$, V le potentiel et T est l'opérateur de l'énergie cinétique. Dans ce cas, on peut calculer V dans la représentation des coordonnées, et T dans la représentation des impulsions. On peut également utiliser la méthode de Cayley, des différences finies ou de Lanczos pour évaluer une des parties de l'opérateur d'évolution, $e^{-iA\frac{\Delta t}{2}}$ ou $e^{-iB\Delta t}$.

Le propagateur "Split" est unitaire, et il conserve la norme de la fonction d'onde, mais ne conserve pas l'énergie. Cette méthode de propagation est stable indépendamment du pas en temps.

2.2.2 Méthode utilisée dans ce travail

Les différentes méthodes de propagation ont été utilisées pour traiter différents problèmes de physique. Par exemple, les méthodes de Lanczos et de Chebyshev sont très largement utilisées pour traiter des problèmes de la dynamique moléculaire, c'est à dire pour la propagation dans le cas de particules lourdes. Il n'est pas commode d'utiliser ces méthodes pour traiter l'évolution d'un électron.

En effet, le potentiel d'interaction d'un électron avec un projectile (atome ou ion) contient le terme de potentiel Coulombien $-\frac{1}{r}$. Pour pouvoir décrire la variation rapide de la fonction d'onde près de l'origine, une grille avec un pas très petit est nécessaire. Le spectre du Hamiltonien sur la grille contient alors des énergies très grandes. Cela amène deux problèmes.

Un problème est lié à la convergence de la méthode de Chebyshev : le nombre des termes du développement N est lié au spectre : $N > E_{\max}t$, où $E_{\max}$ est l'énergie maximale sur la grille.

Si E_{max} devient très grand, le nombre de termes nécessaires pour la convergence est très grand aussi.

L'autre problème est lié au traitement des grands nombres par l'ordinateur, ou "erreur d'arrondi" : l'ordinateur garde seulement un certain nombre de chiffres significatifs pour un nombre. Les méthodes de Lanczos et de Chebyshev sont liées au calcul des termes $H^n \Psi$. Si l'Hamiltonien sur une grille contient des fréquences très grandes par rapport au reste du spectre, l'erreur d'arrondi mène à ce que le terme $E_{max}^n \Psi$ devienne dominant, et les autres termes sont perdus. Donc, les basses fréquences sont mal traitées dans ce cas.

Pour traiter l'évolution d'un électron dans le problème de TCR projectile-surface, Ermoshin et Kazansky, 1996, ont choisi la méthode de "Split". Cette méthode sera utilisée dans les applications présentées dans cette thèse. Les méthodes de calcul des différentes parties de "Split", utilisées dans cette thèse, vont être discutées dans la Section 2.5.3.

2.3 Représentation spatiale

2.3.1 Différentes méthodes de représentation spatiale

Il existe plusieurs méthodes de discrétisation de la fonction d'onde (Cerjan, 1993, Broeckhove, Lathouwers, 1992, Colbert, Miller, 1992). Ici, on va mentionner quelques-unes de ces méthodes.

Représentation sur une grille On peut représenter la fonction d'onde $\Psi(q)$ qui dépend d'une coordonnée q sur une grille de points q_i , $i = 1, \dots, N$. Pour simplifier, on va discuter dans cette section les grilles avec un pas constant $\Delta q = q_{i+1} - q_i$. La fonction d'onde est représentée alors par un vecteur :

$$\Psi_i^{grille} = \Psi(q_i) \quad (2.28)$$

L'opérateur de potentiel $V(q)$ est diagonal dans cette représentation, et on peut calculer :

$$V(q)\Psi(q) \approx V(q_i)\Psi(q_i) \quad (2.29)$$

L'opérateur de l'énergie cinétique $T = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dq^2}$ n'est pas diagonal. Pour le calculer, on peut utiliser la méthode des différences finies :

$$\begin{aligned} (T\Psi(q))_i &\approx -\frac{1}{2\Delta q} \frac{d}{dq} \left(\left(\frac{d\Psi^{grille}}{dq} \right)_{i+1/2} - \left(\frac{d\Psi^{grille}}{dq} \right)_{i-1/2} \right) \approx -\frac{1}{2\Delta q} \left(\frac{\Psi_{i+1}^{grille} - \Psi_i^{grille}}{\Delta q} - \frac{\Psi_i^{grille} - \Psi_{i-1}^{grille}}{\Delta q} \right) \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\Psi_{i+1}^{grille} + \Psi_{i-1}^{grille} - 2\Psi_i^{grille}}{\Delta q^2} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Cette estimation est précise seulement si le pas de grille Δq est petit. On va revenir à ce problème plus loin.

Représentation dans une base On peut définir la fonction d'onde via un développement sur une base de fonctions orthogonales $g_n(q)$.

$$\Psi(q) \approx \Psi(q)^{base} = \sum_{i=1}^N a_i g_i(q) \quad (2.31)$$

Les fonctions $g_n(q)$ sont analytiques dans le domaine d'intérêt, et satisfont les conditions à la limite spécifiques du problème étudié. Dans cette représentation finie la fonction d'onde est donnée par les coefficients a_n .

Les opérateurs de l'énergie potentielle V et de l'énergie cinétique T deviennent les matrices :

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \langle g_i | V | g_j \rangle \\ T_{ij} &= \langle g_i | T | g_j \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

L'action de ces opérateurs sur la fonction d'onde est calculée par multiplication :

$$\begin{aligned} V\Psi(q) &\mapsto \sum_{j=1}^N V_{ij} a_j, \quad i = 1, \dots, N \\ T\Psi(q) &\mapsto \sum_{j=1}^N T_{ij} a_j, \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (2.33)$$

Notez qu'on a besoin de N^2 multiplications pour calculer l'action des opérateurs V et T sur la fonction d'onde.

Méthode pseudo-spectrale (ou de collocation) Dans la méthode pseudo-spectrale, on utilise à la fois la grille des points q_i , $i = 1, \dots, N$, et le développement sur une base.

On définit la fonction d'onde via un développement sur une base de fonctions orthonormées $g_n(q)$.

$$\Psi(q) \approx \Psi(q)^{base} = \sum_{i=1}^N a_i g_i(q) \quad (2.34)$$

Sur les points de la grille q_i , on impose la relation :

$$\Psi(q_i) = \Psi(q_i)^{grille} = \sum_{n=1}^N a_n g_n(q_i), \quad i = 1, \dots, N \quad (2.35)$$

La matrice de collocation G_{ij} est définie par :

$$G_{ij} = g_i(q_j) \quad (2.36)$$

Si les $g_i(q_j)$ sont linéairement indépendants, on peut inverser la matrice G_{ij} , et on obtient :

$$a_j = \sum_{i=1}^N G_{ji}^{-1} \Psi_i^{grille} \quad (2.37)$$

Cette relation permet de passer d'une représentation à l'autre. Dans ce cas, on calcule l'action de V dans la représentation de la grille :

$$(V\Psi(q))_i \approx V(q_i) \Psi_i^{grille} \quad (2.38)$$

L'opérateur de l'énergie cinétique est calculé dans la représentation spectrale :

$$\left(T\Psi^{grille} \right)_i = \sum_{j=1}^N (Tg_j(q))_{q=q_i} a_j = \sum_{j=1}^N (Tg_j(q))_{q=q_i} \left(\sum_{k=1}^N G_{jk}^{-1} \Psi_k^{grille} \right) = \sum_{k=1}^N M_{ik} \Psi_k^{grille} \quad (2.39)$$

Où M_{ik} est la matrice de l'opérateur T :

$$M_{ik} = \sum_{j=1}^N (Tg_j(q))_{q=q_i} G_{jk}^{-1} \quad (2.40)$$

Il existe plusieurs méthodes de collocation, la différence entre ces méthodes réside dans le choix des fonctions $g_i(q)$. La méthode de Fourier (Kosloff et Kosloff, 1983) et la méthode DVR (Discrete Variable Representation) (Light et al, 1984, Lill et al, 1982) font partie des méthodes de collocation.

Méthode de Fourier La méthode de Fourier est une méthode de collocation développée par Kosloff et Kosloff, 1983. Cette méthode utilise une représentation des fonctions d'onde sur une grille de points q_i équidistants et dans une base d'ondes planes. $L = N\Delta q$ est la longueur de la grille. La fonction d'onde $\Psi(q)$ est représentée par les N fonctions orthogonales exponentielles du type :

$$g_k(q) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i \frac{2\pi k q}{L}} \quad (2.41)$$

Avec $k = (-N/2 + 1, \dots, 0, \dots, N/2)$. Ces fonctions satisfont la relation d'orthogonalité :

$$\sum_{i=1}^N g_l^*(q_i) g_k(q_i) = \delta_{k,l}, \quad (2.42)$$

et la relation de fermeture sur la grille :

$$\sum_{k=-N/2+1}^{N/2} g_k^*(q_l) g_k(q_i) = \delta_{l,i}. \quad (2.43)$$

Pour démontrer la relation (2.43), on écrit :

$$\begin{aligned} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} g_k^*(q_l) g_k(q_i) &= \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{i \frac{2\pi k q_i}{L}} e^{-i \frac{2\pi k q_l}{L}} = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{i \frac{2\pi k (i-l)}{N}} \\ &= \frac{1}{N} \exp \left[i \frac{2\pi}{N} (i-l) (1 - N/2) \right] \frac{1 - e^{i 2\pi (i-l)}}{1 - e^{i 2\pi / N}} = \delta_{i,l} \end{aligned} \quad (2.44)$$

La fonction d'onde $\Psi(q)$ est représentée par son développement dans la base $g_k(q)$:

$$\Psi(q) \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{i \frac{2\pi k q}{L}} \quad (2.45)$$

Avec la condition :

$$\Psi(q_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{i \frac{2\pi k q_i}{L}} \quad (2.46)$$

Si on tient compte de la relation de fermeture et de (2.46), les coefficients de développement a_k sont donnés par :

$$a_k = \sum_{i=1}^N \Psi(q_i) g_k^*(q_i) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N \Psi(q_i) e^{-i \frac{2\pi k q_i}{L}} = \Psi_k^{base} \quad (2.47)$$

Les relations (2.45) et (2.47) sont les analogues discrets des transformées de Fourier continues qui font le passage entre les représentations de la position $|q\rangle$ et de l'impulsion $|p\rangle$:

$$\Psi(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(p)^{base} e^{ipq} dp \quad (2.48)$$

$$\Psi(p)^{base} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(q) e^{-ipq} dq \quad (2.49)$$

Cela signifie que le coefficient du développement a_k peut être interprété comme la valeur de la fonction d'onde dans la représentation des impulsions, au point $p_k = 2\pi k/L$, avec $k = -N/2 + 1, \dots, N/2$: $a_k = \Psi(p_k)^{base}$, et donc la grille uniforme des impulsions est construite automatiquement, avec $\Delta p = 2\pi/L$. La grille des impulsions s'étend de $-p_{max}$ à p_{max} , avec

$$p_{max} = \frac{\pi}{\Delta q}. \quad (2.50)$$

L'opérateur de l'énergie potentielle est évalué sur la grille :

$$V(q_i)\Psi(q_i) \quad (2.51)$$

Dans la représentation des impulsions, l'opérateur $T = -\frac{1}{2}\frac{d^2}{dq^2}$ est diagonal :

$$T(p_k) = \frac{p_k^2}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi k}{\Delta q N} \right)^2, \quad k = -N/2 + 1, \dots, 0, \dots, N/2 \quad (2.52)$$

Pour évaluer son action sur la fonction d'onde, on calcule :

$$T\Psi(q_i) = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{i2\pi k q_i} T(p_k) \sum_{j=1}^N e^{-i2\pi k q_j/L} \Psi(q_j) \quad (2.53)$$

L'avantage numérique de cette procédure est l'utilisation de la routine FFT (Fast Fourier Transform) dont le temps de calcul augmente comme $O(N \log_2 N)$. L'efficacité maximale de la FFT est atteinte pour un nombre de points de la grille q_i égal à une puissance de 2.

L'impulsion maximale sur une grille p_{max}^g est différente pour les différentes méthodes de discrétisation, car les méthodes d'évaluation de T sont différentes aussi. On va comparer l'évaluation de l'opérateur de l'énergie cinétique dans la méthode des différences finies et la méthode de Fourier.

T_q : comparaison des deux schémas d'évaluation Dans la représentation des impulsions, l'opérateur de l'énergie cinétique est calculé exactement. Maintenant, appliquons l'opérateur de l'énergie cinétique calculé avec le schéma de différences finies T_q^{DF} (2.30) à l'onde plane $\Psi = e^{ip_k q}$:

$$T_q^{DF} e^{ip_k q} = -\frac{1}{2} \frac{e^{ip_k(q+\Delta q)} + e^{ip_k(q-\Delta q)} - 2e^{ip_k q}}{\Delta q^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{2 \sin(p_k \Delta q / 2)}{\Delta q} \right)^2 e^{ip_k q} \quad (2.54)$$

La comparaison des spectres des opérateurs (2.52) et (2.54) est montrée sur la figure 2.1. Le spectre (2.52) calculé dans la représentation de Fourier est exact. On voit que, quand l'impulsion croît, le spectre des différences finies dévie de plus en plus de la valeur correcte. C'est la raison pour laquelle le schéma des différences finies demande une grille avec un pas plus petit que le schéma avec transformée de Fourier. En général on considère que au moins vingt points sur la longueur d'onde de Broglie sont nécessaires pour obtenir une précision suffisante dans le cas des différences finies, tandis que deux points seulement sont nécessaires dans le cas de la méthode de Fourier (Kosloff, 1996). Pour cette raison, dans ce travail, comme on verra plus

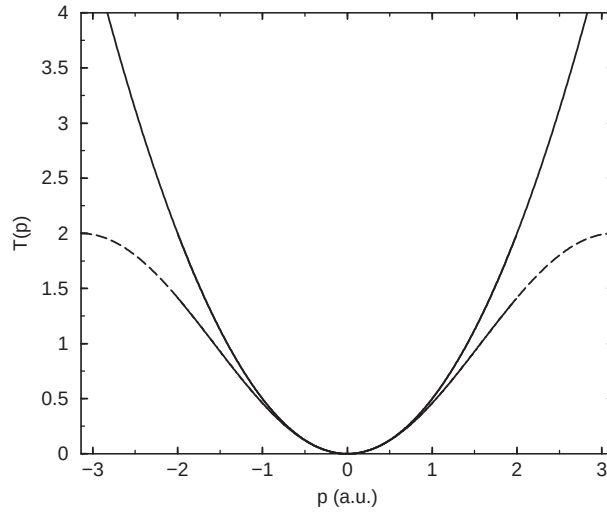


FIG. 2.1 – La comparaison des spectres des opérateurs d'énergie cinétique T_z (2.52) et (2.54).

loin, la méthode des différences finies est toujours associée à une optimisation de la grille. Un changement de coordonnées permet d'adapter le pas de la grille au comportement local de la longueur d'onde de de Broglie.

En diminuant le pas de la grille, on gagne en précision. Le prix à payer est le coût plus élevé en volume de calcul et l'introduction de composantes de haute énergie dont on n'a pas nécessairement besoin dans le paquet d'ondes.

2.3.2 Méthode utilisée dans ce travail

Comme on a déjà mentionné, dans ce travail on va utiliser la méthode "Split" pour la propagation en temps. Cette méthode permet d'utiliser différentes représentations de la fonction d'onde pour calculer les différentes parties du Hamiltonien. Ici, on utilise la représentation Fourier et la représentation sur une grille de points.

2.4 Potentiel absorbant

Si on utilise la représentation de la fonction d'onde sur une grille q_i , on doit se poser la question de la taille de la grille nécessaire pour décrire le système et sur les conditions aux bords de la grille. Si on veut décrire des états localisés, les réponses à ces questions sont relativement évidentes : la grille doit être suffisamment grande pour que la fonction d'onde de l'état localisé

devienne zéro aux bords de la grille. Mais ces questions sont plus compliquées si on veut décrire des états de diffusion. La grille devrait être infiniment grande, ce qui, évidemment, n'est pas possible. Si on utilise une grille de taille finie, on peut imposer au paquet d'ondes d'avoir un comportement d'onde sortante aux bords de la grille. On peut le faire en introduisant un potentiel complexe absorbant sur les bords de la grille (Kosloff et Kosloff, 1986, Neuhauser et Baer, 1989, Vibok et Balint-Kurti, 1992, Riss et Meyer, 1996). Le potentiel complexe absorbant empêche la réflexion du paquet d'ondes sur les bords de la grille et donc le résultat du calcul dans la zone interne est identique à celui qui serait obtenu dans une boîte de taille infinie.

Dans ce travail on a utilisé un potentiel imaginaire du type :

$$V_{abs} = \begin{cases} -iA_1(q_{max} - q - L_1)^2, & q_{max} - q < L_1 \\ -iA_2(q - q_{min} - L_2)^2, & q - q_{min} < L_2 \\ 0, & q_{min} + L_2 \leq q \leq q_{max} - L_1 \end{cases} \quad (2.55)$$

Ici, L_1, L_2 sont les tailles des zones d'action du potentiel absorbant. Les paramètres A_i et L_i sont déterminés en fonction du domaine d'énergie considéré avec les critères :

- la partie lente du paquet d'ondes qui rencontre la région du potentiel absorbant ne doit pas être réfléchié ; pour cela, la taille de la zone du potentiel doit être supérieure à quelques longueurs d'ondes maximales contenus dans le paquet d'ondes, et la pente du potentiel absorbant ne doit pas être trop raide sur l'échelle de la longueur d'onde maximale ;

- la partie rapide du paquet d'ondes qui entre dans la région du potentiel absorbant ne doit pas être transmise.

2.5 Le processus de TCR projectile/surface

Maintenant, on va présenter les détails de la méthode de propagation de paquets d'ondes, adaptée au traitement du problème de TCR entre un projectile et une surface métallique qui a été utilisée dans les applications présentées dans cette thèse. On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$i\frac{\partial\Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (2.56)$$

Ici, H est l'Hamiltonien du système : $H = T + V_{tot}$. On va considérer l'évolution du paquet d'ondes d'un électron impliqué dans le TCR, dans le potentiel créé par le projectile et la surface métallique V_{tot} .

$$V_{tot} = V_{met} + V_{proj} + \Delta V_{met} + autres \quad (2.57)$$

Ici, V_{met} est le potentiel d'interaction de l'électron avec le métal, V_{proj} est le potentiel d'interaction de l'électron avec le projectile, ΔV_{met} est le changement de potentiel d'interaction avec le métal dû à la présence du projectile. On peut avoir également d'autres composantes de V_{tot} , par exemple un potentiel d'interaction de l'électron avec un adsorbat, où avec un champ extérieur. On ne présente pas la forme explicite des potentiels qui font partie de V_{tot} dans ce Chapitre. On va seulement mentionner que $V_{met} = V_{met}(z)$, où z est la distance électron-métal, $V_{proj} = V_{proj}(r)$, où r est la distance entre l'électron et le projectile.

Dans ce travail, on va utiliser les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) . Ce choix de système de coordonnées est lié à la symétrie du système projectile+surface par rapport à la normale à la surface, qui passe par le centre du projectile. Cette normale est choisie comme axe z .

2.5.1 Coordonnées cylindriques et changement de fonction d'onde

Dans les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) , l'Hamiltonien H s'écrit :

$$H = V_{tot}(\rho, z) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) - \frac{m^2}{\rho^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) = T_\rho + T_z + V_{tot} \quad (2.58)$$

Ici, m est la projection du moment angulaire de l'électron sur l'axe z .

Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999 ont proposé de faire le changement de fonction d'onde suivant, qui permet d'augmenter la précision du calcul :

$$\Psi = \frac{f}{\sqrt{\rho}} \quad (2.59)$$

En substituant cette expression dans (2.56), on obtient l'équation pour f :

$$i \frac{\partial f}{\partial t} = \sqrt{\rho} H \frac{1}{\sqrt{\rho}} f = \tilde{H} f \quad (2.60)$$

Donc, le nouveau opérateur $\tilde{T}_\rho$ s'écrit :

$$\tilde{T}_\rho = -\frac{1}{2\sqrt{\rho}} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \frac{1}{\sqrt{\rho}} \right) \quad (2.61)$$

En développant l'expression (2.61), on obtient :

$$\tilde{T}_\rho = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{4\rho^2} \right) \quad (2.62)$$

Le terme $\frac{1}{4\rho^2}$ change rapidement autour de $\rho = 0$, on doit prendre ce fait en compte quand on fait la représentation sur une grille.

2.5.2 Représentation sur une grille

En utilisant la symétrie cylindrique des potentiels par rapport à l'axe z , on peut développer la fonction d'onde modifiée (2.59) de l'électron actif dans le TCR $f(\vec{r}, t)$ comme :

$$f(\vec{r}, t) = \sum_m \psi_m(\rho, z, t) e^{im\phi} \quad (2.63)$$

m est un bon nombre quantique et les différentes composantes m de la fonction d'onde évoluent indépendamment. Dans les problèmes considérés dans les chapitres 3 et 4, on considère les fonctions avec $m = 0$, à cause de la symétrie des fonctions d'onde initiales. En prenant $m = 0$, on obtient un problème à 2D : (ρ, z) . La fonction d'onde est représentée sur une grille (ρ, z) . La taille de la grille varie selon le problème considéré.

Pour pouvoir reproduire la variation rapide de la fonction d'onde près de $\rho = 0$, on utilise un changement de variable sur l'axe ρ :

$$\rho = \chi(y) \quad (2.64)$$

Sur l'axe z , on peut utiliser ou ne pas utiliser de changement de variable. Cela dépend du problème considéré : le changement de variable permet d'optimiser le nombre des points, mais empêche l'utilisation de la transformation de Fourier rapide, laquelle demande une grille uniforme. Dans le chapitre 3 de la thèse, on ne fait pas de changement de coordonnées sur l'axe z , et dans le chapitre 4 on fait le changement de coordonnées suivant :

$$z = \varphi(x) \quad (2.65)$$

Ensuite, une grille de points (x_i, y_j) est définie, avec les pas de grille Δx et Δy constants :

$$\begin{aligned} x_i &= x_0 + \Delta x(i - 1), \quad x_0 = \text{const}, \quad i = 0, \dots, N_z \\ y_j &= y_0 + \Delta y(j - 1), \quad y_0 = \text{const}, \quad j = 0, \dots, N_\rho. \end{aligned} \quad (2.66)$$

T_z et T_ρ dans la représentation sur une grille

En évaluant les opérateurs de l'énergie cinétique T_z et $\tilde{T}_\rho$ donnés par les formules (2.57) et (2.61) sur une grille (x_i, y_j) , on doit prendre en compte les changements de coordonnées (2.65) et (2.64). On écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} &= \frac{1}{\varphi'} \frac{d}{dx}, \quad \varphi' = \frac{d\varphi}{dx} \\ \frac{d}{d\rho} &= \frac{1}{\chi'} \frac{d}{dy}, \quad \chi' = \frac{d\chi}{dy} \end{aligned} \quad (2.67)$$

On utilise le schéma des différences finies à trois points (2.30) pour évaluer T_z :

$$\begin{aligned} (T_z f)_{i,j} &= \frac{-1}{2\phi'_i \Delta x} \left(\frac{1}{\phi'_{i+\frac{1}{2}}} \left(\frac{df}{dx} \right)_{i+\frac{1}{2},j} - \frac{1}{\phi'_{i-\frac{1}{2}}} \left(\frac{df}{dx} \right)_{i-\frac{1}{2},j} \right) \\ &= \frac{-1}{2\phi'_i \Delta x^2} \left[\frac{1}{\phi'_{i+\frac{1}{2}}} (f_{i+1,j} - f_{i,j}) - \frac{1}{\phi'_{i-\frac{1}{2}}} (f_{i,j} - f_{i-1,j}) \right] \end{aligned} \quad (2.68)$$

Ici, $\chi_j = \chi(y_j)$, et $\phi_i = \phi(x_i)$.

De manière analogue, obtient pour $\tilde{T}_p$ (2.61) :

$$(\tilde{T}_p f)_{i,j} = \frac{1}{2\chi'_j \sqrt{\chi_j} \Delta y^2} \left(\frac{\chi_{j+\frac{1}{2}}}{\chi'_{j+\frac{1}{2}}} \left[\frac{f_{i,j+1}}{\sqrt{\chi_{j+1}}} - \frac{f_{i,j}}{\sqrt{\chi_j}} \right] - \frac{\chi_{j-\frac{1}{2}}}{\chi'_{j-\frac{1}{2}}} \left[\frac{f_{i,j}}{\sqrt{\chi_j}} - \frac{f_{i,j-1}}{\sqrt{\chi_{j-1}}} \right] \right) \quad (2.69)$$

Le terme de potentiel V_{tot}

Le potentiel total V_{tot} (2.57) peut avoir des parties locales et non-locales :

$$V_{tot} = V_{loc} + V_{non-loc} \quad (2.70)$$

Le terme de potentiel local est calculé directement :

$$(V f)_{i,j} = V(\phi_i, \chi_j) f_{i,j} \quad (2.71)$$

Dans les cas considérés dans cette thèse, le potentiel non-local est exprimé sous la forme suivante impliquant des projecteurs :

$$V_{non-loc} = \sum_k \frac{|\zeta_k\rangle \langle \zeta_k|}{\alpha_k} \quad (2.72)$$

Les fonctions $\zeta_k(\rho, z)_{i,j} = \zeta_k(\phi_i, \chi_j)$ et les coefficients α_k sont connus. Les fonctions ζ_k sont orthogonales. Le nombre de termes dans la somme (2.72) est restreint. On calcule :

$$(V_{non-loc} f)_{i,j} = \sum_k \frac{\langle \zeta_k | f \rangle \zeta_k(\phi_i, \chi_j)}{\alpha_k} \quad (2.73)$$

2.5.3 Schéma de propagation

On doit calculer l'opérateur d'évolution $e^{-i\tilde{H}\Delta t}$, avec $\tilde{H} = V_{tot} + T_z + \tilde{T}_p$.

Comme on a déjà mentionné, on utilise le schéma de "Split" pour la propagation de la fonction d'onde.

L'évaluation du terme d'énergie potentielle $e^{-iV_{loc}\Delta t} f$ dans le cadre du schéma de "Split" est le plus facile dans la représentation des coordonnées, où cet opérateur est diagonal. On peut calculer directement $e^{-iV_{loc}(\varphi_i, \chi_j)\Delta t} f_{i,j}$.

Maintenant, considérons l'évaluation de $e^{-iV_{non-loc}\Delta t}$. Ce terme peut être évalué de la manière suivante :

$$\begin{aligned} e^{-i\Delta t \frac{|\zeta\rangle\langle\zeta|}{\alpha}} &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i\Delta t}{\alpha} \right)^n \frac{1}{n!} (|\zeta\rangle\langle\zeta|)^n = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{-i\Delta t}{\alpha} \right)^n \frac{1}{n!} \langle\zeta|\zeta\rangle^{n-1} |\zeta\rangle\langle\zeta| \\ &= \left[e^{\frac{-i\Delta t}{\alpha} \langle\zeta|\zeta\rangle} - 1 \right] \frac{|\zeta\rangle\langle\zeta|}{\langle\zeta|\zeta\rangle} + 1 = A |\zeta\rangle\langle\zeta| + 1 \end{aligned} \quad (2.74)$$

Où $A = \frac{e^{\frac{-i\Delta t}{\alpha} \langle\zeta|\zeta\rangle} - 1}{\langle\zeta|\zeta\rangle}$. On obtient donc :

$$\left(e^{-iV_{non-loc}\Delta t} f \right)_{ij} = \left(\left[\sum_k A_k |\zeta_k\rangle\langle\zeta_k| + 1 \right] |f\rangle \right)_{ij} = \sum_k A_k \langle\zeta_k|f\rangle \zeta_k(\varphi_i, \chi_j) + f(\varphi_i, \chi_j) \quad (2.75)$$

Notez que l'action de l'opérateur $e^{-iV_{non-loc}\Delta t}$ sur f est calculée exactement.

Pour évaluer les opérateurs $e^{-iT_z\Delta t}$ ou $e^{-i\tilde{T}_p\Delta t}$ dans la représentation spatiale, l'approximation de Cayley (2.15) est utilisée. A partir des expressions (2.15), (2.68), (2.69), on peut obtenir le système tridiagonal d'équations reliant la fonction d'onde que l'on connaît : $f(\rho, z, t)$ et celle qu'on veut calculer $f(\rho, z, t + \Delta t)$. Prenons l'exemple suivant : $f(t + \Delta t) = e^{-iT_z\Delta t} f(t)$. On écrit :

$$\left(1 + i \frac{\Delta t}{2} T_z \right) f(t + \Delta t) = \left(1 - i \frac{\Delta t}{2} T_z \right) f(t) \quad (2.76)$$

En utilisant la discrétisation (2.68), on obtient pour la partie gauche de (2.76) :

$$\begin{aligned} f_{i,j}(t + \Delta t) - i \frac{\Delta t}{4\phi_i' \Delta x^2} \left[\frac{1}{\phi_{i+\frac{1}{2}}'} (f_{i+1,j}(t + \Delta t) - f_{i,j}(t + \Delta t)) - \frac{1}{\phi_{i-\frac{1}{2}}'} (f_{i,j}(t + \Delta t) - f_{i-1,j}(t + \Delta t)) \right] \\ = a_i f_{i+1,j}(t + \Delta t) + b_i f_{i,j}(t + \Delta t) + c_i f_{i-1,j}(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (2.77)$$

Où a_i , b_i , et c_i sont des coefficients complexes. Une équation analogue est obtenue pour la partie droite de (2.76).

A partir de (2.77), on obtient un système d'équations tridiagonal :

$$\begin{aligned} a_i f_{i+1,j}(t + \Delta t) + b_i f_{i,j}(t + \Delta t) + c_i f_{i-1,j}(t + \Delta t) &= -a_i f_{i+1,j}(t) + b_i^* f_{i,j}(t) - c_i f_{i-1,j}(t), \\ i &= 0, \dots, N_z \end{aligned} \quad (2.78)$$

La fonction d'onde est égale à zéro aux bords de la grille en x . La résolution du système (2.78) fournit alors la fonction propagée à l'instant $t + \Delta t$.

Pour évaluer $e^{-i\tilde{T}_p\Delta t}$, on utilise une méthode analogue, qui nous mène aussi à un système d'équations tridiagonal. La fonction d'onde est égale à zéro au bord supérieur en y . Le premier point de la grille en y est pris comme $y_0 = \Delta y/2$. Cela permet d'évaluer les coefficients dans (2.61) pour $j = 0$, en prenant $\chi_{-\frac{1}{2}} = 0$.

Le schéma de propagation qu'on vient de présenter conserve la norme de la fonction d'onde, si on définit la norme comme :

$$\langle f|f \rangle = \sum_{i,j} f_{i,j}^* f_{i,j} \phi_i' \chi_j' \quad (2.79)$$

Si on utilise une grille uniforme en z , le terme $e^{-iT_z\Delta t}$ peut être calculé aussi dans la représentation de Fourier, dans lequel T_z est diagonal. Donc, $e^{-iT_z\Delta t}$ est calculé directement, en utilisant la formule (2.52). Dans ce cas, on fait la transformation de Fourier de $f(z)$, puis on calcule $e^{-iT_z\Delta t}$, et ensuite on fait la transformée de Fourier inverse.

2.5.4 Potentiel absorbant

Dans ce travail on a utilisé un potentiel absorbant de forme (2.55) :

$$V_z = \begin{cases} -iA_1(z_{\max} - z - L_1)^2, & z_{\max} - z < L_1 \\ -iA_2(z - z_{\min} - L_2)^2, & z - z_{\min} < L_2 \\ 0, & z_{\min} + L_2 \leq z \leq z_{\max} - L_1 \end{cases} \quad (2.80)$$

$$V_\rho = \begin{cases} -iA_3(\rho_{\max} - \rho)^2, & \rho_{\max} - \rho < L_3 \\ 0, & \rho_{\max} - \rho > L_3 \end{cases}$$

Avec les paramètres : $L_1 = 50 \text{ u.a.}$, $L_2 = 50 \text{ u.a.}$, $L_3 = 30 \text{ u.a.}$, $A_1 = 0.00025 \text{ u.a.}$, $A_2 = 0.0002 \text{ u.a.}$, $A_3 = 0.0004 \text{ u.a.}$

2.6 Méthodes d'analyse

Supposons le problème non-stationnaire (2.1) résolu. La question qui se pose est : quelles sont les caractéristiques du système que l'on peut obtenir à partir de cette solution ? A première vue, la réponse est évidente : on doit être capable d'extraire toute l'information nécessaire à partir de la fonction d'onde $\Psi(t)$, car c'est une solution complète de l'équation de Schrödinger. Ce point de vue est tout à fait correct. Néanmoins, on a besoin d'algorithmes efficaces pour extraire cette information. Dans la suite de ce chapitre, on va discuter quelques uns de ces algorithmes.

2.6.1 Cas statique

Dans le problème statique, on étudie l'évolution de la fonction d'onde de l'électron pour une distance projectile-surface fixe. Le choix de la fonction d'onde initiale $|\Psi(\rho, z, t = 0)\rangle = |\Psi_0(\rho, z)\rangle$ peut varier selon le problème considéré. On doit choisir une fonction d'onde initiale qui ressemble à la fonction d'onde du système qu'on veut analyser. En d'autres termes, le recouvrement $\langle \Psi_0 | \Psi_{res} \rangle$ où Ψ_{res} est la fonction d'onde d'un état résonnant du système doit être nettement différent de zéro. D'habitude, on choisit la fonction d'onde qui correspond au projectile libre. Suite à la propagation temporelle on obtient $|\Psi(\rho, z, t)\rangle$, et on définit l'amplitude de survie de l'électron dans l'état initial :

$$A(t) = \langle \Psi_0(\rho, z) | \Psi(\rho, z, t) \rangle = \langle \Psi_0(\rho, z) | e^{-iHt} | \Psi_0(\rho, z) \rangle \quad (2.81)$$

Ici, H est l'Hamiltonien du système, avec les fonctions propres $|\phi_j\rangle$ et $|\phi_\epsilon\rangle$ correspondant aux états liés discrets et aux états d'un continuum :

$$H = \sum_j \epsilon_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j| + \int d\epsilon \epsilon |\phi_\epsilon\rangle \langle \phi_\epsilon| \quad (2.82)$$

La transformée de Laplace de la probabilité de survie $A(t)$ est :

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{i(\omega + i\eta)t} A(t) = \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \langle \Psi_0 | \frac{1}{\omega + i\eta - H} | \Psi_0 \rangle = \frac{i}{\pi} \langle \Psi_0 | G^+(\omega) | \Psi_0 \rangle \quad (2.83)$$

En pratique, le facteur $+i\eta$ est assuré par l'utilisation d'un potentiel absorbant. Dans (2.83), $G^+(\omega)$ est la fonction de Green. Comme on a montré dans le chapitre 1, la fonction de Green est liée à la densité d'états projetée sur l'état $|\Psi_0\rangle$:

$$n(\omega) = \sum_j |\langle \phi_0 | \phi_j \rangle|^2 \delta(\omega - E_j) + \int |\langle \Psi_0 | \phi_\epsilon \rangle|^2 \delta(\omega - \epsilon) d\epsilon = -\frac{1}{\pi} \Im \langle \Psi_0 | G^+(\omega) | \Psi_0 \rangle = \Re[g(\omega)] \quad (2.84)$$

L'utilisation de la notation $\delta(\omega - E_j)$ dans le premier terme de (2.84) est abusive, le sens de cette notation est que $n(\omega)$ présente un pic infiniment étroit à chaque état lié E_j . En pratique, le temps de propagation est fini, et les pics de $n(\omega)$ qui correspondent aux états liés ont des largeurs finies, qui sont d'autant plus petites que le temps de propagation est long. $n(\omega)$ présente un ou plusieurs pics lorentziens aux positions des résonances (chapitre 1). Cela peut être utilisé pour obtenir les énergies E et les largeurs Γ des niveaux du système. Mais cette procédure n'est précise que si le temps de propagation est suffisamment long pour que la transformée de Laplace (2.83) soit convergée. Pour cela, l'amplitude de survie $A(t)$ doit être devenue quasi nulle à cause

du transfert de l'électron dans le métal. Pour des résonances étroites, cette condition impose des temps de propagation extrêmement longs.

Pour éviter les temps de propagation longs, on peut analyser directement la fonction $A(t)$ (2.81) comme une superposition de quelques termes exponentiels, dont les paramètres sont déterminés par la procédure des moindres carrés :

$$A(t) = \sum_{j=1}^L a_j e^{-iE_j t} e^{-\Gamma_j t/2} \quad (2.85)$$

Cette procédure est très efficace quand le nombre de résonances est restreint. Le nombre de termes nécessaires pour la convergence doit être égal ou supérieur au nombre des résonances dans le système en considération. Dans cette thèse, une convergence de l'ajustement est obtenue dans la plupart de cas avec $L = 3$: dans la plupart des cas on considère des systèmes avec deux résonances. L'avantage de cette méthode est que la détermination des coefficients dans (2.85) peut être effectuée sur un intervalle de temps assez court. Par exemple, pour des résonances étroites avec des largeurs de l'ordre de 10^{-3} eV, il suffit que 10% du paquet d'ondes initial soit parti dans le métal. Pour cette raison, c'est cette dernière méthode qu'on utilise dans la thèse pour déterminer les énergies et les largeurs des états. La densité des états projetée $n(\omega)$ est utilisée pour contrôler les résultats du calcul de moindres carrés.

Une méthode alternative qui permet de déterminer les caractéristiques des résonances, en évitant des temps de propagation longs, est la méthode de diagonalisation filtrée ("filtrer diagonalisation") : Mandelshtam, Taylor, 1997, Narevicius et al, 1997. Cette méthode est très efficace dans le cas de plusieurs états quasi-stationnaires.

Le calcul de PPO statique permet également d'obtenir les fonctions d'onde des résonances par la transformée de Laplace à l'énergie de la résonance E_R de la fonction propagée $\Psi(t)$:

$$|\Phi(E_R)\rangle = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^{+\infty} dt e^{i(E_R + i\eta)t} |\Psi(t)\rangle = \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_R + i\eta - H} |\Psi_0\rangle = \frac{i}{\pi} G^+(E_R) |\Psi_0\rangle \quad (2.86)$$

Le terme $+i\eta$ sélectionne une fonction d'onde avec un comportement asymptotique d'onde sortante (voir la discussion sur un potentiel absorbant).

En développant $|\Psi_0\rangle$ sur les fonctions propres de H , on obtient :

$$\Phi(E_R) = \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(\sum_j \frac{\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle \langle \phi_j |}{E_R + i\eta - E_j} + \int d\varepsilon \frac{\langle \phi_\varepsilon | \Psi_0 \rangle \langle \phi_\varepsilon |}{E_R + i\eta - \varepsilon} \right) \quad (2.87)$$

Si on tient compte de la relation :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} = \wp \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (2.88)$$

où $\wp$ note la valeur principale, la partie réelle de $|\Phi(E_R)\rangle$ devient (on suppose que la fonction d'onde initiale $|\Psi_0\rangle$ est réelle) :

$$\Re\Phi(E_R) = \sum_j \langle \phi_j | \Psi_0 \rangle | \phi_j \rangle \delta(E_R - E_j) + \int d\varepsilon \langle \phi_\varepsilon | \Psi_0 \rangle | \phi_\varepsilon \rangle \delta(E_R - E_\varepsilon) \quad (2.89)$$

Dans le cas d'un état discret, cette procédure fournit la fonction d'onde de cet état. Dans le cas d'une résonance, si le continuum est mono-dimensionnel (une seule ϕ_ε correspond à chaque ε), cette procédure fournit un état de diffusion à l'énergie de la résonance. Dans le cas d'un continuum multi-dimensionnel, la procédure fournit un état à l'énergie recherchée mais avec une forme asymptotique imposée par le choix de $|\Psi_0\rangle$ et ne correspondant pas a priori à un comportement de fonction de diffusion standard (onde sortante dans un seul canal par exemple).

2.6.2 Cas dynamique

Dans le cas dynamique, le projectile approche la surface en suivant une trajectoire classique $Z = Z(t)$, où Z est la distance projectile-surface. Dans la plupart des cas, on suppose que le projectile approche la surface avec une vitesse constante v : $Z = Z_{max} - vt$.

Largeur effective

Pendant la collision, on calcule la probabilité de survie du système dans l'état initial :

$$P(t) = |A(t)|^2 \quad (2.90)$$

Comme on a vu dans le chapitre 1, dans des nombreux cas la dynamique de TCR peut être décrite par l'équation d'état :

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\Gamma(Z(t))P(t) \quad (2.91)$$

Ici, le taux de déclin de l'état vers le métal est déterminé par la largeur statique Γ , obtenue pour une distance fixe Z entre le projectile et la surface.

Dans notre cas, $P(t)$ est calculé directement par la méthode PPO. A partir de $P(t)$, on peut définir la largeur "dynamique" effective $G(t)$ qui caractérise le déclin de la population dans l'état initial vers le continuum métallique au cours d'une collision :

$$G(t) = -\frac{d \ln P(t)}{dt} \quad (2.92)$$

La comparaison de Γ et G montre si l'équation d'état peut ou non décrire la dynamique de TCR dans un cas particulier.

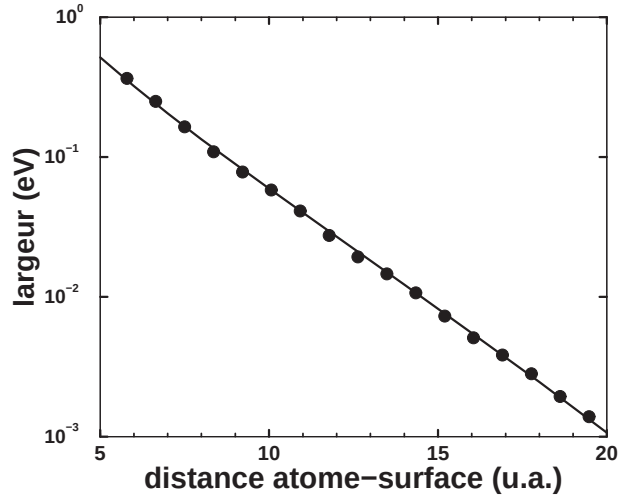


FIG. 2.2 – Largeur effective G (cercles) et largeur statique Γ (ligne continue) en fonction de la distance projectile-surface Z pour le cas du transfert de charge entre l'ion H^- et la surface d'Al, pour la vitesse $v = 0.05 \text{ u.a.}$

La figure 2.2 montre la comparaison entre la largeur effective G et la largeur statique Γ pour le cas du transfert de charge entre l'ion H^- et la surface de Al, obtenues avec la méthode PPO. Γ est calculé par un calcul de paquets d'ondes statique, pour différentes distances projectile-surface Z . $G(t)$ est calculé pour la vitesse $v = 0.05 \text{ u.a.}$, et recalculé en fonction de Z , en utilisant l'expression pour la trajectoire $Z = Z(t)$. On voit que dans ce cas la largeur effective dynamique est pratiquement égale à la largeur obtenue dans le calcul statique. Pour le système H^-/Al , ce résultat reste valable dans une large gamme de vitesses. On peut donc conclure que, pour ce système, l'approche par l'équation d'état est tout à fait appropriée.

2.6.3 Projection sur les états métalliques

Dans cette section, on va considérer le problème de l'extraction de la population des états du continuum peuplés au cours d'un processus donné, traité dans l'approche PPO. Ceci revient à effectuer l'analyse de la forme asymptotique spatiale de la fonction d'onde, i.e. à déterminer la distribution en impulsion et en état quantique de l'état final. La méthode exposée dans cette section a fait objet d'une publication : Sjakste, Borisov, Gauyacq, Kazansky, 2004(a).

La méthode est exposée sur le cas du transfert de charge resonant entre un projectile (ion ou atome) et une surface métallique, mais elle peut être facilement généralisée à d'autres problèmes traités dans le cadre d'approches PPO.

Cette méthode provient des méthodes d'analyse des produits de réaction développées en chimie quantique pour des Hamiltoniens indépendants du temps. Dans ces méthodes, on mesure le signal à une distance donnée $\tilde{z}$ dans la région asymptotique (dans le métal, dans notre cas). Deux types de stratégies sont possibles dans ce cas : analyse en flux (Neuhauser, Baer, 1990 Balakrishnan, Sathyamurthy, 1995, Peng et al, 1996, Meijer et al, 1998, Heitz et Meyer, 2001) et technique d'extraction de matrice-S (Gray, Balint-Kurti, 1998, McCormack, Kroes, Neuhauser, 1998, Baloitcha et al, 2001). L'analyse du flux permet une extraction des populations des différents états du continuum, mais fait perdre l'information concernant les phases respectives. L'extraction de la matrice-S donne *a priori* une information plus complète sur le système, et donc nous allons suivre cette dernière approche.

On considère le problème de TCR entre un projectile et une surface métallique pendant la collision projectile-surface. On considère que le projectile suit une trajectoire classique le long de la normale à la surface : $Z_{proj} = Z_{init} - vt$, où v est la vitesse du projectile, et Z_{init} est la distance initiale projectile-surface. L'électron actif dans le TCR évolue sous l'action du potentiel total, $V_{tot} = V_{met} + V_{\Sigma}$. Ici, V_{met} est le potentiel d'interaction de l'électron avec le métal et V_{Σ} est égal à la somme des potentiels d'interaction de l'électron avec le projectile, et, éventuellement, les autres éléments du système. On suppose que dans le métal, V_{Σ} est complètement écranté : $V_{\Sigma} = 0$ pour $z < 0$. z est la coordonnée de l'électron perpendiculaire à la surface.

Le métal se trouve du côté $z < 0$. Le potentiel du métal V_{met} dépend seulement de z . On suppose également que dans le métal, le potentiel V_{met} tend vers une constante : $V_{met} \rightarrow -V_0$. (comme par exemple dans le cas d'un métal à électrons libres). Comme partout dans ce chapitre, on suppose que le potentiel V_{tot} possède la symétrie cylindrique par rapport à la normale à la surface qui passe par le centre du projectile. L'équation de Schrödinger non-stationnaire est résolue alors dans les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) . On considère la composante $m = 0$ (projection du moment angulaire sur l'axe de symétrie) du paquet d'onde. V_{tot} dépend explicitement du temps via la trajectoire du projectile.

On suppose aussi qu'au moment initial $t = 0$, le projectile se trouve suffisamment loin de la surface pour que le projectile et la surface soient découplés. Cette condition modélise la situation d'une collision, dans laquelle le projectile arrive de l'infini. La fonction d'onde initiale exprimée dans le repère du métal, est choisie comme :

$$\Psi(\rho, z, t = 0) = \Psi_0(\rho, z - Z_{init}) \exp(-ivz). \quad (2.93)$$

Ici, Ψ_0 est la fonction d'onde de l'électron dans le projectile libre, exprimée dans le repère du

projectile. Cet état atomique correspond à l'énergie E_0 . Le facteur exponentiel $\exp(-ivz)$ prend en compte le mouvement du projectile.

Extraction de la distribution en impulsion des électrons transférés dans le métal.

Dans le métal, l'interaction V_Σ est zéro, et donc le paquet d'ondes évolue dans le potentiel V_{met} . Pour $z < z_0$ u.a., le potentiel V_{met} est égal à sa valeur asymptotique, $-V_0$. Notez aussi que la fonction d'onde initiale est nulle dans cette région. Dans le métal ($z < 0$) les coordonnées z et ρ sont découplées, et donc la fonction d'onde dépendant du temps $\Psi(\rho, z, t)$ peut être représentée sur la base des états propres de l'électron dans le métal :

$$\Psi(\rho, z, t) = \int_0^{+\infty} k_{\parallel} dk_{\parallel} \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(k_{\parallel}, k) \psi(k, z) J_0(k_{\parallel} \rho) e^{-iE(k_{\parallel}, k)t}, \quad z < 0 \quad (2.94)$$

Ici, J_0 est la fonction de Bessel, k est la composante de l'impulsion perpendiculaire à la surface, et $k_{\parallel}$ est la composante de l'impulsion parallèle à la surface. La fonction d'onde $\psi(k, z)$ satisfait à l'équation de Schrödinger :

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V_{met} \right) \psi(k, z) = \left(\frac{k^2}{2} - V_0 \right) \psi(k, z), \quad (2.95)$$

avec deux solutions qui correspondent aux conditions aux limites "entrante" et "sortante" :

$$\begin{aligned} \psi(k > 0, z) &\xrightarrow{z \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikz}, \\ \psi(k < 0, z) &\xrightarrow{z \rightarrow -\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i|k|z}. \end{aligned} \quad (2.96)$$

L'énergie $E(k_{\parallel}, k)$ est égale à :

$$E(k_{\parallel}, k) = -V_0 + k_{\parallel}^2/2 + k^2/2. \quad (2.97)$$

Dans la suite, on va considérer le cas de $z < z_0$, et donc $\psi(k, z)^{\pm}$ peut être remplacé par $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikz}$. Mais ceci n'est pas une restriction, car les fonctions d'onde $\psi^-(z)$ et $\psi^+(z)$ peuvent être calculées numériquement, à partir des conditions aux limites (2.96). L'utilisation des $\psi(k, z)$ exactes au lieu de $\frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikz}$ permet d'effectuer l'extraction à des distances plus petites, où V_{met} varie encore avec z . L'équation (2.94) donne un développement asymptotique du paquet d'ondes sur les ondes découplées en z et ρ . Donc, $|b(k_{\parallel}, k)|^2$ donne la population des différents états $\vec{k} = (k_{\parallel}, k)$, qui est la quantité recherchée.

Pour le détecteur placé à $\tilde{z}$, on calcule la fonction suivante, dépendant du temps :

$$S_q(\tilde{z}, t) = \int_0^{+\infty} \rho d\rho J_0(q\rho) \Psi(\rho, \tilde{z}, t). \quad (2.98)$$

Le détecteur doit être placé d'une telle manière que $\Psi(\rho, \tilde{z}, t)$ n'atteigne pas la région où le potentiel absorbant est actif (ni le long de l'axe ρ , ni à $\tilde{z}$). En utilisant l'orthogonalité des fonctions de Bessel, on obtient :

$$S_q(\tilde{z}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(q, k) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\tilde{z}} e^{-iE(q, k)t}. \quad (2.99)$$

Si la projection $S_q(\tilde{z}, t)$ est connue pour tous les temps, les coefficients $b(q, k)$ peuvent être extraits par la transformée de Fourier du temps en énergie :

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega t} S_q(\tilde{z}, t) &= \sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(q, k) e^{ik\tilde{z}} \delta(\omega - E(q, k)) \\ &= \frac{\sqrt{2\pi}}{k} (b(q, k_0) e^{ik_0\tilde{z}} + b(q, -k_0) e^{-ik_0\tilde{z}}), \end{aligned} \quad (2.100)$$

où k_0 est fixé par la condition de résonance :

$$k_0 = \sqrt{2(\omega + V_0 - q^2/2)}. \quad (2.101)$$

Donc, connaissant le signal $S_q(\tilde{z}, t)$ à deux positions $\tilde{z}_1$ et $\tilde{z}_2$, on peut extraire $b(q, k_0)$ et $b(q, -k_0)$. Dans (2.100), on a supposé que $S_q(\tilde{z}, t)$ était connue aux temps négatifs. C'est le cas pour notre système, même si on effectue la propagation à partir du moment $t = 0$, pour les t positifs. En effet, on étudie une situation de collision, où le projectile approche la surface à partir des distances ion-surface très grandes. Donc, le signal $S_q(\tilde{z}, t)$ est zéro à $t = 0$ et peut être considéré égal à zéro pour les temps négatifs, quand l'ion se trouve encore plus loin de la surface. L'équation (2.100) peut être utilisée dans toutes les situations physiques dans lesquelles le signal à $\tilde{z}$ commence à un instant donné, et peut être considéré comme nul pour *tous* les instants précédents. Le résultat est convergé pour un temps de propagation T suffisamment grand si un potentiel absorbant est utilisée et si une des deux conditions suivantes est remplie : i) l'électron est complètement transféré dans le métal dans l'intervalle de temps $0 < t < T$; ii) le projectile rebondit dans le vide, et il n'y a plus de transfert de charge à $t > T$. Dans le chapitre 3 de la thèse, on fait le calcul pour les vitesses du projectile assez basses pour que la condition i) soit remplie. En plus, comme le potentiel est constant partout dans le métal et un potentiel absorbant est utilisé sur les bornes, les réflexions sont impossibles pour $z \rightarrow -\infty$. Donc, à partir du principe de causalité on peut conclure que seulement les ondes qui se propagent de la surface vers l'intérieur du solide peuvent exister loin dans le métal, et donc $b(q, k_0) = 0$. On peut donc faire le calcul avec une seule position de détecteur $\tilde{z}$ pour extraire $b(q, -k_0)$. Un calcul du signal pour deux positions de détecteur, $\tilde{z}_1$ et $\tilde{z}_2$, confirme cette conclusion, et fournit $b(q, -k_0) = 0$.

Maintenant, considérons la situation plus générale, dans laquelle le signal $S_q(\tilde{z}, t)$ ne peut pas être simplement étendu sur l'axe des temps négatifs. C'est le cas, par exemple, quand à

$t = 0$ le projectile est placé près de la surface, dans la région où le transfert de charge est déjà possible. Dans ce cas, on ne peut pas passer de la représentation en temps vers la représentation en énergie par une transformée de Fourier (2.100). Au lieu d'une transformation de Fourier, on peut effectuer une transformation de Laplace. Cela mène aussi à la représentation en énergie, mais avec des différences. Considérons la transformation de Laplace de $S_q(\tilde{z}, t)$:

$$\Sigma_q(\tilde{z}, \omega) = \int_0^{+\infty} dt e^{i(\omega + i\eta)t} \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(k, q) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik\tilde{z}} e^{-iE(q, k)t} \Big|_{\eta \rightarrow +0}. \quad (2.102)$$

Le terme $+i\eta$ correspond au choix de condition aux limites d'onde sortante, cette condition est assurée par l'utilisation du potentiel complexe absorbant. En calculant l'intégrale sur t dans (2.102), on obtient :

$$\Sigma_q(\tilde{z}, \omega) = \frac{i}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk b(k, q) e^{ik\tilde{z}} \left(\frac{1}{\omega + i\eta - E(q, k)} \right) \Big|_{\eta \rightarrow +0}. \quad (2.103)$$

Le terme entre parenthèses est lié à la fonction de Green G^+ de l'électron dans le métal. Physiquement, la transformation de Laplace extrait la décomposition en ondes sortantes du paquet d'ondes (terme $+i\eta$). On peut le voir si on effectue l'intégration dans (2.103) avec la théorie des résidus, tenant compte de la formule (2.97) pour l'énergie. En tenant compte du fait que $\tilde{z}$ est négatif, on peut fermer le contour d'intégration dans le demi-plan inférieur du plan de k complexe. On suppose que le spectre est borné, et que les $b(q, k)$ peuvent être prolongés analytiquement au moins dans une bande finie dans le demi plan inférieur ($-\alpha < \Im k < 0$). On obtient :

$$\Sigma_q(\tilde{z}, \omega) = \frac{\sqrt{2\pi}}{k_0} b(q, -k_0) \exp(-ik_0\tilde{z}) + O(\exp(-\alpha|\tilde{z}|)), \quad (2.104)$$

où k_0 est déterminé par la condition de résonance (2.101). La convergence dépend de la dépendance explicite des coefficients $b(k, q)$ sur k . On ne la connaît pas *a priori*. On voit dans (2.104) que seules les ondes sortantes contribuent dans le spectre. Ce résultat est conforme au principe de causalité. A partir de (2.104), on obtient :

$$|b(q, -k_0)|^2 = k_0^2 |\Sigma_q(\tilde{z}, \omega)|^2 / 2\pi, \quad \omega = -V_0 + q^2/2 + k_0^2/2. \quad (2.105)$$

Notez que le résultat convergé doit être indépendant de la position du "détecteur" $\tilde{z}$.

Soulignons la différence fondamentale entre les résultats obtenus via la transformée de Fourier et via la transformée de Laplace du paquet d'ondes. La transformée de Laplace permet d'extraire, *dans la région asymptotique*, la décomposition du paquet d'ondes dépendant du temps sur les états propres du Hamiltonien $H_0 = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + V_{met}$ satisfaisant aux conditions aux limites

d'onde sortante. Cette décomposition correspond à l'état final du processus. La "région asymptotique" a le sens habituel pour les fonctions de Green : l'action du l'Hamiltonien total H se réduit à l'action de H_0 partout dans la région $-\infty < z < z_0$, et on doit faire l'analyse pour $|\tilde{z}|$ suffisamment grand. La transformée de Fourier, au contraire, permet d'extraire la décomposition du paquet d'ondes dépendant du temps en états propres de l'Hamiltonien H_0 dans *n'importe quelle région* où l'action du Hamiltonien H total se réduit à l'action de H_0 . *A priori* cette décomposition peut contenir des ondes sortantes et des ondes entrantes.

Exemple

Pour illustrer la méthode de "détecteur virtuel", prenons l'exemple du transfert de charge pendant la collision entre un ion H^- et une surface de Al. Le spectre en énergie des électrons transférés dans le métal, $T(\omega)$, est obtenu par l'intégration des coefficients $b(q, k)$:

$$T(\omega) = \int_{-\infty}^0 dk \int_0^{+\infty} q dq |b(q, k)|^2 \delta(\omega + V_0 - q^2/2 - k^2/2), \quad (2.106)$$

L'ion H^- est complètement neutralisé pendant la collision, donc la normalisation initiale de la fonction d'onde implique que $\int d\omega T(\omega) = 1$. Dans notre calcul numérique, cette normalisation est conservée avec une précision meilleure que 10^{-3} , pour la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$ et pour des vitesses inférieures.

La figure 2.3 montre un exemple de l'information détaillée sur le transfert électronique obtenue avec notre approche. La figure présente la distribution en fonction de l'impulsion parallèle à la surface, q des électrons éjectés dans le métal avec une énergie totale, de $E_M = -1.45 \text{ eV}$, pour la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$, E_M correspond au maximum du spectre en énergie totale des électrons transférés dans le métal. L'impulsion perpendiculaire à la surface k est fixé par la condition de résonance : $k = -\sqrt{2(E_M + V_0 - q^2/2)}$. On voit sur la figure 2.3, que le transfert de charge est privilégié le long de la normale à la surface ($q = 0$). Ce résultat correspond bien aux résultats des études antérieures sur le transfert de charge entre un projectile et une surface de métal à électrons libres (voir chapitre 1).

Autres méthodes

Les autres méthodes d'analyse du paquet d'ondes dans le cas dynamique sont décrites dans les chapitres suivants avec l'application spécifique qui les utilise. On peut, par exemple, analyser le flux électronique dans le métal, calculer les projections de la fonction d'onde sur les fonctions d'onde des résonances, etc.

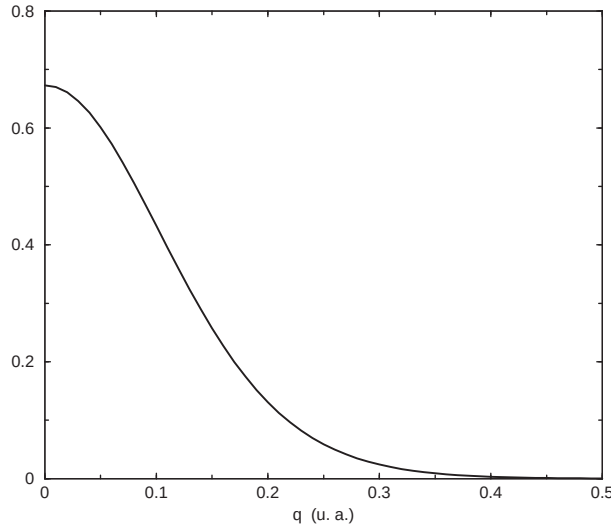


FIG. 2.3 – Distribution en fonction de l’impulsion parallèle à la surface, des électrons éjectés dans le métal, au cours d’une collision H^-/Al à la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$ L’énergie totale de l’électron est fixée à $E_M = -1.45 \text{ eV}$.

2.7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a présenté la méthode de Propagation de Paquets d’Ondes, adaptée pour le traitement du problème du transfert de charge entre un projectile et une surface métallique. Cette méthode permet de considérer les spectres discrets et continus. Elle permet de traiter les problèmes avec un Hamiltonien dépendant explicitement du temps, ce qui est très important pour le traitement de collisions en général, et des transitions non-adiabatiques pendant la collision en particulier. Dans cette méthode, les problèmes statique et dynamique sont traités en utilisant le même code d’ordinateur.

On a considéré les problèmes de choix de discrétisation de fonction d’onde, et de schéma de propagation en temps, dans les différentes méthodes de propagation. Ensuite, on a discuté en détail la discrétisation et la propagation en temps du paquet d’onde qui sont utilisées dans cette thèse pour traiter l’évolution d’un électron impliqué dans le TCR projectile-surface.

On a considéré aussi quelques méthodes d’analyse du paquet d’ondes propagé, dans les cas statique et dynamique. On a présenté, en particulier, la méthode de projection sur les états du métal, qui permet d’obtenir une information détaillée sur les états métalliques peuplés pendant la collision.

Chapitre 3

Effet local de la présence d'un adsorbat alcalin sur le transfert de charge résonnant entre un ion H^- et une surface métallique.

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, on présente les résultats de calculs sur la perturbation locale créée par un adsorbat alcalin sur le processus de transfert de charge entre un ion H^- et une surface métallique. On va montrer que les transitions entre les niveaux du projectile et de l'adsorbat mènent à des effets très forts sur le transfert de charge. On va montrer également que ces effets dépendent de la structure électronique du métal. Les résultats exposés dans ce chapitre ont fait l'objet des publications : Sjakste, Borisov, Gauyacq, 2003, Sjakste, Borisov, Gauyacq, 2004(b), Sjakste, Borisov, Gauyacq 2004(c).

3.1.1 Système considéré

Dans ce chapitre, on considère le problème du transfert de charge résonnant entre un ion H^- et une surface métallique avec un adsorbat alcalin unique (Li ou Cs). On considère la géométrie de rétro-diffusion : le projectile se déplace le long de la normale à la surface, passant par le centre de l'adsorbat (figure 3.1).

On va comparer deux types de surfaces métalliques : la surface de Al(111), prototype d'une surface métallique à électrons libres, et la surface de Cu(111), qui possède une bande interdite

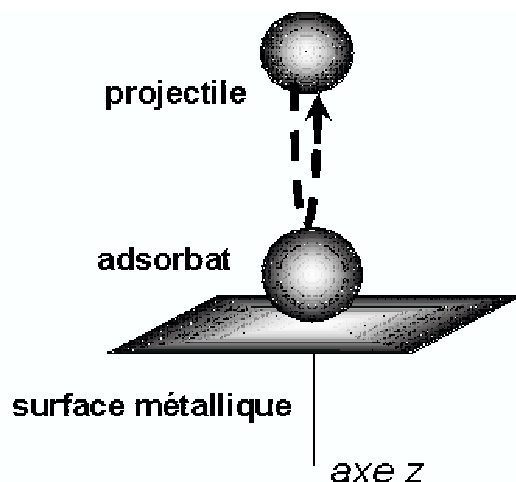


FIG. 3.1 – Schéma du système considéré.

projetée le long de la normale à la surface.

Un adsorbat alcalin unique sur la surface métallique perturbe le potentiel et la structure électronique autour de lui, mais ne change pas les caractéristiques macroscopiques de la surface, telles que le travail de sortie : ici on s'intéresse donc à l'effet local de la présence de l'adsorbat sur le TCR, c'est à dire à la manière dont un adsorbat alcalin perturbe le TCR autour de lui. Le cas d'un adsorbat unique est représentatif des systèmes avec des couvertures très basses.

Comme mentionné dans le chapitre 1, à basses couvertures, les adsorbats alcalins s'adsorbent sous forme d'ions positifs sur une surface métallique (expériences de Bauer et al, 1997 et 1999, Ogawa et al, 1999, calculs de Lang et Williams, 1978, Bormet et al, 1994, Borisov et al, 2001). Les distances d'adsorption, les positions et les largeurs des niveaux inoccupés des adsorbats Li et Cs sur les surfaces de Al et de Cu(111) sont résumées dans le tableau 3.1. Les temps de vie des niveaux des adsorbats alcalins sont très différents dans le cas de Al et de Cu(111), à cause de la bande interdite projetée de Cu(111) (voir chapitre 1).

3.1.2 Intérêt du système

L'énergie du niveau de H^- s'abaisse quand le projectile approche la surface, à cause de l'interaction avec la charge image. L'état de H^- interagit avec l'état inoccupé de l'adsorbat, et les deux états interagissent avec le continuum métallique. Le processus de transfert de charge résonnant a donc un caractère trois-corps *projectile+adsorbat+surface* dans ce système.

Système	Distance d'adsorption	Énergie E	Largeur Γ
Li/Al	1.65 <i>u.a.</i>	-2.16 eV	1 eV
Cs/Al	3 <i>u.a.</i>	-1.97 eV	1 eV
Cs/Cu(111) (sans interactions e^- - e^-)	3.5 <i>u.a.</i>	-1.95 eV	6.3 meV
Cs/Cu(111) (avec interactions e^- - e^-)	3.5 <i>u.a.</i>	-1.95 eV	23.5 meV

TAB. 3.1 – Les distances d'adsorption, les positions énergétiques et les largeurs des niveaux inoccupés des adsorbats alcalins sur les surfaces de Al et de Cu(111). Les résultats de PPO présentés dans ce tableau correspondent aux résultats de calculs antérieurs des positions énergétiques des niveaux des adsorbats : Lang et Williams, 1978, Borisov et al, 1996(c), Goryunov et al, 1998, Borisov et al, 2001. Pour Cs/Cu(111), on montre les résultats avec et sans les interactions multi-électroniques (voir chapitre 1).

Dans ce travail, on va chercher à analyser l'effet de l'importance relative des interactions projectile+métal, adsorbat+métal, et projectile+adsorbat. On va voir que le rapport entre les couplages est complètement différent dans le cas de la surface de Al et de Cu(111) :

- dans le cas d'un métal à électrons libres, le couplage entre l'état de l'adsorbat et le métal est très fort. L'état du projectile interagit avec le continuum des états du système adsorbat+métal.
- dans le cas du Cu(111), les états du projectile, et de l'adsorbat, sont presque découplés du métal par la bande interdite projetée du Cu(111). On va voir que dans ce cas, le processus du TCR a un caractère binaire adsorbat+projectile, perturbé par le métal.

Comme on a vu dans le chapitre 1 pour $\text{Li}^-/\text{Cs}/\text{Al}$, le système *ion négatif+adsorbat alcalin+surface métallique* présente un croisement évité dans le plan des énergies complexes entre les niveaux de l'adsorbat et du projectile. Dans ce travail, une attention particulière est portée au comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système dans ce croisement évité. On va voir que ce comportement joue un rôle très important dans le TCR projectile+adsorbat+surface, et peut influencer des quantités mesurables expérimentalement.

3.2 Méthode de propagation de paquets d'ondes

On utilise la méthode de propagation de paquets d'ondes pour étudier le transfert de charge dans le système $\text{H}^-/\text{Adsorbat}/\text{Métal}$. Cette méthode est très efficace pour étudier le comportement non-adiabatique d'un système. Dans cette méthode, l'électron actif dans le TCR est décrit d'un point de vue quantique, et la trajectoire du projectile est décrite classiquement. Les as-

pects principaux de la méthode PPO ont été décrits dans le chapitre précédent. Ici, on présente quelques aspects particuliers au problème présent.

3.2.1 Le potentiel $V(t)$

L'électron impliqué dans le TCR évolue dans le potentiel $V(t)$, crée par le système projectile+adsorbat+métal :

$$V(t) = V_{Surf} + V_H(t) + V_{Ads} + \Delta V_{Surf} - [iV_{e-e}] \quad (3.1)$$

V_{Surf} est le potentiel d'interaction de l'électron avec la surface métallique (Al ou Cu(111)). $V_H(t)$ est le potentiel de l'interaction de l'électron avec l'atome d'hydrogène. Il dépend du temps via la trajectoire classique du projectile : dans ce travail, on fait le plus souvent l'hypothèse d'une trajectoire rectiligne parcourue à vitesse constante. La distance projectile-surface est $Z(t) = Z_0 - vt$, où v est la vitesse et Z_0 est la distance initiale entre le projectile et la surface ($Z_0 = 40 \text{ u.a.}$). V_{Ads} est le potentiel d'interaction de l'électron avec le noyau de l'adsorbat alcalin (Li ou Cs). ΔV_{Surf} décrit l'interaction de l'électron avec l'image de l'adsorbat ionique. V_{e-e} est le potentiel qui représente les interactions multi-électroniques. On l'utilise seulement dans certains cas. Plus bas, on présente les modèles utilisés pour les différentes parties de $V(t)$.

Potentiel V_{Surf}

Pour la surface métallique d'Al(111), on a considéré un modèle à électrons libres ("jellium"), avec la paramétrisation introduite par Jennings et al, 1988. Dans ce modèle, l'électron interagit avec la surface via le potentiel suivant (Jennings et al, 1988) :

$$\begin{aligned} V_{Surf} &= -[1 - \exp(-\lambda z)]/4z, & z > 0 \\ V_{Surf} &= -V_0/[1 + A \exp(Bz)], & z \leq 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

Le potentiel V_{Surf} dépend seulement de la distance z entre l'électron et le plan d'image du métal. $\lambda = 1 \text{ u.a.}$, $V_0 = 0.54 \text{ u.a.} = 14.7 \text{ eV}$ Les paramètres A et B assurent la continuité du potentiel et de sa dérivée. $z > 0$ correspond au côté du vide, et $z \leq 0$ – au côté du métal. Dans le métal, ce potentiel tend vers la constante $V_{Surf} = -V_0$, et dans le vide, ce potentiel tend vers le potentiel d'interaction de l'électron avec son image : $-\frac{1}{4z}$ (figure 3.2).

Pour la surface métallique de Cu(111), on a considéré le potentiel modèle développé par Chulkov et al, 1999. Dans ce modèle, le mouvement de l'électron parallèle à la surface est

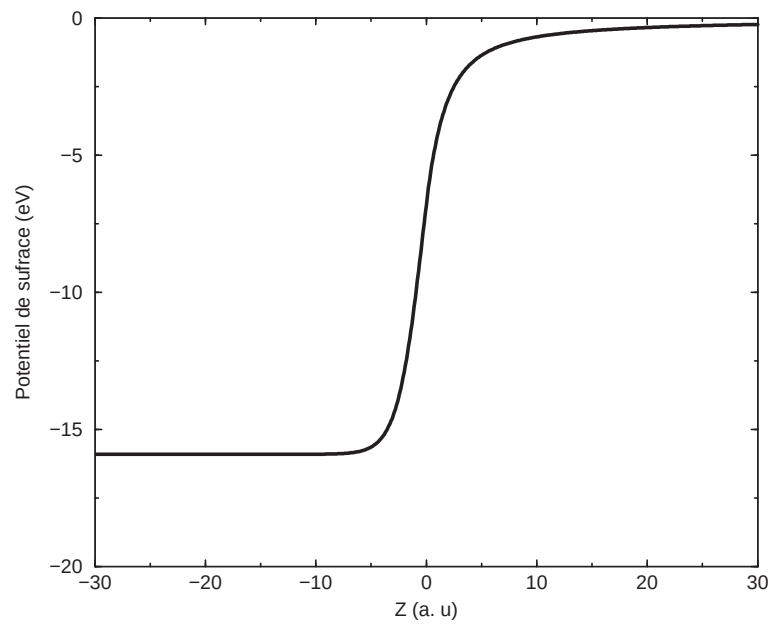


FIG. 3.2 – Potentiel d'interaction entre un électron et une surface d'Al (modèle "à électrons libres" de Jennings et al, 1988)

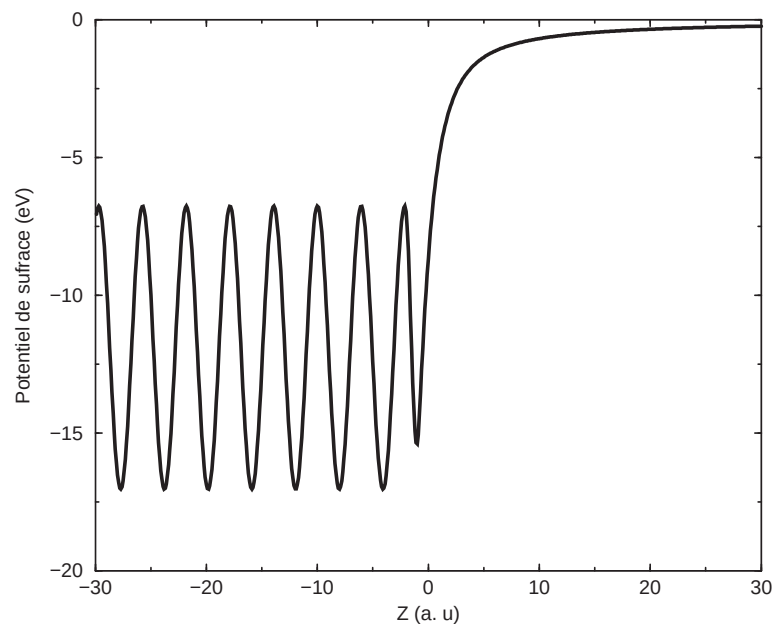


FIG. 3.3 – Potentiel d'interaction entre un électron et une surface de Cu(111) (modèle de Chulkov et al, 1999)

considéré comme libre, et le mouvement le long de la normale à la surface est décrit par le potentiel suivant :

$$\begin{aligned}
 V_{Surf} &= A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a_s} z_p\right), & z_p < 0 \\
 V_{Surf} &= -A_{20} + A_2 \cos[\beta z_p], & 0 < z_p < z_1 \\
 V_{Surf} &= A_3 \exp[-\alpha(z_p - z_1)], & z_1 < z_p < z_{im} \\
 V_{Surf} &= \frac{\exp[-\lambda(z_p - z_{im})] - 1}{4(z_p - z_{im})}, & z_{im} < z_p
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Avec $z_p = z + z_{im}$. $a_s = 3.94 \text{ u.a.}$ est la distance entre les couches des atomes dans le métal. Le potentiel (3.3) a dix paramètres, $A_{10}, A_1, A_{20}, A_2, \beta, A_3, \alpha, z_1, \lambda, z_{im}$, dont seulement quatre sont indépendants : $A_{10} = -11.895 \text{ eV}$, $A_1 = 5.14 \text{ eV}$, $A_2 = 4.3279 \text{ eV}$, et $\beta = 2.9416 \text{ u.a.}$. Les six autres paramètres assurent la continuité du potentiel (3.3) et de sa dérivée. Le potentiel (3.3) est présenté sur la figure 3.3 : dans le métal, il reproduit la périodicité des couches atomiques. La variation periodique de V_{surf} à l'intérieur du métal est responsable de l'ouverture de la bande interdite projetée. Dans le vide, ce potentiel tend vers le potentiel d'interaction de l'électron avec son image. La structure électronique de Cu(111) donnée par ce potentiel a été montrée et discutée dans le chapitre 1. Ce potentiel reproduit bien les caractéristiques importantes de la structure électronique du Cu(111) : la position énergétique de la bande interdite projetée et les positions de l'état image et de l'état surface, mesurées expérimentalement (Knapp, Himpsel, Eastman, 1979, Giesen et al, 1986).

Potentiels de l'interaction H-e^- et $\text{Li}^+\text{-e}^-$

L'ion H^- est décrit en couche ouverte : $1s1s'$: l'orbitale interne (1s) est très proche de l'orbitale atomique de l'hydrogène, et $1s'$ est une orbitale externe diffuse, faiblement liée (0.75 eV). L'électron externe est l'électron actif dans le TCR sur une surface métallique, c'est l'électron considéré dans notre travail. L'électron externe interagit avec l'atome H via le potentiel suivant (Cohen, Fiorentini, 1986) :

$$V_H(r) = -\left(1 + \frac{1}{r}\right) \exp(-2r) - \left(\frac{\alpha}{2r^4}\right) \exp\left(-\frac{\beta}{r^2}\right) \tag{3.4}$$

r est la distance entre l'électron et le noyau d'hydrogène. α est la polarisabilité de l'atome d'hydrogène : $\alpha = 4.5 \text{ u.a.}$, et $\beta = 2.547 \text{ u.a.}$ Pour éviter une singularité à l'origine, le potentiel (3.4) a été régularisé (Ermoshin, Kazansky, 1996) :

$$V_{reg} = \frac{\gamma V_H(r)}{\sqrt{\mu^2 V_H^2(r) + 1}}, \quad \gamma = 1.107, \quad \mu = 0.34 \tag{3.5}$$

Dans le cas de l'adsorbat Li, le potentiel $V_{Ads} = V_{Li^+-e^-}$ est un potentiel de type Klapish (Henriet, Masnou-Seeuws, 1983) :

$$V_{Li^+-e^-} = -\frac{1}{r} - \frac{2e^{-7.9r}}{r} - 6625.2e^{-13.84r} \quad (3.6)$$

Pour éviter les valeurs très grandes du potentiel (3.6) dans la région proche du centre de Li, le potentiel est saturé pour les distances entre l'électron et le noyau de Li plus petites que 0.5 u.a.

Potentiel de l'interaction Cs^+-e^-

Dans le cas de l'adsorbat Cs, l'interaction de l'électron avec le coeur de l'alcalin $V_{Ads} = V_{Cs^+-e^-}$ est décrite par un pseudo-potentiel non-local, dérivé du pseudo-potentiel de Bardsley, 1974. Le pseudo-potentiel de Bardsley est dépendant de l , le moment cinétique de l'électron :

$$\begin{aligned} V_{Cs^+-e^-}(r) &= \sum_l V_l(r) |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| \\ V_l(r) &= A_l e^{-\zeta_l r^2} - \frac{\alpha_d}{2(r^2+d^2)^2} - \frac{\alpha_q}{2(r^2+d^2)^3} - \frac{1}{r} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Ici, $|Y_{lm}\rangle$ sont les harmoniques sphériques, r est la distance entre l'électron et le centre de l'alcalin. $\alpha_d = 15 \text{ u.a.}$, $\alpha_q = 230 \text{ u.a.}$, $d = 2 \text{ u.a.}$, $A_0 = 14.7673 \text{ u.a.}$, $A_1 = 2.9607 \text{ u.a.}$, $A_2 = -0.39998 \text{ u.a.}$, est $A_l = A_2$ pour $l > 2$, $\zeta_0 = 0.54161 \text{ u.a.}$, $\zeta_1 = 0.23259 \text{ u.a.}$, $\zeta_2 = 0.19325 \text{ u.a.}$, $\zeta_l = \zeta_2$ pour $l > 2$. (Le potentiel de Cs^+-e^- de Bardsley, 1974 contient aussi les paramètres A_3 et ζ_3 , mais on ne les utilise pas ici, car le potentiel (3.7) reproduit suffisamment bien les niveaux de Cs).

Avec une grille cylindrique utilisée dans la méthode PPO, on ne peut pas décomposer la fonction d'onde en ondes partielles Y_{lm} pour utiliser le potentiel (3.7) qui est dépendant de l . Pour passer dans la représentation sur la grille, on utilise un pseudo-potentiel de type Kleinman-Bylander (Kleinman, Bylander, 1982, Chelikowsky et al, 1994) construit à partir des potentiels V_l de Bardsley :

$$V_{Cs^+-e^-} = V_0(r) + \sum_{l=1,2} \frac{|\Delta V_l \phi_l\rangle \langle \phi_l \Delta V_l|}{\langle \phi_l | \Delta V_l | \phi_l \rangle} \quad (3.8)$$

où $\Delta V_l(r) = V_l(r) - V_0(r)$. ϕ_l sont les orbitales de l'atome de Cs libre : $6p$ et $5d$, qui correspondent aux potentiels $V_l(r)$. Les potentiels $V_l(r)$ sont saturés aux distances électron- Cs^+ plus petites que $r_{coup} = 1 \text{ u.a.}$, pour éviter la singularité à l'origine :

$$V_l(r) = V_l(r_{coup}), \quad r < r_{coup} \quad (3.9)$$

Le second terme du potentiel (3.8) est non-local :

$$V_{non-loc} = \sum_{l=1,2} \frac{|\Delta V_l \phi_l\rangle \langle \phi_l \Delta V_l|}{\langle \phi_l | \Delta V_l | \phi_l \rangle} = \sum_{j=p,d} \frac{|f_j\rangle \langle f_j|}{\alpha_j} \quad (3.10)$$

Ici, $|f_j\rangle = |\phi_j \Delta V_j\rangle$, et $\alpha_j = \langle \phi_j | \Delta V_j | \phi_j \rangle$.

Couplage multi-électronique

Comme on l'a mentionné dans le chapitre 1, dans le cas de Cu(111), les largeurs des résonances dues au TCR (Γ_{TCR}) sont petites. Dans ce cas, les interactions multi-électroniques peuvent jouer un rôle important. La méthode PPO est une méthode mono-électronique : elle ne permet pas de prendre en compte les interactions multi-électroniques. Néanmoins, on peut modéliser les interactions multi-électroniques, en introduisant un potentiel absorbant $-iV_{ee}$ dans la zone du métal :

$$-iV_{ee} = \frac{-iV_0}{1 + e^{\lambda z}} \quad (3.11)$$

Où $V_0 = 0.003 \text{ u.a.}$ et $\lambda = 1.273 \text{ u.a.}$. Le potentiel $-iV_{ee}$ a été ajusté pour reproduire la largeur du niveau de l'adsorbat Cs/Cu(111) obtenue dans le travail de Borisov et al, 2001. On utilise ce potentiel seulement dans certains cas, précisés dans la suite de ce chapitre.

3.2.2 Schéma de propagation

Le système H^- /Adsorbat/Métal modélisé avec les potentiels ci-dessus possède une symétrie cylindrique par rapport à la normale à la surface, qui passe par le centre de l'adsorbat, et on utilise donc les coordonnées cylindriques (ρ, ϕ, z) pour le décrire. L'axe z est normal à la surface métallique, et pointe vers le vide. L'origine est placée au centre de l'adsorbat, et la collision est décrite via le changement du potentiel total $V(t)$ dû au mouvement classique du projectile. En utilisant la symétrie cylindrique des potentiels par rapport à l'axe z , on peut développer la fonction d'onde de l'électron $\Psi(\vec{r}, t)$ comme :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_m \psi_m(\rho, z, t) e^{im\phi} \quad (3.12)$$

Ici, m est la projection du moment angulaire de l'électron sur l'axe z . Les différentes composantes m de la fonction d'onde évoluent indépendamment. On garde seulement la composante $m = 0$, qui correspond à la symétrie de l'orbitale $1s'$ de l'ion H^- . On obtient de cette façon un problème à 2D : (ρ, z) . La fonction d'onde est représentée sur une grille (ρ, z) avec une taille

typique de (400x768) points, avec $0 < \rho < 80 \text{ u.a.}$ et $-90 \text{ u.a.} < z < 140 \text{ u.a.}$. Le potentiel imaginaire absorbant situé aux bords de la grille se trouve à $\rho_{\max} - \rho < 30 \text{ u.a.}$, $z_{\max} - z < 30 \text{ u.a.}$, $z - z_{\min} < 50 \text{ u.a.}$ (voir la section 2.5.3 du chapitre 2).

Un changement de coordonnées $\rho = \chi(y)$ est fait sur l'axe ρ , pour faciliter la description de la variation rapide de la fonction d'onde près du centre de l'atome : $\chi(y) = ay + by^3/(\gamma + y^2)$, avec $a = 0.1$, $b = 0.9$, $\gamma = 200$. Sur l'axe z , on utilise une grille à pas constant $dz = 0.2 \text{ u.a.}$

Pour la propagation en temps, on utilise la technique "Split". Le schéma de "Split" est le suivant :

$$U(t + \Delta t, t) = e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iV_{non-loc}\Delta t/2} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iT_p\Delta t} e^{-iT_z\Delta t} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iV_{non-loc}\Delta t/2} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} \quad (3.13)$$

T_p et T_z sont les opérateurs de l'énergie cinétique, V_{loc} et V_{nonloc} sont les parties locale et non-locale du potentiel d'interaction de l'électron avec le système projectile+adsorbat+métal (3.1). Les potentiels qui dépendent du temps sont pris à l'instant $t + \Delta t/2$. Le pas en temps est $\Delta t = 0.05 \text{ u.a.}$ Pour calculer l'opérateur $e^{-iT_p\Delta t}$, on utilise une méthode de différences finies et l'approximation de Cayley. Pour calculer l'opérateur $e^{-iT_z\Delta t}$, on utilise une Transformation de Fourier Rapide. La condition initiale $\psi(t = 0) = \psi_{H^-}$ correspond à la fonction d'onde de l'électron externe de l'ion H^- libre.

Pour tester la précision de la méthode PPO avec le schéma de split, le pas en temps, et le pas en espace choisis, on effectue une propagation avec uniquement le potentiel d'interaction de l'électron avec le projectile, sans la surface. Dans ce cas, le paquet d'onde doit vérifier :

$$|\langle \psi(t = 0) | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle \psi_{H^-} | \psi_{H^-} e^{-iE_0 t} \rangle|^2 = 1 \quad (3.14)$$

Ici, $E_0 = -0.75 \text{ eV}$ est l'énergie de liaison de H^- . Le calcul PPO reproduit le résultat (3.14) avec une précision de 10^{-6} , pour un temps $t \approx \frac{2\pi}{0.75 \text{ eV}} \approx 230 \text{ u.a.}$

On a effectué le même test pour le potentiel d'interaction de l'électron avec Li^+ et Cs^+ : on effectue une propagation avec uniquement le potentiel d'interaction de l'électron avec l'adsorbat, sans surface et sans projectile. Pour ce test, la condition initiale est choisie comme : $\psi(t = 0) = \phi_l^{Ads}$, où ϕ_l^{Ads} est l'orbitale de Li calculé avec le potentiel (3.6) ou l'orbitale de Cs calculé avec le potentiel de Bardsley pour $l = 0, 1, 2$. Dans ce cas, on teste le schéma de split, le pas en temps et le pas en espace choisis. Dans le cas de Cs, on teste aussi la validité du passage du potentiel de Bardsley au potentiel de Kleinman-Bylander. On a vérifié que $|\langle \psi(t = 0) | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ avec une précision de 10^{-4} , pour un temps $t \approx \frac{2\pi}{\epsilon_l^{Ads}}$, où ϵ_l^{Ads} est l'énergie de l'orbitale pour laquelle on fait le test.

3.2.3 Méthodes d'analyse

Dans ce travail, on considère la situation statique (le projectile est fixe à une certaine distance atome-surface) et la situation dynamique (le projectile se déplace). La méthode d'analyse des résultats du calcul PPO dans la situation statique a été décrite dans le chapitre 2 : il s'agit de déterminer les énergies et les largeurs des niveaux quasi-stationnaires : (E, Γ) .

Dans le cas dynamique, on utilise la fonction d'onde dépendant du temps pour calculer la probabilité de survie de l'état initial le long de la trajectoire, $N^-(t)$:

$$N^-(t) = |\langle \psi_{H^-} | \psi(t) \rangle|^2 \quad (3.15)$$

$N^-(t)$ décrit tout changement de la fonction d'onde du système : transfert de l'électron vers le métal, polarisation, passage de population sur un autre état, etc. Quand le déclin vers le métal est le processus dominant, $N^-(t)$ est utilisé pour déterminer la largeur dynamique effective (voir chapitre 2) :

$$G(t) = -\frac{d}{dt} \ln N^-(t) \quad (3.16)$$

Mais, si les autres processus à part le transfert vers le métal sont importants, la largeur effective n'a pas de sens physique simple, contrairement au cas de H^-/Al discuté dans le chapitre 2.

On utilise aussi la méthode d'extraction de la distribution en impulsion des électrons transférés dans le métal discutée dans le chapitre 2 : la fonction d'onde est projetée sur les états propres du métal dans la région asymptotique, ce qui permet d'obtenir la probabilité de transfert électronique dans les différents états du métal : $A(k_{\parallel}, E_z)$.

Dans le chapitre 2, on a discuté la méthode d'extraction de la distribution en impulsion des électrons transférés dans le métal dans le cas du métal à électrons libres. Pour les systèmes $H^-/\text{Li}/\text{Al}$ et $H^-/\text{Cs}/\text{Al}$, on utilise cette méthode dans la forme décrite dans le chapitre 2. Dans le cas de $\text{Cu}(111)$, on doit prendre en compte le fait que pendant le transfert de charge projectile-métal, une partie du transfert électronique peuple l'état de surface (voir l'image de la fonction d'onde de $\text{Cs}/\text{Cu}(111)$ dans le chapitre 1). Cette partie de population n'atteint jamais le "détecteur virtuel" placé profondément dans le métal. Pour pouvoir tenir compte de toute la population électronique partie dans le métal, on place le détecteur parallèlement à l'axe z , dans la région asymptotique de ρ , à $\tilde{\rho} = 30 \text{ u.a.}$. Au lieu des ondes planes $\psi(k, z) = \frac{1}{2\pi} e^{ikz}$ on utilise les fonctions d'onde des états propres du métal et de l'état de surface $\psi(E_z, z)$, calculés par diagonalisation sur une grille uni-dimensionnelle z_i de l'Hamiltonien pour un métal d'épaisseur finie mais grande : $(z_{\max} - z_{\min} \approx 900 \text{ u.a.})$. L'utilisation d'un métal d'épaisseur finie au lieu d'un

solide semi-infini permet d'utiliser la procédure de diagonalisation avec la condition suivante au bord de la grille : $\psi(E_z, z)|_{z=z_{min}, z_{max}} = 0$. Ensuite, la procédure d'extraction de $A(k_{||}, E_z)$ est analogue à celle décrite dans le chapitre 2, mais on doit remplacer les intégrales sur p à $\tilde{z}$ fixe par des intégrales sur z à $\tilde{p}$ fixe.

A partir de $A(k_{||}, E_z)$, on peut définir le spectre $T(\omega)$ des électrons transférés dans le métal :

$$T(\omega) = \int k_{||} dk_{||} A(k_{||}, \omega - k_{||}^2/2) \quad (3.17)$$

On définit aussi la probabilité de formation des ions négatifs dans le faisceau *réfléchi* P_R , une quantité mesurable expérimentalement. Pour pouvoir définir cette quantité, on doit introduire la notion de niveau de Fermi dans notre calcul. Or, le calcul PPO est fait sans tenir compte du niveau de Fermi de métal : dans PPO, les électrons partent dans le métal à toutes les énergies. On va d'abord définir la probabilité de formation des ions négatifs dans le faisceau réfléchi à partir de la notion de niveau de Fermi, puis on va montrer comment on peut obtenir cette quantité à partir des résultats de PPO.

Considérons la collision de H^- avec la surface métallique. Comme déjà mentionné dans le chapitre 1, si la collision n'est pas trop rapide, la mémoire de l'état initial est perdue pendant l'approche. Pendant le rebond, le niveau du projectile se trouve initialement au-dessous du niveau de Fermi : le projectile capture un électron du métal, et *part de la surface comme un ion* H^- ; pendant le rebond, à une distance Z_c projectile-surface, le niveau du projectile croise le niveau de Fermi, et il existe une certaine probabilité P_{perte} que l'électron parte dans le métal. La probabilité de formation des ions négatifs dans le faisceau *réfléchi* est donc égale à $1 - P_{perte} = P_R$.

Le calcul PPO, lui, nous donne les $T(\omega)$ – les probabilités de transfert de l'électron dans les différents états du métal pendant l'approche, pour les énergies ω au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi.

En utilisant le renversement du temps, et la normalisation ($\int_{-\infty}^{\infty} T(\omega) d\omega = 1$), on obtient :

$$P_R = 1 - \int_{-\Phi}^{\infty} T(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{-\Phi} T(\omega) d\omega. \quad (3.18)$$

Ici, Φ est le travail de sortie de la surface.

On peut comparer P_R avec la probabilité de former l'ion négatif calculée avec l'équation d'état :

$$P_{Etat} = \exp\left\{-\frac{1}{v} \int_{Z_c}^{\infty} \Gamma(Z) dZ\right\} \quad (3.19)$$

Z_c est la distance où le niveau de l'ion négatif croise le niveau de Fermi du métal. Dans le cadre de l'approche de l'équation d'état, la probabilité de transférer l'électron dans le métal est liée à la largeur statique $\Gamma(Z)$, pour chaque distance Z donnée.

3.3 Résultats pour le cas d'adsorbats Li et Cs sur Al(111)

3.3.1 Energies et largeurs des niveaux

La figure 3.4 montre les énergies et les largeurs des niveaux quasi-stationnaires des systèmes $H^-/Li/Al$, et $H^-/Cs/Al$. On compare ces résultats à ceux obtenus pour l'énergie et la largeur de H^- en face de Al(111) propre, pour souligner l'importance de la perturbation locale introduite par les adsorbats alcalins. On compare aussi l'énergie des niveaux avec les estimations électrostatiques pour les énergies des niveaux localisés sur le projectile (formule 1.53 du chapitre 1), et sur l'adsorbat (niveau constant).

Quand H^- approche la surface métallique, son niveau devient quasi-stationnaire, à cause de l'interaction avec le métal. Le niveau inoccupé localisé sur l'adsorbat est aussi quasi-stationnaire. Les deux niveaux interagissent entre eux directement et via le métal (interaction indirecte). Il existe deux niveaux diabatiques qui correspondent à deux configurations du système : $(H^- + Ads^+)$ (l'électron sur le projectile) et $(H + Ads)$ (l'électron sur l'adsorbat). Sur la figure 3.4 on voit les estimations électrostatiques pour les deux configurations du système projectile/adsorbat/surface. L'interaction entre les deux configurations mène à la formation des états quasi-stationnaires adiabatiques 1 et 2, montrés sur la figure 3.4. Ce sont les orbitales moléculaires formées par le mélange de l'état de H^- et de l'état localisé sur l'adsorbat (voir la discussion de l'aspect trois-corps de l'effet local dans le chapitre 1). Discutons d'abord la situation pour les grandes distances Z entre le projectile et la surface. Le couplage entre le projectile et l'adsorbat est petit et l'attribution des états est facile. L'énergie et la largeur de l'état le plus bas en énergie sont presque indépendants de Z . Cet état correspond à l'état de l'adsorbat, il peut être attribué à la configuration $(H + Ads)$. L'état avec l'énergie la plus haute est attribué à la configuration $(H^- + Ads^+)$, dans laquelle l'électron est localisé sur le projectile. Le déplacement en énergie de cet état est bien décrit par le potentiel électrostatique au centre du projectile (1.53 du chapitre 1) : l'interaction de l'électron avec sa propre image, avec la charge de l'adsorbat et avec l'image de l'adsorbat. Le niveau de H^- s'abaisse beaucoup plus que dans le cas d'une surface d'Al propre, où le déplacement du niveau est donné seulement par le terme $-\frac{1}{4Z}$ de l'interaction de

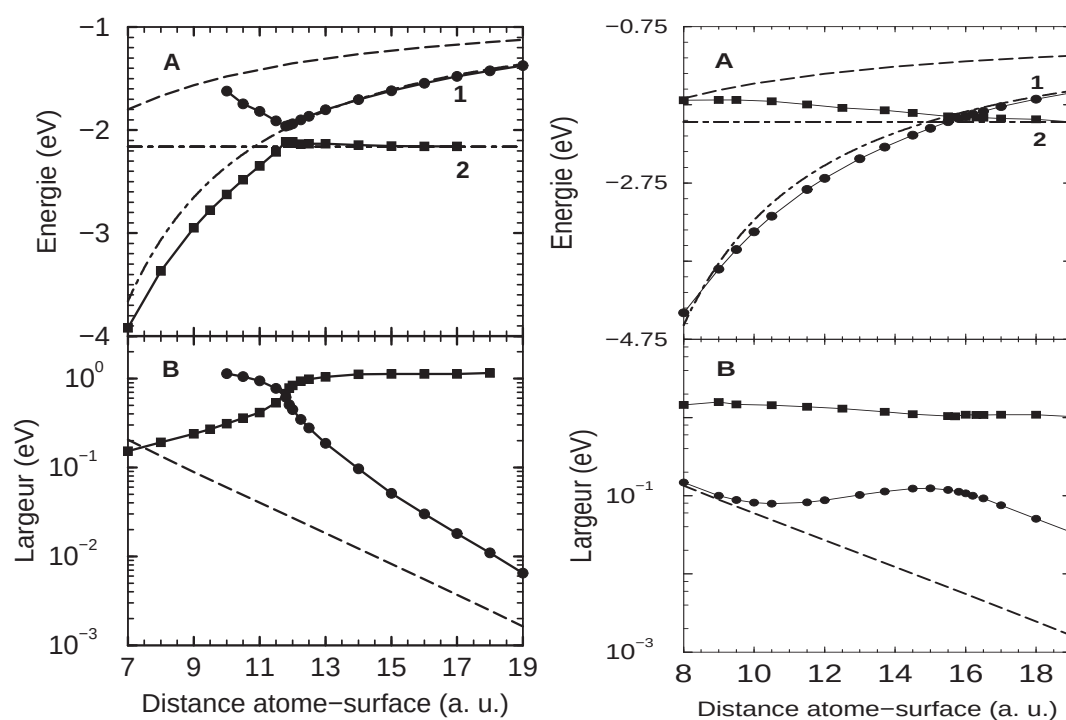


FIG. 3.4 – Energies et largeurs des niveaux adiabatiques des systèmes $\text{H}^-/\text{Li}/\text{Al}$ (gauche) et $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Al}$ (droite), en fonction de la distance Z projectile-surface. La distance Z est mesurée par rapport au plan image du métal. Le niveau adiabatique 1, corrélé avec le niveau de H^- à l'infini : cercles. Le niveau adiabatique 2, corrélé à l'infini avec le niveau de l'adsorbat : carrés. Résultats pour H^-/Al propre : tirets. Estimations électrostatiques pour les niveaux du projectile et de l'adsorbat : lignes en point-tirets.

l'électron avec sa propre image. Le déplacement du niveau est plus grand dans le cas de Cs que dans le cas du Li (pour les mêmes distances entre le projectile et le plan d'image du métal), parce que la distance d'adsorption de Cs est plus grande (tableau 3.1).

A grandes distances projectile-surface la largeur du niveau 2, corrélé avec le niveau de l'adsorbat, est presque constant. Le largeur du niveau 1 change exponentiellement avec la distance projectile-surface, à cause du changement du recouvrement de ce niveau avec la surface (voir le cas H^-/Al dans chapitre 1). On voit néanmoins que la largeur du niveau 1 est différente de la largeur du niveau de H^-/Al propre, parce que le potentiel "vu" par l'électron n'est pas le même dans les deux cas.

Quand le projectile approche la surface, le niveau de H^- se rapproche du niveau de l'adsorbat. Les deux états sont quasi-stationnaires et leur interaction mène à un croisement évité dans le plan des énergies complexes. Le croisement évité se produit pour $Z \simeq 12 \text{ u.a.}$ dans le cas de $H^-/Li/Al$, et pour $Z \simeq 16 \text{ u.a.}$ dans le cas de $H^-/Cs/Al$. Les cas des adsorbats Li et Cs donnent deux exemples de structures énergétiques possibles, résultant de la projection des énergies complexes sur les axes réel (énergie) et imaginaire (largeur). Dans le cas de $H^-/Li/Al$, les deux niveaux adiabatiques présentent un croisement évité des énergies, avec le caractère de l'état de H^- transféré de l'état le plus haut à l'état plus bas, comme on peut le voir à partir de la comparaison avec la prédiction électrostatique. Par contre, les largeurs des deux niveaux se croisent. Dans le cas de $H^-/Cs/Al$, au contraire, les énergies se croisent, et les largeurs présentent un croisement évité. Il n'existe pas de règle générale qui aurait permis de dire en avance, pour un système particulier de niveaux quasi-stationnaires, quelle est la structure du croisement évité, une fois projeté sur les axes E et Γ . Seul le croisement évité des énergies complexes a un sens physique (Bahrim et al, 1999). De ce point de vue, les systèmes $H^-/Li/Al$ et $H^-/Cs/Al$ sont semblables.

On voit que, dans la zone du croisement évité, les largeurs des niveaux quasi-stationnaires sont déjà très grandes. La largeur du niveau le plus haut en énergie (corrélé avec le niveau de l'adsorbat près de la surface) est $\sim 1 \text{ eV}$: l'interaction de ce niveau avec la surface est très forte.

3.3.2 Comportement dynamique dans le croisement évité

L'étude dynamique correspond au cas où le projectile suit une trajectoire classique : $Z(t)$. Dans la plupart des cas, on considère un mouvement avec une vitesse constante : $Z = Z_{init} - vt$. Typiquement, $Z_{init} = 40 \text{ u.a.}$

Largeur effective

On commence l'analyse des résultats dynamiques des systèmes $H^-/Ads/Al(111)$ par la largeur effective $G(Z)$ (formule (3.16)) du niveau de H^- pour un projectile approchant la surface. La figure 3.5 montre $G(Z)$ pour différentes valeurs de la vitesse : $v = 0.08 \div 0.005 u.a.$, comparé avec les largeurs statiques $\Gamma(Z)$ des niveaux adiabatiques, corrélés à l'infini avec le niveau de l'adsorbat et du projectile.

Dans le cas de $H^-/Cs/Al(111)$, même pour les plus grandes vitesses considérées ici, on ne voit pas de transition entre deux états adiabatiques : le système évolue adiabatiquement, avec une largeur effective $G(Z)$ qui suit approximativement la largeur $\Gamma(Z)$ de l'état adiabatique corrélé avec H^- à l'infini. Dans le cas de $H^-/Li/Al(111)$, au contraire, on n'observe pas d'indication qu'à petite vitesse, le système évolue adiabatiquement le long de l'état adiabatique le plus haut en énergie (cercles). Quand Z diminue, la largeur effective $G(Z)$ essaie de suivre un changement brusque de $\Gamma(Z)$ de l'état adiabatique le plus haut vers l'état le plus bas, dans la région du croisement évité. En fait, dans les deux cas (Li et Cs), il apparaît que le système suit l'état avec le caractère de H^- des deux côtés du croisement évité.

Quand la vitesse diminue, la largeur effective $G(Z)$ reproduit de mieux en mieux la largeur statique $\Gamma(Z)$ de l'état avec le caractère H^- . Dans le cas de $H^-/Li/Al$, à petite vitesse la largeur effective $G(Z)$ reproduit bien le passage d'un état adiabatique à l'autre, mais ce passage est arrondi et déplacé vers les petites valeurs de Z , et $G(Z)$ oscille autour de la valeur de $\Gamma(Z)$. Le même type de comportement a été observé pour le transfert de charge entre H^- et une couche métallique mince (Usman et al, 2001). Il a été attribué à plusieurs effets :

- D'abord, à cause du mouvement du projectile, le système acquiert une largeur dynamique $\Gamma_D = \sqrt{v dE/dZ}$ (Geerlings et al, 1986). Ce résultat est obtenu dans la limite semi-classique de l'approche quantique basée sur l'Hamiltonien d'Anderson-Newns, en utilisant la relation d'incertitude de Heisenberg pour l'énergie. Il ne peut donc pas y avoir de variation brusque dans une quantité effective sur une échelle d'énergie inférieure à Γ_D . La largeur dynamique Γ_D a tendance à arrondir la variation rapide de la largeur statique.

- Le deuxième effet est lié à la définition de la largeur effective. La définition de la largeur effective par (3.16) suppose que le transfert électronique dans le métal est la seule origine de la variation de la densité électronique autour de projectile. En réalité, la probabilité de survie (3.15) et donc la largeur effective reflète aussi la dépendance en Z de l'état adiabatique, et, en particulier, la dépendance en Z du mélange entre les états localisés sur le projectile et l'adsorbat. Les oscillations de la largeur effective dans la région du croisement évité reflètent les aller-

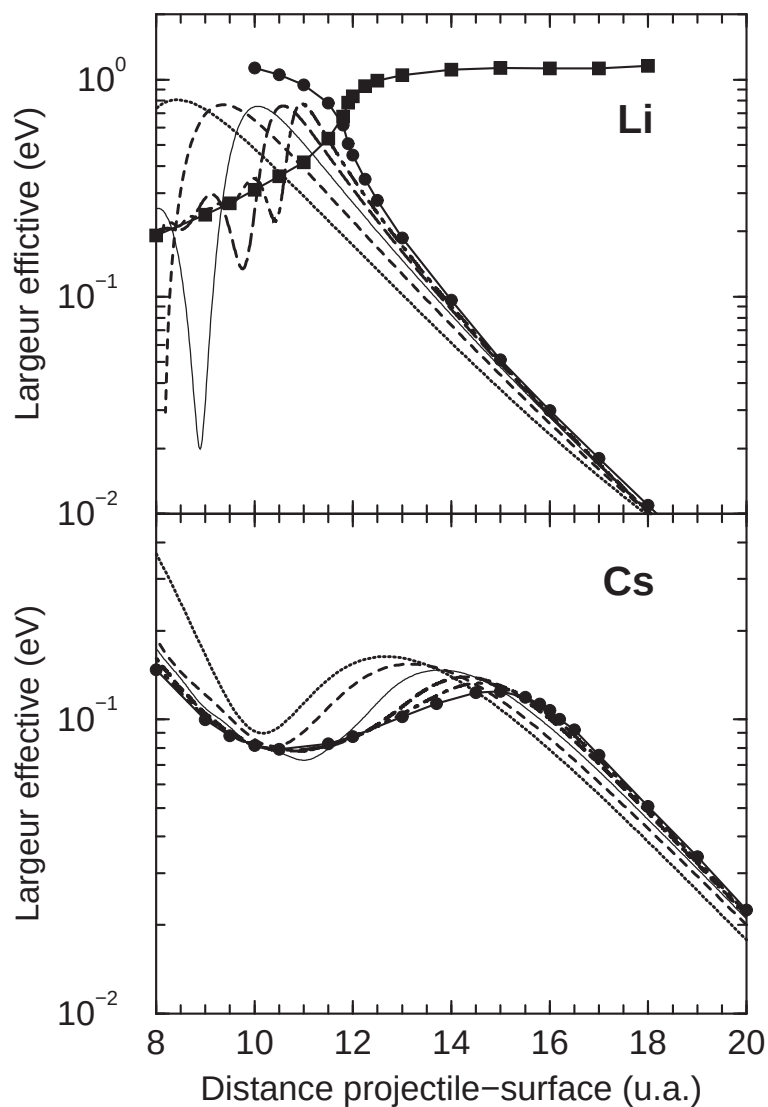


FIG. 3.5 – Largeur effective $G(Z)$, pour $v = 0.08$ u.a. (pointillés); $v = 0.04$ u.a. (tirets); $v = 0.02$ u.a. (ligne continue); $v = 0.01$ u.a. (tirets longs); $v = 0.005$ u.a. (points et tirets), comparée avec les largeurs $\Gamma(Z)$ des niveaux adiabatiques (niveau adiabatique 1 : cercles, niveau adiabatique 2 : carrés), pour $H^-/\text{Li}/\text{Al}(111)$ et $H^-/\text{Cs}/\text{Al}(111)$

retours de la population électronique entre le projectile et l'adsorbat : cela signifie qu'il existe quand même une petite fraction de la population qui peuple un état autre que l'état avec le caractère H^- .

Pour conclure, on a trouvé que dans le cas de $H^-/Ads/Al(111)$, il existe *un seul régime de vitesses* : on ne trouve pas de vitesse critique qui sépare des comportements adiabatique et non-adiabatique du système. Pour $H^-/Cs/Al(111)$, le système suit l'état avec le caractère H^- . Pour $H^-/Li/Al(111)$, le système passe d'un état adiabatique sur l'autre, en joignant les états avec le caractère H^- . Dans les deux cas, *le système ne peuple que l'état avec le caractère H^-* .

Ce résultat nous permet de tirer une conclusion sur le caractère 3-corps du TCR projectile+adsorbat+surface dans le cas de $H^-/Ads/Al(111)$. On voit que le croisement évité et l'interaction (projectile+adsorbat) ne jouent pas de rôle crucial dans la dynamique du TCR. Dans ce système, le projectile interagit avec le système (adsorbat+surface) fortement couplé. Le niveau de l'adsorbat fait pratiquement partie de la bande de valence du métal. Cette conclusion va être confirmée par l'étude de la probabilité de formation de l'ion négatif dans le faisceau réfléchi. Mais pour obtenir cette probabilité, on doit calculer d'abord le spectre $T(\omega)$ des électrons éjectés dans le métal.

Spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal

La figure 3.6 montre le "spectre" en énergie $T(\omega)$ des électrons éjectés dans le métal, pendant la collision projectile-surface pour les systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$, et pour deux valeurs de la vitesse : $v = 0.01 \text{ u.a.}$ et $v = 0.005 \text{ u.a.}$, en fonction de l'énergie ω de l'électron éjecté. La position énergétique du croisement évité est montrée par une ligne verticale (pour $H^-/Li/Al(111)$, on a pris la valeur moyenne des deux énergies dans le croisement évité, et pour $H^-/Cs/Al(111)$ on a pris la position du croisement des énergies). Pour les deux systèmes, $T(\omega)$ présente un seul pic, qui se déplace vers les hautes énergies quand la vitesse diminue : cela correspond au fait que, à petite vitesse, l'électron part dans le métal à une plus grande distance projectile-surface, et donc à une énergie plus haute, car l'énergie de l'état que suit le système s'abaisse quand la distance projectile-surface diminue.

On voit sur la figure 3.6 que la probabilité de transfert électronique vers des états du métal d'énergie inférieure à celle du croisement évité est non-nulle dans les deux systèmes $H^-/Ads/Al$. Cela signifie que, près de la surface, l'état adiabatique le plus bas est peuplé. Considérons l'évolution du système pas-à-pas : initialement ($Z = Z_{init}$), seul l'état le plus haut du système est peuplé (état initial = fonction d'onde du H^-). Le projectile commence à approcher de la

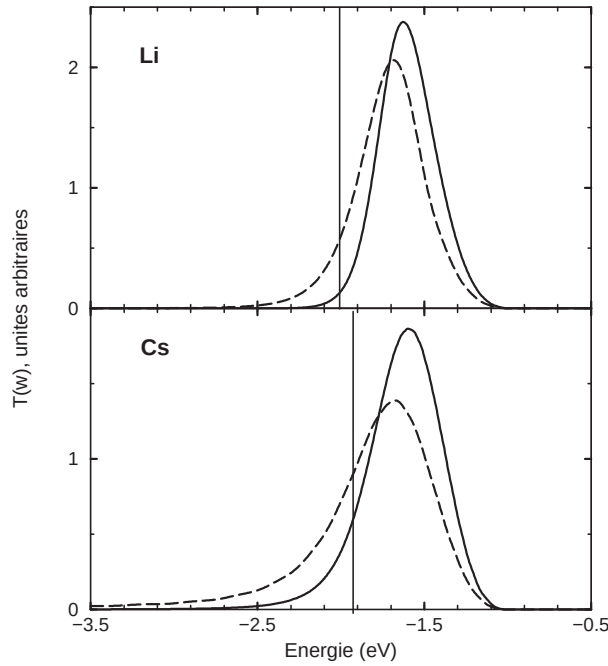


FIG. 3.6 – Spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal $T(\omega)$ pour $\nu = 0.01$ u.a. (tirets) et $\nu = 0.005$ u.a. (ligne continue), pour les systèmes $\text{H}^-/\text{Li}/\text{Al}(111)$ et $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Al}(111)$. La position du croisement évité en énergie est indiquée par une ligne verticale.

surface, et après le passage du croisement évité, on trouve que l'état le plus bas est peuplé. Pour $\text{H}^-/\text{Li}/\text{Al}(111)$, cela signifie que le comportement du système dans le croisement est non-adiabatique, car la population a été transférée de l'état le plus haut vers l'état le plus bas. Pour $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Al}(111)$ cela signifie que le comportement du système est adiabatique. Ces résultats confirment pleinement les résultats de l'étude de la largeur effective : le système suit l'état avec le caractère H^- .

On trouve que la probabilité de transfert électronique vers des états du métal d'énergie inférieure à celle du croisement évité est non-nulle pour toutes les vitesses. La vitesse la plus basse montrée sur la figure 3.6 est $\nu = 0.005$ u.a.. Pour des vitesses encore plus basses que $\nu = 0.005$ u.a., la probabilité de transfert de charge vers le métal est égale à 1 avant le croisement évité : l'analyse de ces vitesses ne permet donc pas d'obtenir d'information sur le comportement du système dans le croisement évité.

Comme montré plus haut, la probabilité P_R de former l'ion négatif pendant le rebond est

liée au spectre des électrons éjectés dans le métal $T(\omega)$, calculé par la méthode PPO :

$$P_R = \int_{-\infty}^{-\Phi} T(\omega) d\omega. \quad (3.20)$$

Quand le travail de sortie devient suffisamment grand, seule la population du niveau adiabatique le plus bas près de la surface contribue dans l'intégrale (3.20). La probabilité de transfert électronique non-nulle vers des états du métal d'énergie inférieure à celle du croisement évité signifie que dans le cas des systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$, la probabilité (3.20) de former l'ion négatif pendant le rebond est non-nulle pour toutes les vitesses. Donc, dans le cas de $H^-/Ads/Al$, on ne voit pas de signe du blocage de la formation des ions négatifs, mentionné dans le chapitre 1, dans le cas de formation des ions Li^- sur la surface métallique couverte de Cs (Lu et al, 1996, Borisov et al, 1997).

Probabilité de former l'ion négatif pendant le rebond.

On va comparer la probabilité P_R de former l'ion négatif pendant le rebond (3.20) avec le résultat de l'approche de l'équation d'état, P_{Etat} donné par (3.19). A partir de la formule (3.19), on obtient :

$$v \ln P_{Etat} = - \int_{Z_c}^{\infty} \Gamma(Z) dZ \quad (3.21)$$

On voit que dans le cadre de l'approche de l'équation d'état, la quantité $v \ln P_{Etat}$ est donnée par l'intégrale de la largeur adiabatique, et ne dépend pas de la vitesse de collision. Pour cette raison, on va présenter les résultats sous la forme de $v \ln P_R$.

La figure 3.7 montre la probabilité de formation de H^- dans le faisceau réfléchi (eq.(3.20)) pour $H^-/Ads/Al(111)$, et pour le cas de la surface propre $H^-/Al(111)$ en fonction du travail de sortie de la surface, pour deux vitesses différentes. La variation du travail de sortie permet de sonder le système dans des domaines différents d'énergie électronique.

Malheureusement, on ne peut pas considérer de vitesses plus grandes que $v = 0.01 \text{ u.a.}$, car l'extraction de la probabilité de transfert électronique dans les différents états métalliques nécessite la neutralisation complète du projectile pendant l'approche $\int T(\omega) d\omega = 1$. Pour des vitesses plus hautes, cette condition n'est pas remplie. Les vitesses considérés ici sont beaucoup plus petites que les vitesses utilisées d'habitude dans les situations expérimentales. Les résultats de la figure (3.7) ne sont pas connectés à une expérience réelle, ils doivent être considérés comme les résultats d'une "expérience théorique".

Considérons d'abord les résultats pour la surface propre. On voit que quand le travail de sortie augmente, la probabilité de former l'ion négatif dans le faisceau réfléchi diminue. On

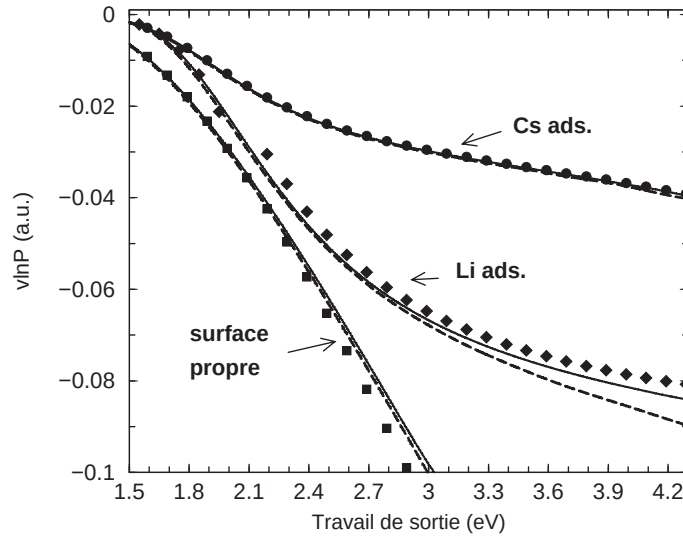


FIG. 3.7 – Probabilité de former l’ion négatif dans le faisceau réfléchi, présentée dans une forme $v \ln P_R$, en fonction du travail de sortie, pour $H^-/Ads/Al(111)$ et pour $H^-/Al(111)$. Les résultats pour deux vitesses $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (tirets) et $v = 0.005 \text{ u.a.}$ (ligne continue), sont comparés avec les résultats de l’approche d’équation d’état $v \ln P_{Etat}$ (symboles).

comprend ce résultat : quand le travail de sortie augmente, le niveau du projectile croise le niveau de Fermi (distance Z_c) plus près de la surface, et donc la région dans laquelle H^- peut perdre l’électron pendant le rebond est plus grande (voir la figure 1.18 dans chapitre 1). Donc, la probabilité de former H^- dans le faisceau réfléchi diminue quand le travail de sortie augmente. La comparaison des résultats des approches PPO et de l’équation d’état pour la surface propre établit la validité de l’approche de l’équation d’état dans le cas de la surface propre.

Maintenant, passons aux résultats pour $H^-/Ads/Al$. On voit sur la figure 3.7 que dans le cas de rétro-diffusion à partir d’un adsorbat, la probabilité de former l’ion négatif est plus grande de quelques ordres de grandeur que la probabilité correspondante pour la surface propre. Ceci montre un fort effet local de la présence de l’adsorbat sur le transfert de charge résonnant. Qualitativement, l’augmentation de la probabilité de former l’ion négatif est due à l’abaissement du niveau de H^- , ce qui fait croître Z_c , et donc favorise la survie de l’ion négatif. L’adsorbat de Cs est plus efficace que le Li à cause de son moment dipolaire plus grand qui induit un abaissement du niveau ionique plus grand.

Conformément aux résultats de la figure 3.6 discutés dans la section précédente aux résultats de la largeur effective $G(Z)$ (figure 3.5), on ne voit pas de blocage de la formation des ions

négatifs sur la figure 3.7. Ceci confirme que, dans les deux cas $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$, le niveau adiabatique le plus bas est peuplé près de la surface.

Sur la figure 3.7, on montre également la comparaison de $v \ln P_R$ avec les résultats de l'approche de l'équation d'état. Dans l'approche de l'équation d'état, il est nécessaire de faire une hypothèse sur le comportement du système dans le croisement évité. On s'est basé sur les conclusions sur les systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$, tirées de notre étude PPO de $T(\omega)$ et $G(Z)$:

- Pour $H^-/Cs/Al(111)$, on suppose que le comportement du système est adiabatique. Dans la formule (3.21) on utilise donc l'énergie et la largeur de l'état adiabatique 1, qui est corrélé avec l'état du projectile à l'infini.

- Pour $H^-/Li/Al(111)$, on suppose que le comportement du système est non-adiabatique. La position du croisement évité correspond à $Z_f \approx 12 \text{ u.a.}$. Pour $Z > Z_f$, on utilise l'énergie et la largeur de l'état adiabatique le plus haut. Pour $Z < Z_f$, on utilise l'énergie et la largeur de l'état adiabatique le plus bas.

Notons que dans tous les cas, à chaque distance Z on utilise les caractéristiques d'un seul état quasi-stationnaire, celui avec le caractère de H^- .

On voit sur la figure 3.7 que la dynamique des systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$ peut être décrite avec l'approche de l'équation d'état, pour un seul état quasi-stationnaire avec le caractère H^- . C'est un résultat très important. Il signifie que le comportement de ces deux systèmes peut être vu comme l'interaction d'un seul état discret avec le continuum. Cela nous permet de faire une conclusion finale sur le caractère 3-corps du TCR pour ces systèmes : le projectile interagit avec le système adsorbat+surface. L'état de l'adsorbat peut être considéré comme faisant partie de la bande de conduction du métal.

3.3.3 Résumé

On vient de considérer le problème du transfert de charge résonnant pour les systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$.

Dans l'étude statique, on a discuté les énergies et les largeurs des niveaux adiabatiques. A l'infini, ces niveaux sont corrélés avec le niveau de projectile H^- et avec le niveau inoccupé de l'adsorbat. On a trouvé que les niveaux du projectile et de l'adsorbat sont fortement couplés avec la surface, en particulier, le niveau de l'adsorbat a une largeur $\Gamma \approx 1 \text{ eV}$. Les énergies complexes des niveaux quasi-stationnaires présentent un croisement évité. Cet aspect correspond au caractère trois-corps projectile+adsorbat+surface du TCR pour ces systèmes.

Dans l'étude de la dynamique, on était particulièrement intéressés par le comportement du système dans le croisement évité. A première vue, le comportement des systèmes $H^-/Li/Al(111)$ et $H^-/Cs/Al(111)$ dans le croisement évité paraît différent : dans le cas de $H^-/Li/Al(111)$, il y a des transitions non-adiabatiques, et dans le cas de $H^-/Cs/Al(111)$, le comportement est adiabatique. Mais, dans les deux cas, on peut résumer le comportement dynamique en disant que l'évolution dynamique joint les états avec le caractère H^- des deux côtés du croisement évité. Dans les deux cas, on a conclu sur l'existence d'un seul régime de vitesses.

L'étude de la probabilité de former un ion négatif dans le faisceau réfléchi a montré que la présence d'adsorbats sur la surface augmente la probabilité de former un ion négatif, par rapport au cas de la surface propre. Cela montre qu'il existe un fort effet local de la présence des adsorbats sur le TCR projectile-surface. On a trouvé également que l'évolution dynamique du système peut être décrite par l'approche de l'équation d'état avec un seul état quasi-stationnaire.

Finalement, on a vu que l'interaction (projectile+adsorbat) ne joue pas de rôle crucial dans la dynamique du TCR. Le comportement du système correspond au projectile qui interagit avec le système (adsorbat+surface) fortement couplé. On a conclu que dans le cas de $H^-/Ads/Al(111)$, le TCR projectile+adsorbat+surface peut être vu comme *projectile+(adsorbat+surface)*, i.e. comme l'interaction de l'état du projectile avec le continuum (adsorbat+surface).

3.4 Résultats pour l'interaction de H^- avec $Cs/Cu(111)$

3.4.1 Energies et largeurs des niveaux

La figure 3.8 montre les énergies et les largeurs des états quasi-stationnaires du système $H^-/Cs/Cu(111)$, en même temps que l'estimation électrostatique pour l'énergie des niveaux de H^- et de Cs , et les résultats pour la surface propre de $Cu(111)$ (Le système $H^-/Cu(111)$ a été discuté en détail dans le chapitre 1). Par plusieurs aspects, le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$ ressemble aux cas de $H^-/Ads/Al(111)$.

Pour les grandes distances projectile-surface Z , l'état le plus haut en énergie correspond à l'état de H^- . L'énergie de ce niveau descend quand Z diminue à cause de l'interaction de l'électron avec son image, et avec le dipole créé par l'adsorbat. La largeur de ce niveau croît quand Z décroît, à cause de la croissance du couplage avec les états métalliques. L'état le plus bas en énergie correspond à l'état localisé sur l'adsorbat. Dans le calcul des énergies et des largeurs des niveaux, le potentiel d'interaction multi-électronique V_{e-e} a été pris en compte : la

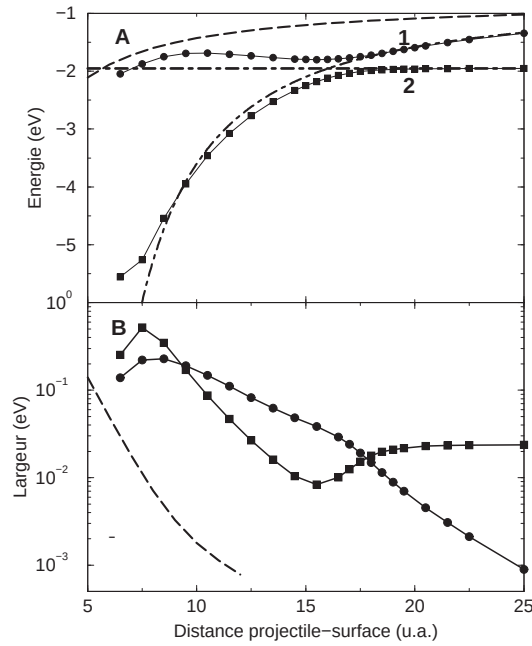


FIG. 3.8 – Energies et largeurs des niveaux adiabatiques du système H^- /Cs/Cu(111), en fonction de la distance Z projectile-surface. Cercles : le niveau adiabatique corrélé avec le niveau du projectile H^- à l'infini (niveau adiabatique 1). Carrés : le niveau adiabatique corrélé avec le niveau inoccupé de l'adsorbat à l'infini (niveau adiabatique 2). Estimations électrostatiques pour les niveaux du projectile et de l'adsorbat : lignes en points-tirets. Ligne en tirets : le niveau du projectile pour le système H^- /Cu(111).

largeur du niveau localisé sur l'adsorbat est égale à 23.5 meV pour les grands Z en accord avec les résultats expérimentaux (Bauer et al, 1997 et 1999, Ogawa et al, 1999).

Autour de $Z \simeq 17 \text{ u.a.}$, les deux états quasi-stationnaires présentent un croisement évité dans le plan des énergies complexes, avec anti-croisement des énergies et croisement des largeurs. On voit que les largeurs des niveaux quasi-stationnaires dans la zone du croisement évité sont plus petites de deux ordres de grandeur que les largeurs correspondantes dans le cas de Al(111). C'est une conséquence de l'existence de la bande interdite projetée de Cu(111), qui bloque le transfert de charge dans la direction normale à la surface, et change le taux de TCR.

La différence fondamentale entre les systèmes H^- /Ads/Al et H^- /Cs/Cu(111) réside dans la force du couplage entre les états localisés sur le projectile et l'adsorbat, et le continuum des états métalliques. Si le couplage des états quasi-stationnaires avec le métal est fortement réduit, on peut s'attendre à ce que le transfert de charge entre les deux configurations $H^- + \text{Ads}^+$ et

H+Ads ait un caractère binaire, du type collision entre les atomes libres, perturbé par le métal.

3.4.2 Caractère binaire du transfert de charge

Oscillations de l'électron entre le projectile et l'adsorbat

Pour étudier l'importance relative des différents couplages entre le projectile, l'adsorbat et le métal, considérons la dépendance temporelle de la probabilité de survie de H^- , $N^-(t)$ (formule (3.15)). La figure 3.9 montre $N^-(t)$ calculé par propagation de paquets d'ondes, avec l'état initial $\Psi = \psi_{H^-}$ qui correspond à la fonction d'onde de H^- . La distance projectile-surface est fixe et égale à 17 u.a. . Cette distance correspond à la position du croisement évité. Dans le croisement évité, le mélange par la surface des états localisés sur le projectile et sur l'adsorbat, menant à la formation des états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$, est maximal. On peut raisonner en termes des états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$, ou en termes des états localisés sur le projectile et sur l'adsorbat : ceci revient à passer d'une base adiabatique à une base diabatique d'états.

On voit sur la figure 3.9 que $N^-(t)$ oscille avec un période de $\approx 650 \text{ u.a.}$ et décroît avec le temps. La décroissance de $N^-(t)$ reflète le transfert de l'électron vers le métal, et les oscillations reflètent les aller-retours de l'électron entre le projectile et l'adsorbat. L'électron a le temps d'effectuer plusieurs aller-retours avant de partir dans le métal, ce qui montre un fort caractère binaire du transfert de charge.

Pour vérifier que les oscillations de $N^-(t)$ sont bien dues aux aller-retours de l'électron entre le projectile et l'adsorbat, on compare $N^-(t)$ avec le résultat d'un modèle simple. Dans ce modèle, on va négliger la présence de la surface. Soit l'état initial ψ_a mélange des deux états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Ceci correspond bien à notre situation : à la distance du croisement évité, l'état initial ψ_{H^-} est un mélange des états adiabatiques $|1\rangle$ et $|2\rangle$. Dans notre problème, l'état ψ_a correspond à l'état du projectile ($\psi_a = \psi_{H^-}$), et ψ_b correspond à l'état de l'adsorbat :

$$\begin{aligned}\psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \\ \psi_b &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle) \\ \langle 1|H|1\rangle &= E_1 \\ \langle 2|H|2\rangle &= E_2\end{aligned}\tag{3.22}$$

Ici, H est l'Hamiltonien du système. Il est diagonal dans la base adiabatique ($|1\rangle$, $|2\rangle$). Après la

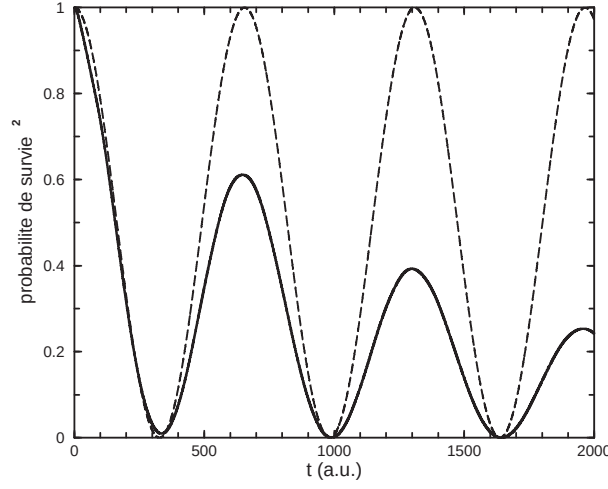


FIG. 3.9 – Ligne continue : la probabilité de survie de H^- , $N^-(t)$ (formule (3.15)), en fonction du temps. La distance entre le projectile et la surface est fixée à $Z = 17 \text{ u.a.}$. Ligne de tirets : estimation du modèle (3.23) pour la probabilité de survie (la distance entre les niveaux adiabatiques $\Delta = 0.261 \text{ eV}$).

propagation en temps de $\Psi(t)$, on obtient :

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle e^{-iE_1 t} + |2\rangle e^{-iE_2 t}) \\ |\langle \Psi_a | \Psi(t) \rangle|^2 &= \frac{1}{2} (1 + \cos(\Delta t)) \end{aligned} \quad (3.23)$$

Où $\Delta = E_1 - E_2$ est la différence énergétique entre les deux états adiabatiques. On obtient que la population électronique oscille en fonction du temps, entre l'état initial $\Psi_a = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)$ (projectile) et l'état $\Psi_b = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$ (adsorbat).

Le résultat de (3.23), avec $\Delta = 0.261 \text{ eV}$ (la différence énergétique entre les niveaux sur la figure 3.8, à $Z = 17 \text{ u.a.}$) est montré sur la figure 3.9 par la ligne en tirets.

On voit que les oscillations de $N^-(t)$ ont la même période que ceux du modèle (3.23). L'état initial Ψ_{H^-} est un mélange des deux états adiabatiques, et sa population oscille au cours du temps selon la formule (3.23). Le déclin vers le métal mène à la décroissance de l'amplitude des oscillations, mais ne les détruit pas. Donc, on voit que l'électron oscille entre le projectile et l'adsorbat. Ce résultat souligne le fort caractère *binnaire* (projectile+adsorbat) du transfert de charge dans le cas de $H^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, la surface agissant seulement comme une perturbation. Notez que $N^-(t)$ tombe à zéro avant de récupérer une grande valeur, ce qui montre que le transfert de l'électron est complet entre H^- et Cs.

Les résultats de la figure 3.9 montrent aussi que l'approche basée sur l'équation d'état, avec

un transfert de charge projectile-surface irréversible, ne peut pas être appliquée dans ce cas.

Les oscillations de la population électronique entre le projectile et l'adsorbat sont visibles aussi sur l'image des paquets d'onde au cours du temps. La figure 3.10 montre l'image du paquet d'ondes du système $H^-/Cs/Cu(111)$ pour la distance fixe $Z = 16.5 \text{ u.a.}$ entre le projectile et l'adsorbat, et pour des temps de propagation $T = 0 ; 150 \text{ u.a.} ; 300 \text{ u.a.} ; 450 \text{ u.a.} ; \text{ et } 600 \text{ u.a.}$. L'état initial correspond à $\Psi(T = 0) = \psi_{H^-}$. Pour faciliter la compréhension, on montre aussi la fonction d'onde de $Cs/Cu(111)$. Cette image a été discutée en détail dans le chapitre 1.

$T = 0$ est l'instant initial de la propagation : $\Psi(T = 0) = \psi_{H^-}$. On voit la fonction d'onde sphérique de H^- . Au temps $T = 150 \text{ u.a.}$, la population autour de l'hydrogène a diminué, l'état localisé sur l'adsorbat, polarisé vers le vide commence à être visible, on voit aussi le flux partant dans le métal pour $k_{\parallel} \neq 0$, et une population (faible) de l'état surface. Pour $T = 300 \text{ u.a.}$, toute la population est partie du projectile, l'état du projectile n'est pas visible, et seul l'état localisé sur l'adsorbat est peuplé. Pour $T = 450 \text{ u.a.}$, la population commence à revenir sur le projectile. Pour $T = 600 \text{ u.a.}$, la plus grande partie de la population est revenue sur le projectile : l'état localisé sur l'adsorbat n'est plus visible, mais on voit toujours une partie de population dans le métal. Le temps $T = 600 \text{ u.a.}$ correspond bien à la période de l'oscillation décrite par la formule (3.23) : à $Z = 16.5 \text{ a.u.}$, la distance entre les niveaux adiabatiques est $\Delta = 0.28 \text{ u.a.}$, ce qui donne une période des oscillations $\frac{2\pi}{\Delta} = 610 \text{ u.a.}$

Oscillations de Stueckelberg

Comme le caractère binaire du transfert de charge est fort dans le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$, les transitions non-adiabatiques pendant la collision peuvent mener à des effets d'interférence dans les probabilités de transfert de charge.

Ici, on présente l'étude de la probabilité de survie de H^- , pour la rétro-diffusion du projectile à partir du site de Cs sur $Cs/Cu(111)$. Dans cette étude, la trajectoire du projectile est calculée avec le potentiel ZBL (Ziegler, Biersak, Littmark, 1985), et on considère une trajectoire complète : l'approche et le rebond du projectile. Le potentiel d'interaction multi-électronique $V_{e.e.}$ est pris en compte. Le mouvement de recul de l'adsorbat à cause de la collision avec le projectile est négligé. On reviendra sur cette approximation plus loin. L'accélération du projectile par le potentiel d'interaction avec son image est négligée également. Cette dernière approximation n'est pas valable pour les petites vitesses.

La probabilité de survie, N^- est représentée sur la figure 3.11 en fonction de l'inverse de la vitesse du projectile : $\frac{1}{v}$.

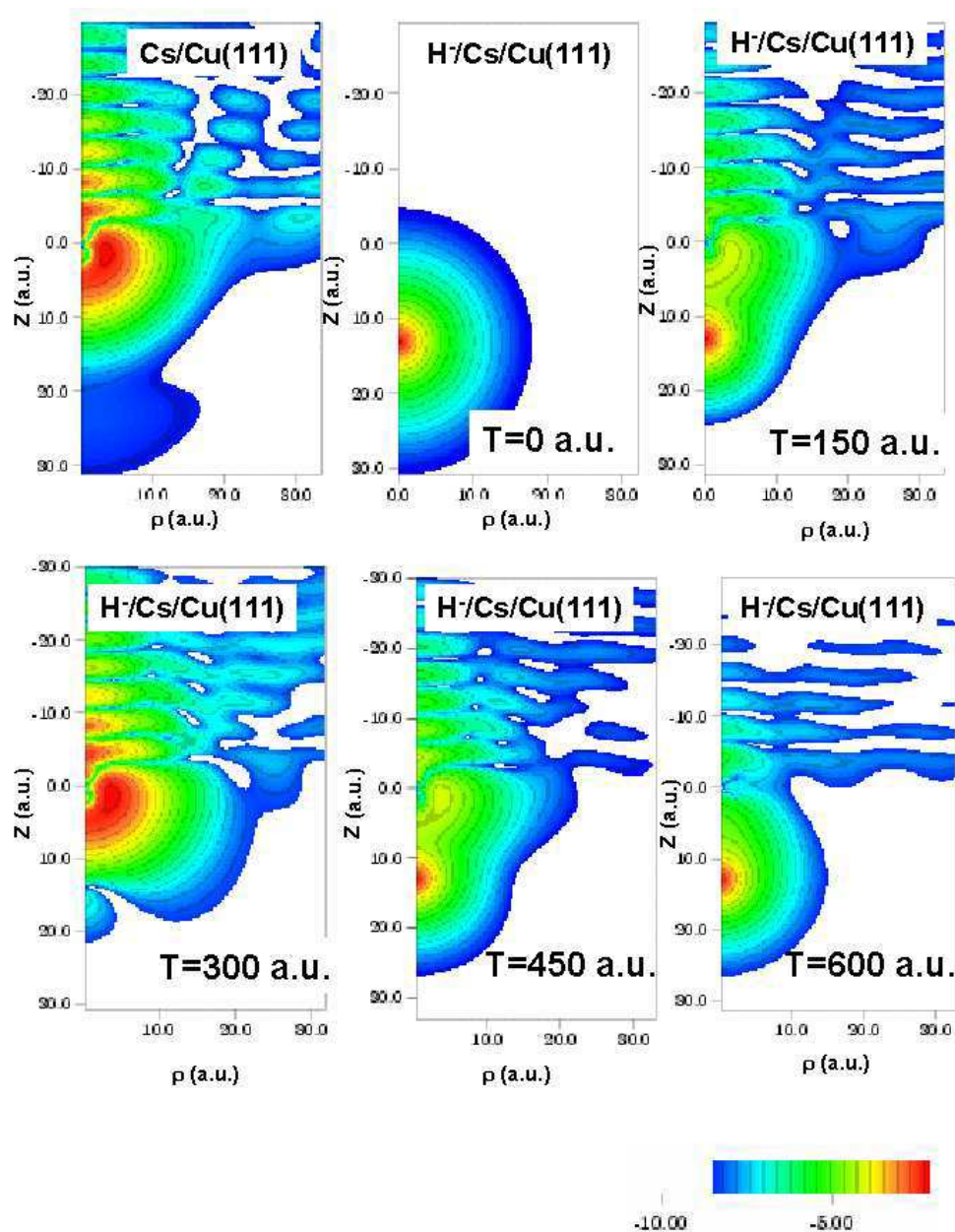


FIG. 3.10 – Evolution du paquet d’ondes du système $H^-/Cs/Cu(111)$ au cours du temps, comparé à la fonction d’onde de l’état localisé sur l’adsorbant Cs dans le système $Cs/Cu(111)$. La figure présente le logarithme du module de la fonction d’onde du système $Cs/Cu(111)$ et le logarithme du module du paquet d’ondes du système $H^-/Cs/Cu(111)$, pour des temps de propagation $T = 0, 150 \text{ u.a.}; 300 \text{ u.a.}; 450 \text{ u.a.}; 600 \text{ u.a.}$. L’état initial $\Psi(t = 0) = \psi_{H^-}$ correspond à la fonction d’onde de H^- . L’axe z est normal à la surface. L’origine $z = 0$ correspond à la position de l’adsorbant. Le projectile se trouve à une distance fixe $Z = 16.5 \text{ u.a.}$ de la surface. La fonction d’onde de l’état localisé sur Cs dans $Cs/Cu(111)$ est montrée afin de pouvoir la reconnaître facilement dans l’évolution du paquet d’ondes.

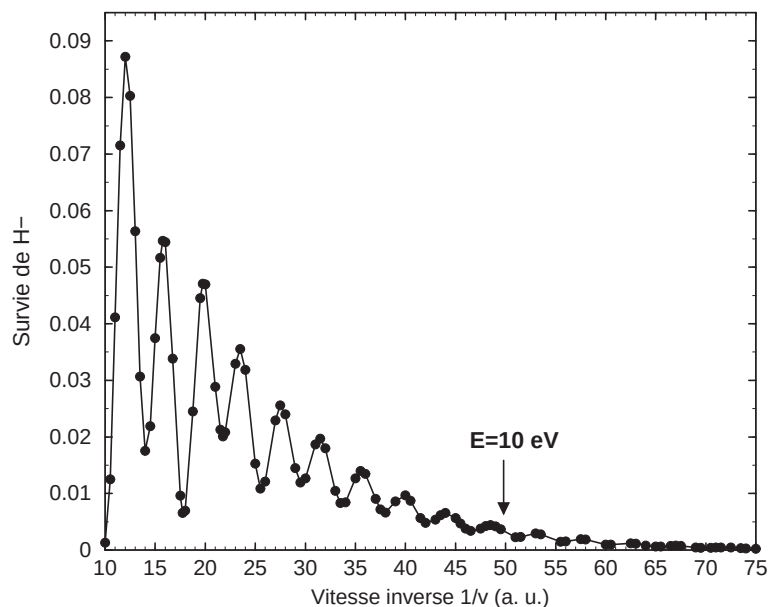


FIG. 3.11 – Probabilité de survie de H^- pendant la rétro-diffusion du projectile à partir du site de Cs sur Cs/Cu(111), en fonction de l'inverse de la vitesse du projectile.

On voit sur la figure 3.11 que la probabilité de survie de H^- en fonction de l'inverse de la vitesse du projectile présente des oscillations avec une période constante. Les oscillations de ce type sont connues en physique atomique comme les oscillations de Stueckelberg (Nikitin, Umanski, 1984).

Les oscillations de Stueckelberg reflètent l'existence de transitions non-adiabatiques entre les états adiabatiques 1 et 2, pendant une collision. Avant la collision, l'état adiabatique 1 est le seul état peuplé. Pendant l'approche du projectile vers la surface, une partie de la population électronique suit l'état adiabatique 1, et une autre partie est transférée sur l'état adiabatique 2. Pendant la deuxième partie de collision, une partie de la population électronique provenant des états adiabatiques 1 et 2 est transférée sur l'état 1, mais les phases acquises sur des chemins différents sont différentes aussi. Ceci mène à un effet d'interférence. Notez que le même effet d'interférence doit exister pour la population du niveau de l'adsorbat.

Une condition nécessaire pour l'existence des oscillations est une probabilité non-nulle de survie de H^- près de la surface. Donc, l'existence de ces oscillations est due aux temps de vie longs des états quasi-stationnaires dans le cas de Cu(111), à cause du blocage du TCR par la bande interdite projetée. Il est impossible d'observer ce genre d'oscillations dans le cas de Al, car dans ce cas le transfert de charge vers le métal est très rapide et pratiquement complet

lorsque le projectile rebondit. Ceci signifie que la rétro-diffusion de H^- sonde la durée de vie de l'état localisé sur l'adsorbat.

L'amplitude des oscillations croît avec la vitesse, à cause de la croissance générale de la probabilité de survie de H^- . A basses vitesses, les oscillations disparaissent. Deux explications sont possibles : la probabilité de survie très petite près de la surface, et le comportement adiabatique du système dans le croisement évité. Les deux facteurs jouent un rôle à basses vitesses, et chacun d'eux est suffisant pour détruire les oscillations.

Des oscillations de Stueckelberg ont déjà été observées dans des expériences de collisions atome-surface, dans le cas du transfert de charge entre un projectile et des états des couches internes du substrat : He^+/Ge , He^+/Pb , He^+/In (Erickson, Smith, 1975, Zartner, Taglauer, Heiland, 1978). Dans ce cas, le niveau du projectile se trouve plus bas en énergie que la bande de conduction du métal, il interagit avec les états localisés du substrat, et la collision projectile-surface ressemble beaucoup à une collision atome-atome. A notre connaissance, ces oscillations n'ont jamais été observées pour le cas du transfert de charge entre un projectile et des états des couches externes du substrat.

Il existe quelques aspects du problème qui ne sont pas pris en compte dans l'étude de la figure 3.11, et qui sont capables, en principe, de détruire les oscillations. La capture d'un électron du métal pendant la collision ne détruit pas les oscillations, mais crée un certain fond. Il est possible que la différence de phases soit détruite à cause des interactions multi-électroniques (collisions entre l'électron impliqué dans le TCR et les autres électrons du métal), où à cause du mouvement de l'adsorbat. On va étudier en détail ce dernier aspect.

Dans l'étude présentée sur la figure 3.11 on a négligé le mouvement de l'adsorbat, car l'adsorbat est lourd par rapport au projectile, et son mouvement est lent. Il existe deux raisons pour le déplacement de l'adsorbat : i) l'adsorbat oscille dans le puits de chimisorption. ii) le recul à cause de la collision avec le projectile.

Considérons d'abord l'oscillation de l'adsorbat dans le puits de chimisorption. On va modéliser le puits de chimisorption par un potentiel d'oscillateur harmonique : $U = -\frac{M\omega^2 x^2}{2}$, la fréquence des oscillations $\omega = 7 \text{ meV}$ (Witte, Toennies, 2000, Finberg, Lakin, Diehl, 2002). Les niveaux de l'oscillateur harmonique sont $E_n = (n + 1/2)\omega$. Pour $n = 0$ (température nulle), le déplacement maximal de l'adsorbat par rapport à sa position d'équilibre, Z_{ads} , est égal à $\Delta Z = \pm \frac{1}{\sqrt{M\omega}} = \pm 0.126 \text{ u.a.}$ Pour $n = 4$, $\Delta Z = \pm 0.378 \text{ u.a.}$ Pour vérifier que le déplacement de l'adsorbat n'efface pas les oscillations, on a fait le même calcul que celui de la figure 3.11, mais avec la position de l'adsorbat changée : $Z'_{ads} = Z_{ads} \pm \Delta Z$, pour $n = 0$, $n = 2$ et $n = 4$.

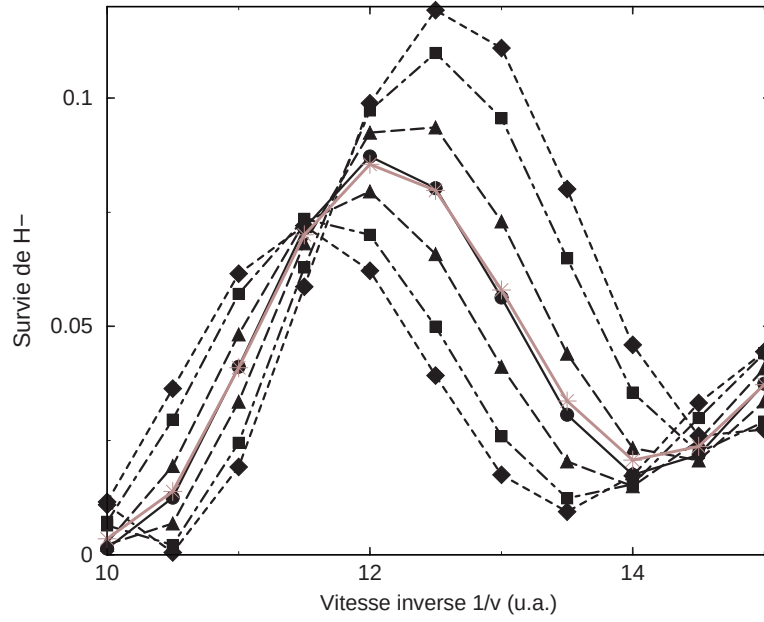


FIG. 3.12 – Probabilité de survie de H^- , $N^-(\frac{1}{v})$, en fonction de l'inverse de la vitesse, pour différentes valeurs du déplacement de l'adsorbat ΔZ . $\Delta Z = 0$: cercles noirs, $\Delta Z = \pm 0.126 \text{ u.a.}$: triangles noirs ; $\Delta Z = \pm 0.28 \text{ u.a.}$: carrés noirs, $\Delta Z = \pm 0.378 \text{ u.a.}$: losanges noirs, comparés avec la moyenne $\langle N^-(\frac{1}{v}) \rangle$ sur la distribution des positions de l'adsorbat, pour la température $T = 293^\circ K$ (formule (3.24)) : étoiles grises.

Les résultats sont présentés sur la figure 3.12. On utilise ces résultats pour calculer la moyenne $\langle N^-(\frac{1}{v}) \rangle$ sur la distribution des positions d'adsorbat, pour la température ambiante :

$$\langle N^-(\frac{1}{v}) \rangle = A \sum_{n=0-4} e^{-\frac{E_n}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} N^-(\frac{1}{v}, \Delta Z) |f_n(\Delta Z)|^2 d(\Delta Z) \quad (3.24)$$

$n = 0 - 4$ sont les niveaux principaux peuplés à la température ambiante. On a utilisé une approximation quadratique pour calculer les valeurs de $N^-(\frac{1}{v}, \Delta Z)$ à partir des points $\Delta Z = 0$, $\Delta Z = \pm 0.126 \text{ u.a.}$ (point tournant classique), $\Delta Z = \pm 0.28 \text{ u.a.}$, $\Delta Z = \pm 0.378 \text{ u.a.}$ k est la constante de Boltzman, $T = 293^\circ K$, f_n sont les fonctions propres de l'oscillateur harmonique, et $A = \left(\sum_{n=0-4} e^{-\frac{E_n}{kT}} \right)^{-1}$ est le facteur de normalisation.

Le comparaison de N^- pour $\Delta Z = 0$ (résultats de la figure 3.11) et de $\langle N^-(\frac{1}{v}) \rangle$ montre que les oscillations de Stueckelberg ne sont pas effacées par le mouvement de l'adsorbat : les deux courbes sont presque identiques.

Le recul de l'adsorbat dû à la collision avec le projectile peut être estimé à partir du potentiel ZBL et des équations de mouvement de la mécanique classique. On peut aussi estimer ce recul

à partir de la loi de conservation de l'impulsion. Soit M la masse de l'adsorbat, et m celle du projectile et v la vitesse de collision. Après la collision :

$$2mv \approx Mv_x \quad (3.25)$$

Où v_x est la vitesse de recul de l'adsorbat.

Considérons le déplacement de l'adsorbat pendant que le projectile s'éloigne de la surface. On ne doit pas prendre en compte toute la trajectoire, mais seulement la partie de la trajectoire qui joue un rôle pour l'existence des oscillations de Stueckelberg : c'est à dire, la partie de la trajectoire où se construit la différence de phase. On peut estimer grossièrement cette partie de trajectoire comme $Z < 19 \text{ u.a.}$. L'adsorbat est 133 fois plus lourd que le projectile, et son recul n'est pas grand : quand le projectile rebondit à 19 u.a. , le déplacement de l'adsorbat est $\Delta Z = 0.24 \text{ u.a.}$. On voit sur la figure 3.12 qu'un tel déplacement ne peut pas effacer les oscillations de Stueckelberg.

On peut donc conclure que le déplacement de l'adsorbat, dû aux oscillations de l'adsorbat dans le puits de chimisorption, ou dû au recul à cause de la collision avec le projectile, ne détruit pas les oscillations de $N^-(\frac{1}{v})$.

Bien que cette étude concerne des surfaces avec une très faible couverture d'adsorbats, on peut prédire que les oscillations de la probabilité de survie de H^- doivent exister aussi pour des couvertures plus grandes. La seule condition est que l'adsorbat reste ionique : cette condition est remplie pour des couvertures qui correspondent à la zone de variation linéaire du travail de sortie en fonction de la couverture (voir la discussion de l'effet non-local dans le chapitre 1). Les autres conditions pour ces oscillations sont : i) un état localisé sur l'adsorbat avec une durée de vie longue ii) l'absence de recouvrement entre les états des différents adsorbats, pour que le TCR garde son caractère binaire. Toutes ces conditions sont remplies pour la surface de $Cu(111)$ et pour d'autres surfaces (111) des métaux nobles, couvertes par des adsorbats alcalins pour taux de couverture suffisamment faibles. Donc, il devrait être possible d'observer ces oscillations dans des expériences de retro-diffusion (expériences du type Weare et Yarmoff, 1996).

Résumé

On vient de voir que, dans le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$, les états du projectile et de l'adsorbat sont presque découplés du métal par la bande interdite projetée de $Cu(111)$. Pour ce système, le couplage entre le projectile et l'adsorbat est plus fort que les couplages avec le métal. Cela

donne un caractère *binaire* au TCR. Le processus à trois-corps projectile+adsorbat+métal doit être vu pour ce système comme l'interaction entre le projectile et l'adsorbat, perturbée par le métal : $(\text{projectile} + \text{adsorbat}) + \text{métal}$.

Cet aspect binaire conduit à des oscillations caractéristiques dans la probabilité de survie des ions négatifs pendant la rétro-diffusion, en fonction de l'énergie de collision (oscillations de Stueckelberg). A notre connaissance, ce genre d'oscillations n'a pas encore été observé expérimentalement. Mais nous pensons qu'il est possible d'observer ces oscillations dans les expériences de rétro-diffusion.

3.4.3 Comportement dynamique du système dans le croisement évité

L'étude dynamique correspond au projectile qui se déplace le long de la trajectoire classique : $Z(t)$. On a vu dans la section précédente que pour les vitesses $0.1 \text{ u.a.} \div 0.02 \text{ u.a.}$ il existe des transitions entre les états du projectile et de l'adsorbat dans le système $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$. Ces transitions mènent à l'existence d'oscillations de Stueckelberg. Dans cette section, on cherche à quantifier les probabilités de transitions non-adiabatiques pour différentes vitesses. On s'intéresse à l'effet du comportement dynamique dans le croisement évité sur la probabilité de former H^- dans le faisceau réfléchi.

Projection sur les résonances adiabatiques locales

Ici, on considère le projectile qui approche de la surface avec une vitesse constante v : $Z(t) = Z_{\text{init}} - vt$. $Z_{\text{init}} = 40 \text{ u.a.}$. L'état initial du système $\Psi(t=0) = \Psi_{\text{H}^-}$.

Pour analyser le comportement dynamique du système $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, on considère la projection du paquet d'ondes sur les états adiabatiques du système $N^{(1),(2)}(Z)$, pour $Z = Z_i$; $Z_i = 6.5 \text{ u.a.} ; 7.5 \text{ u.a.} ; 8.5 \text{ u.a.} ; 9.5 \text{ u.a.} ; 10.5 \text{ u.a.} ; 12.5 \text{ u.a.} ; 14.5 \text{ u.a.} ; 16.5 \text{ u.a.}$:

$$N^{(1),(2)}(Z) = |\langle \phi^{(1),(2)}(Z) | \Psi(t) \rangle|^2 \quad (3.26)$$

Ici, $\phi^{(1),(2)}(Z)$ sont les fonctions d'onde des deux résonances du système, qui correspondent à une distance atome-surface fixe $Z = Z_i$. On extrait les fonctions $\phi^{(1),(2)}(Z)$ en utilisant les valeurs des énergies des niveaux adiabatiques du système $E_i^{(1),(2)}$, obtenus dans le calcul PPO statique. La méthode d'extraction des fonctions d'onde des résonances a été décrite dans le chapitre 2.

Notez que tous les Z_i sont plus petits que la distance projectile-surface qui correspond au croisement évité. Après le croisement évité, l'état 1 (l'état adiabatique le plus haut) correspond à

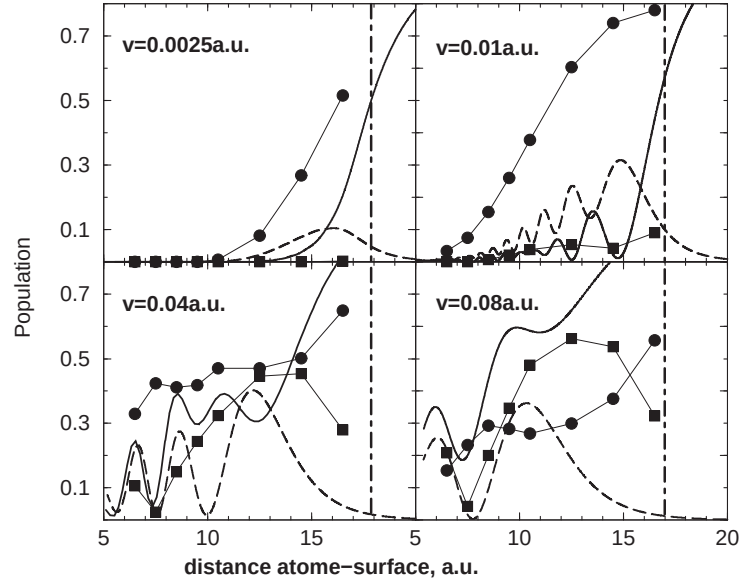


FIG. 3.13 – Projections sur les résonances adiabatiques locales, en fonction de la distance Z projectile-surface. Projection sur l'état adiabatique 1, $N^{(1)}(Z_i)$: cercles. Projection sur l'état adiabatique 2, $N^{(2)}(Z_i)$: carrés. Projection sur l'état initial, N_{H^-} : ligne continue. Projection sur l'orbitale 6s de Cs, N_{Cs} : tirets. On présente les résultats pour quatre valeurs de la vitesse : $v = 0.0025 \div 0.08 \text{ u.a.}$

l'électron localisé sur l'adsorbat, et l'état 2 (l'état adiabatique le plus bas) – à l'électron localisé sur le projectile.

Dans notre analyse, on considère aussi la probabilité de survie dans l'état initial $N_{H^-}(t)$, et la projection du paquet d'ondes sur l'orbitale atomique 6s de Cs ψ_{Cs} :

$$N_{Cs}(t) = |\langle \psi_{Cs} | \psi(t) \rangle|^2 \quad (3.27)$$

La figure 3.13 montre les projections $N^{(1),(2)}(Z_i)$, N_{H^-} , et N_{Cs} calculées en fonction de la distance projectile-surface Z , pour quatres valeurs de la vitesse. La position du croisement évité est montrée par une ligne verticale.

Commençons la discussion par la vitesse la plus petite : $v = 0.0025 \text{ u.a.}$ Très loin de la surface, le paquet d'ondes $\Psi(t)$ du système est parfaitement identique à la fonction d'onde de H^- libre : le projectile ne "voit" pas encore la surface, ni l'adsorbat. La valeur de N_{H^-} est proche de 1, et la valeur de N_{Cs} est nulle. Plus près de la surface ($Z < 20 \text{ u.a.}$), une partie de la population électronique peuple l'état inoccupé de l'adsorbat : la valeur de N_{Cs} croît, tandis que la valeur de N_{H^-} décroît. Notez que la valeur de N_{Cs} reste assez petite : l'orbitale de Cs libre ne

représente pas une bonne description du système en évolution.

Pour des distances projectile-surface près du croisement évité (Z autour de 17 u.a.), on voit que la valeur de $N^{(1)}(Z_i = 16.5 \text{ u.a.})$ est plus grande que les valeurs de N_{H^-} , de N_{Cs} , et de $N^{(2)}(Z_i = 16.5 \text{ u.a.})$, cette dernière étant très proche de zéro. A ces distances, le mélange entre les états du projectile et de l'adsorbat est devenu assez fort, et ni l'orbitale H^- , ni l'orbitale de Cs ne décrivent bien le système. A cette distance, la meilleure description du système est donnée par l'état adiabatique 1, qui contient un mélange des deux orbitales. Ce mélange est important, car la distance $Z_i = 16.5 \text{ u.a.}$ est proche du croisement évité. L'autre état adiabatique (état 2) n'est pas peuplé. Cela veut dire que le comportement du système dans le cas de $v = 0.0025 \text{ u.a.}$ est *adiabatique*. C'est à dire lorsque Z varie, le système suit l'état adiabatique 1, tel que déterminé dans un calcul statique. Pour des valeurs de Z plus petites que 16.5 u.a. , la situation reste la même : l'état adiabatique 1 reste la meilleure description du système, et l'état adiabatique 2 n'est pas peuplé. La valeur de $N^{(1)}(Z)$ diminue quand le projectile s'approche de la surface, à cause du transfert électronique dans le métal. Comme la vitesse est petite, le temps de collision est suffisant pour que le transfert électronique dans le métal soit complet au cours de la fraction de trajectoire présentée sur (3.13).

Considérons maintenant le cas de $v = 0.01 \text{ u.a.}$. Pour les grandes distances Z , la situation est qualitativement la même que dans le cas précédent : le système est bien décrit par l'orbitale de H^- libre. La vitesse de collision est plus grande, donc le transfert de charge se passe à des distances Z plus petites. A $Z = 16.5 \text{ u.a.}$, on voit que la meilleure description du système est celle de l'état adiabatique 1 : la plus grande partie de la population électronique est dans cet état. Cet état décrit le système mieux que les orbitales de H^- et de Cs. Mais on voit quand même qu'il y a une très faible population sur l'état adiabatique 2 : dans ce cas, le comportement du système dans le croisement évité est *presque adiabatique*, mais pas complètement. Notez aussi que dans ce cas, on voit des oscillations de N_{H^-} et N_{Cs} : ces oscillations correspondent aux aller-retours de l'électron entre le projectile et l'adsorbat, semblables à celles vues dans le cas statique (figure 3.9).

Considérons maintenant le cas des grandes vitesses $v = 0.04 \text{ u.a.}$ et $v = 0.08 \text{ u.a.}$. Pour des distances projectile-surface après le croisement évité, la situation est différente de celle des petites vitesses : on voit que les valeurs de $N^{(1),(2)}(Z)$, et les projections sur les orbitales de N^- et de Cs sont toutes du même ordre de grandeur. On ne peut pas choisir un état qui décrive le système mieux que les autres. En particulier, on voit que les états adiabatiques 1 et 2 sont peuplés tous les deux de manière significative. Donc, pour ces valeurs de vitesse le

comportement du système dans le croisement évité est fortement *non-adiabatique*. Notez que pour $v = 0.08 \text{ u.a.}$, la projection sur l'orbitale de H^- a une valeur plus grande que celles de $N^{(1),(2)}(Z)$. Cela montre que pour cette vitesse, la collision est rapide, et l'électron n'a pas de temps de "voir" le croisement évité et l'état localisé sur l'adsorbat. Le potentiel change trop rapidement, la fonction d'onde n'a pas le temps de s'adapter à ses changements, et elle garde son caractère initial, c'est à dire le caractère H^- . Notez aussi qu'il existe dans ce cas des oscillations entre les états adiabatiques 1 et 2. Cela montre qu'il existe des transitions entre les états adiabatiques.

On voit que, dans le cas de $H^-/\text{Cs}/\text{Cs}(111)$, contrairement au cas de $H^-/\text{Ads}/\text{Al}(111)$, il existe *deux régimes des vitesses*, pour lesquels le système se comporte différemment dans le croisement évité : pour les petites vitesses, le comportement est adiabatique, le système suit l'état adiabatique 1 (l'état le plus haut en énergie), pour les grandes vitesses, le comportement est non-adiabatique, les deux états adiabatiques 1 et 2 sont peuplés, et il existe des transitions entre eux.

Spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal.

Pour obtenir une information complémentaire sur le comportement dynamique du système $H^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, on va étudier le spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal, $T(\omega)$. On considère toujours le projectile qui approche la surface avec une vitesse constante v : $Z(t) = Z_{\text{init}} - vt$, avec $Z_{\text{init}} = 40 \text{ u.a.}$. Dans le cas des vitesses plus grandes que $v = 0.01 \text{ u.a.}$, l'électron n'a pas de temps de partir dans le métal pendant l'approche, ce qui empêche, en principe, de calculer $T(\omega)$ (voir le chapitre 2). Pour contourner cette difficulté, on arrête le projectile devant la surface à $Z = Z_{\text{arrêt}}$, et on attend que toute la population soit partie dans le métal : $Z = Z_{\text{arrêt}}$, $t > \frac{Z_{\text{init}} - Z_{\text{arrêt}}}{v}$. Cette condition est artificielle, mais elle nous permet d'analyser le comportement dynamique du système dans le croisement évité.

La figure 3.14 montre le spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal, $T(\omega)$, pour le système $H^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, pour trois valeurs de la vitesse : $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, 0.01 u.a. , 0.04 u.a.

Sur la figure 3.14, on voit que pour une petite vitesse $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, il n'y a pas de transfert électronique dans le métal pour les valeurs d'énergie ω au-dessous du croisement évité ($\omega < -1.9 \text{ eV}$). Cela correspond au comportement *adiabatique* du système : l'état adiabatique le plus bas n'est pas peuplé près de la surface.

Pour $v = 0.01 \text{ u.a.}$, il n'y a presque pas de transfert électronique dans le métal pour les valeurs d'énergie ω au-dessous du croisement évité.

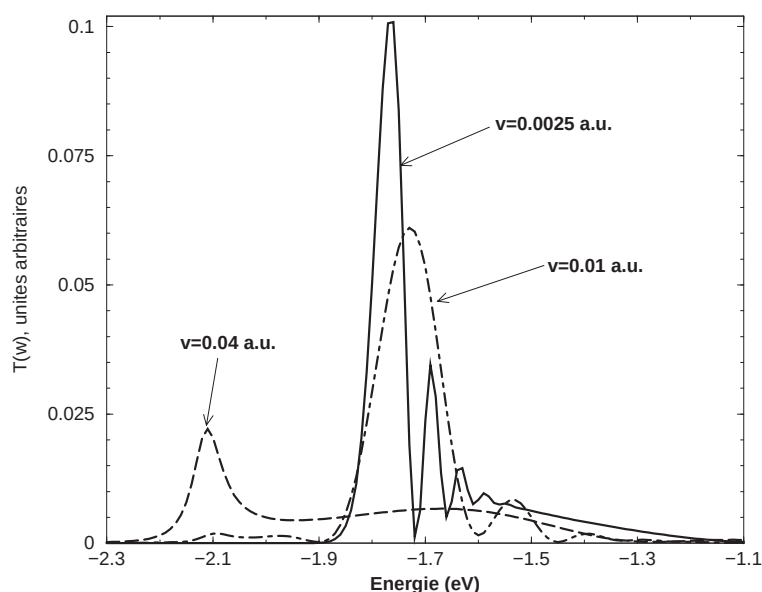


FIG. 3.14 – Spectre en énergie des électrons éjectés dans le métal, en fonction de l'énergie totale ω pour le système $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, pour trois valeurs de la vitesse de collision. $v = 0.04$ u.a. : tirets, $v = 0.01$ u.a. : points et tirets, $v = 0.0025$ u.a. : ligne continue.

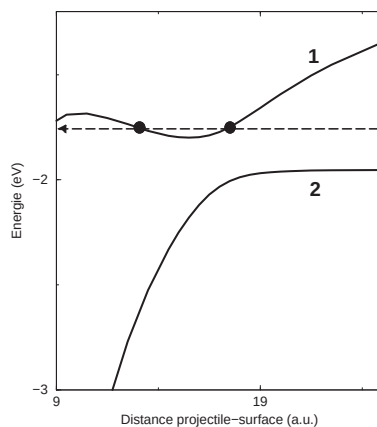


FIG. 3.15 – Illustration de l'effet Arc-en-ciel. La figure présente les énergies des états adiabatiques 1 et 2 du système $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$, en fonction de la distance projectile-surface. Si le comportement du système dans le croisement évité est adiabatique (le système suit l'état 1), le transfert dans l'état métallique avec l'énergie totale ω fixe peut se faire à deux instants t , c'est à dire deux distances projectile-surface.

Les oscillations qu'on voit à droite du pic principal de $T(\omega)$ pour $v = 0.0025 \text{ u.a.}$ et $v = 0.01 \text{ u.a.}$ correspondent à un effet "Arc-en-ciel" : au cours de la collision, le système suit adiabatiquement l'état 1. Le transfert dans un état métallique à ω donné peut se faire à deux instants t différents (figure 3.15). Les phases de ces deux transferts de population électronique sont différentes, ce qui mène à une interférence. L'existence d'un effet Arc-en-ciel dans ce cas confirme le fait que le comportement du système est adiabatique, et souligne le caractère binaire du transfert de charge : les états du projectile et de l'adsorbat interagissent fortement entre eux, et faiblement avec le métal.

On a déjà noté que le spectre des électrons éjectés dans le métal est lié avec la probabilité de former l'ion négatif dans le faisceau réfléchi. Pour permettre la formation de l'ion négatif pendant la rétro-diffusion, les transitions non-adiabatiques dans le croisement évité sont nécessaires. A partir des résultats de l'étude de $T(\omega)$ pour le système $H^-/\text{Cs/Cu}(111)$, on s'attend à un blocage de la formation des ions négatifs pendant la retro-diffusion pour les vitesses $v \lesssim 0.01 \text{ u.a.}$

Maintenant, considérons les résultats pour $v = 0.04 \text{ u.a.}$, présentés sur la figure 3.14. Pour la vitesse $v = 0.04 \text{ u.a.}$, le comportement du système est différent de celui des basses vitesses : la probabilité de transfert est importante au-dessous du croisement évité. Ceci est dû, d'une part, aux transitions non-adiabatiques dans le croisement évité, et d'autre part au fait que la population de H^- survit jusqu'à de petites distances projectile-surface et à des distances projectile-surface inférieures à 5 u.a. , le niveau adiabatique 1 se trouve plus bas en énergie que le croisement évité (figure 3.8). Donc à grande vitesse, on s'attend à ce que la probabilité de former l'ion négatif dans le faisceau réfléchi soit non-nulle.

Probabilité de former l'ion négatif pendant la rétro-diffusion.

Considérons maintenant la probabilité P_R de former l'ion négatif dans le faisceau réfléchi (3.20). On présente ce résultat sous la forme $v \ln P_R$, pour pouvoir comparer avec les résultats de l'équation d'état (3.21).

On ne s'attend pas à ce que l'équation d'état soit justifiée dans ce cas, à cause du caractère binaire et réversible du TCR. En plus, Borisov, Kazansky, Gauyacq, 1999 ont montré que l'équation d'état marche mal même pour le système $H^-/\text{Cu}(111)$, à cause de la structure électronique du Cu(111). Sur le Cu(111), il existe un état de surface et des états image. On a vu dans le chapitre 1 que le système $H^-/\text{Cu}(111)$ présente un croisement évité entre l'état du projectile et l'état de surface. Les effets non-adiabatiques dans ce croisement ne peuvent pas être décrits

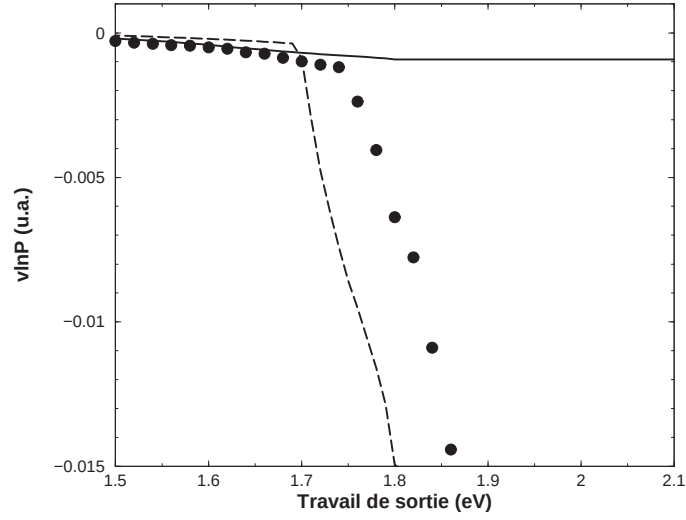


FIG. 3.16 – Probabilité P_R de former un ion négatif pendant la rétro-diffusion, la figure présente $v \ln P_R$ obtenu dans l'approche PPO pour $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, en fonction du travail de sortie : cercles. On compare le résultat PPO avec les résultats de l'équation d'état. L'équation d'état a été utilisée avec "l'hypothèse adiabatique" en utilisant l'énergie et la largeur de l'état adiabatique 1 : tirets, et avec "l'hypothèse diabatique", en utilisant l'énergie et la largeur de l'état avec le caractère H^- : ligne continue.

par une approche d'équation d'état qui est donc mal adaptée à ce cas.

La neutralisation complète de H^- pendant l'approche est nécessaire pour calculer P_R . Dans le cas de Cu(111), cette condition est remplie pour la vitesse $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, et pour des vitesses plus petites. Donc, ici on ne considère que le domaine des énergies de collision très petites.

La figure 3.16 montre $v \ln P_R$ pour $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, comparé avec les résultats de l'équation d'état, en fonction du travail de sortie. L'équation d'état a été utilisée avec "l'hypothèse adiabatique"; c'est à dire en utilisant l'énergie et la largeur de l'état adiabatique 1, et avec "l'hypothèse diabatique", c'est à dire en utilisant l'énergie et la largeur de l'état avec le caractère H^- (état 1 à grands Z et l'état 2 à petits Z).

On voit sur la figure 3.16 que la probabilité de formation des ions négatifs pendant le rebond décroît rapidement lorsque le travail de sortie croît au dessus de 1.8 eV : dans un intervalle étroit de 0.05 eV , P_R chute de 0.548 à 0.002 . C'est une conséquence du comportement adiabatique du système pour $v = 0.0025 \text{ u.a.}$, qui mène au blocage de la formation des ions négatifs pendant le rebond. On peut noter que la chute de $v \ln P_R$ en fonction de Φ dans le calcul PPO sur la figure 3.16 est beaucoup plus raide que celle observée sur la figure 3.7; dans ce dernier cas

le changement de $v \ln P_R$ est simplement dû au changement de Z_c (voir la discussion dans la section 3.3.2) et est beaucoup moins abrupte que dans le cas de blocage présent.

On voit que le comportement dynamique du système ne peut pas être reproduit par une équation d'état, en n'utilisant qu'un seul état quasi-stationnaire. Aucune des deux courbes obtenues avec une équation d'état ne reproduit les résultats du calcul PPO. On voit quand même que l'hypothèse adiabatique marche mieux que l'hypothèse diabatique, en particulier elle prédit bien un blocage de la formation d'ions, ce qui confirme la conclusion précédente sur le comportement adiabatique du système dans le cas des petites vitesses.

En conclusion, la figure 3.16 montre que : i) le comportement dynamique du système $H^-/Cs/Cu(111)$ est différent de celui de $H^-/Cs/Al(111)$: il existe un blocage de la formation des ions négatifs pendant le rebond, pour les petites vitesses de collision. ii) L'équation d'état qui utilise l'hypothèse adiabatique (l'énergie et la largeur de l'état 1) décrit le comportement du système qualitativement, au contraire de l'équation d'état qui utilise l'énergie et la largeur de l'état avec le caractère H^- . iii) L'équation d'état ne décrit pas quantitativement la dynamique de collision dans le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$, à cause du caractère binaire du transfert de charge, et à cause de la structure électronique de $Cu(111)$.

Résumé

On vient de présenter l'étude de la dynamique de TCR pour le système $H^-/Cs/Cu(111)$. On a trouvé qu'il existe deux régimes de vitesses, avec un comportement différent dans le croisement évité. Pour les grandes vitesses $v > 0.01 \text{ u.a.}$, le comportement du système est non-adiabatique. Pour des petites vitesses $v < 0.01 \text{ u.a.}$, le comportement est adiabatique. Le comportement adiabatique amène au blocage de la formation des ions négatifs pendant la rétro-diffusion.

On a trouvé également que la dynamique de TCR ne peut pas être décrite par une équation d'état.

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet local de la présence d'un adsorbat alcalin sur le processus de transfert de charge résonnant entre le projectile H^- et une surface métallique. Les trois systèmes $H^-/Li/Al(111)$, $H^-/Cs/Al(111)$, $H^-/Cs/Cu(111)$ ont été étudiés.

On a trouvé, pour tous les systèmes, un fort effet local de la présence de l'adsorbat. La position énergétique (E) et la largeur (Γ) du niveau du projectile en fonction de la distance

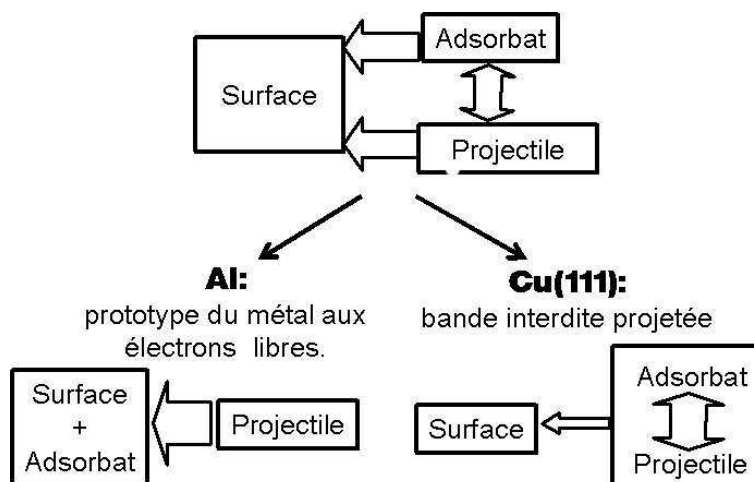


FIG. 3.17 – Conclusions sur le caractère 3-corps du TCR dans le cas $H^-/Ads/Al(111)$ et $H^-/Cs/Cu(111)$. Représentation schématique.

projectile-surface sont fortement modifiées par rapport au cas de la surface propre. Quand le projectile approche la surface, l'interaction adsorbat-projectile mène à la formation d'orbitales moléculaires. Ces orbitales présentent un croisement évité dans le plan des énergies complexes (E, Γ). Ceci reflète l'aspect trois-corps du TCR (*projectile+adsorbat+métal*) : l'électron interagit avec le projectile, l'adsorbat et la surface métallique.

L'étude du caractère trois-corps du TCR dans le cas $H^-/Alc/Al(111)$ et $H^-/Cs/Cu(111)$ a montré la différence fondamentale entre le caractère du TCR dans ces deux systèmes (figure 3.17) :

- Dans le cas $H^-/Alc/Al(111)$, le couplage de l'état de l'adsorbat avec le métal est fort par rapport au couplage entre le projectile et l'adsorbat. Le niveau de l'adsorbat fait pratiquement partie de la bande de valence du métal. L'aspect trois-corps du TCR peut être vu comme *projectile+(adsorbat+métal)*.

Le comportement dynamique du système $H^-/Alc/Al(111)$ dans le croisement évité reflète l'importance relative des couplages : le système suit toujours l'état avec le caractère H^- , et il existe un seul régime de vitesses. Ce comportement ressemble beaucoup à l'interaction d'un seul état avec le continuum formé par le système adsorbat+métal. De plus, la dynamique du système peut être décrite avec une équation d'état en utilisant un seul état quasi-stationnaire.

Nos résultats pour $H^-/Alc/Al(111)$ montrent que dans le cas de résonances très larges, la définition d'un état quasi-stationnaire avec une énergie et une largeur bien définies peut être

trompeuse. A la limite, une résonance excessivement large ne se distingue plus du continuum. Il est difficile de trouver un critère qui sépare une résonance très large et un continuum d'états : dans le cas de $H^-/Alc/Al(111)$, on a trouvé deux résonances dans l'étude statique (adiabatique). L'étude directe de la dynamique a été nécessaire pour comprendre qu'en fait, une seule résonance est effectivement peuplée lors d'une collision projectile-surface. Cette difficulté doit être prise en compte dans le traitement de problèmes particuliers.

- Dans le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$, les états du projectile et de l'adsorbat sont découplés du métal par la bande interdite projetée. Dans ce cas, le TCR a un caractère *binnaire*, perturbé par le métal : $(projectile+adsorbat)+métal$. Dans ce cas, on retrouve un phénomène connu en physique des collisions atomiques : des oscillations dans les probabilités de transitions introduites par un croisement de niveaux. Dans notre cas, les oscillations apparaissent dans la probabilité de survie des ions négatifs H^- dans la rétro-diffusion de $Cs/Cu(111)$, en fonction de la vitesse de collision. A notre avis, ces oscillations doivent être mesurables dans les expériences de rétro-diffusion. En effet, on a montré que les oscillations de l'adsorbat dans le puits de chimisorption et le mouvement de recul de l'adsorbat lors d'une collision ne détruisent pas les oscillations de Stueckelberg. Bien que notre étude concerne des surfaces avec une très faible couverture d'adsorbats, ces oscillations doivent exister aussi pour des couvertures plus grandes, qui correspondent à la zone de variation linéaire du changement de travail de sortie.

Le comportement dynamique du système $H^-/Cs/Cu(111)$ dans le croisement évité reflète le caractère binaire du TCR. On retrouve les mêmes processus que pour une collision entre deux atomes libres, mais perturbés par la présence d'une surface métallique. Il existe deux régimes d'énergie de collision : à basses énergies ($E_{col} < 2.5 \text{ eV}$), le comportement du système est adiabatique. A hautes énergies ($E_{col} > 2.5 \text{ eV}$), il existe des transitions non-adiabatiques.

Le comportement adiabatique du système $H^-/Cs/Cu(111)$ à basses énergies ($E_{col} < 2.5 \text{ eV}$) mène au blocage de la formation d'ions négatifs pendant la rétro-diffusion. Dans la plupart des situations expérimentales, les énergies de collision sont égales à quelques dizaines d'eV ou plus, et donc cet effet n'est pas observable pour $H^-/Cs/Cu(111)$. Néanmoins, on peut faire le lien entre nos résultats et les résultats expérimentaux de Lu et al, 1996, pour le système $Li^-/Cs/Cu(111)$. Ces auteurs ont montré que la probabilité de former l'ion Li^- était plus grande dans le cas de collisions sur un site de substrat que sur un site de adsorbat. L'interaction binaire entre le projectile et l'adsorbat dans la région du croisement évité est a priori plus forte dans le cas de Li^- que dans le cas de H^- , à cause de la taille plus grande de l'ion Li^- . Donc, on s'attend à ce que la vitesse de seuil à partir de laquelle les transitions non-adiabatiques deviennent

possibles, soit plus haute dans le cas de $\text{Li}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$ que dans le cas de $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$. De plus, le projectile Li est plus lourd que le projectile H, et donc on peut s'attendre à ce que l'énergie de seuil soit beaucoup plus haute dans le cas de $\text{Li}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$ que dans le cas de $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$. Un phénomène de blocage identique à celui mis en évidence sur le système $\text{H}^-/\text{Cs}/\text{Cu}(111)$ pourrait donc jouer un rôle dans l'interprétation des observations de Lu et al, 1996. Une réponse définitive à ce problème nécessite un travail théorique supplémentaire.

Chapitre 4

Ionisation des états de Rydberg de Xenon en face d'une surface métallique, en présence d'un champ extérieur.

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, on va considérer l'interaction d'états de Rydberg du Xe avec une surface métallique, en présence d'un champ électrique extérieur. Cette interaction donne un exemple excellent d'un processus dans lequel le comportement dynamique (adiabatique ou non-adiabatique) du système joue un rôle crucial dans la détermination de quantités mesurables expérimentalement.

4.1.1 Les états "surface" et "vide"

Effet Stark pour l'Hydrogène L'effet Stark de l'Hydrogène concerne le comportement des niveaux de l'atome dans un champ électrique extérieur. Dans un champ électrique extérieur, la dégénérescence des niveaux de l'Hydrogène est levée, et la position énergétique des niveaux change linéairement en fonction de la valeur du champ appliqué (Landau, Lifshitz, 1965). Le déplacement des niveaux s'écrit :

$$\Delta\varepsilon = \frac{3}{2}En(n_1 - n_2) \quad (4.1)$$

Ici, E est la valeur du champ appliqué, n est le nombre quantique principal, n_1 et n_2 sont les nombres quantiques paraboliques, qui satisfont à la relation $n = n_1 + n_2 + 1 + |m|$, et m est la

projection du moment angulaire sur l'axe ζ , parallèle à la direction du champ électrique.

L'atome d'Hydrogène dans l'état Stark $|n, n_1, n_2\rangle$ a un moment dipolaire moyen non-nul :

$$d_\zeta = -\langle n, n_1, n_2 | \zeta | n, n_1, n_2 \rangle = -\frac{3}{2}n(n_1 - n_2) \quad (4.2)$$

La distribution de charge par rapport au plan $\zeta = 0$ n'est pas uniforme. Si $n_1 > n_2$, l'électron se trouve plutôt à $\zeta > 0$, i.e. la fonction d'onde électronique est polarisée parallèlement au champ, et le moment dipolaire est négatif (la charge de l'électron est négative), et si $n_1 < n_2$, l'électron se trouve plutôt à $\zeta < 0$ et le moment dipolaire est positif. On peut écrire le déplacement ΔE du niveau Stark comme :

$$\Delta \epsilon = -d_\zeta E \quad (4.3)$$

On voit que, si la fonction d'onde électronique est polarisée parallèlement au champ, $\Delta \epsilon$ est positif, et si la fonction d'onde est polarisée anti-parallèlement au champ, $\Delta \epsilon$ est négatif.

Effet Stark pour le Xénon Les états de Rydberg du Xe de même n , mais de l différents sont presque dégénérés, sauf quelques états de bas l , qui ont de très grands défauts quantiques. L'application d'un champ électrique uniforme lève cette quasi-dégénérescence. Le champ appliqué mélange les états de différent l , et les états Stark sont formés. La figure 4.1 présente le diagramme Stark de Xe^* : l'énergie des états de Xe^* en fonction du champ appliqué pour le multiplet $n = 15$ du Xenon. On voit que, quand le champ appliqué augmente, une partie des états se déplacent vers de plus hautes énergies (états "bleus"), et une autre partie – vers de plus basses énergies (états "rouges"). Quand le champ appliqué devient suffisamment grand, les multiplets commencent à se recouvrir et de nombreux croisements évités se produisent.

Les différents états Stark ont des caractéristiques spatiales très différentes : certains états hybrides sont polarisés parallèlement, et d'autres anti-parallèlement au champ.

La figure 4.2 montre les logarithmes du module des fonctions d'onde des états "le plus bleu" et "le plus rouge" du multiplet $n = 15$ de Xe^* , dans un champ appliqué constant de $E = 3.5 \times 10^{-7} u.a.$ On a utilisé les coordonnées cylindriques (ρ, z) . L'origine correspond à la position du coeur du Xe. L'axe z est anti-parallèle à la direction du champ électrique. On voit que ces états sont très étalés en espace. On voit aussi que l'état "bleu" est polarisé parallèlement au champ, c'est un état qui se déplace vers le haut sur le diagramme Stark, et l'état "rouge" est polarisé anti-parallèlement au champ, c'est un état qui se déplace vers le bas sur le diagramme Stark. Les états du milieu du multiplet (non montrés sur la figure 4.2), qui ne se déplacent pas beaucoup en énergie quand on applique le champ, restent centrés autour du coeur de Xe.

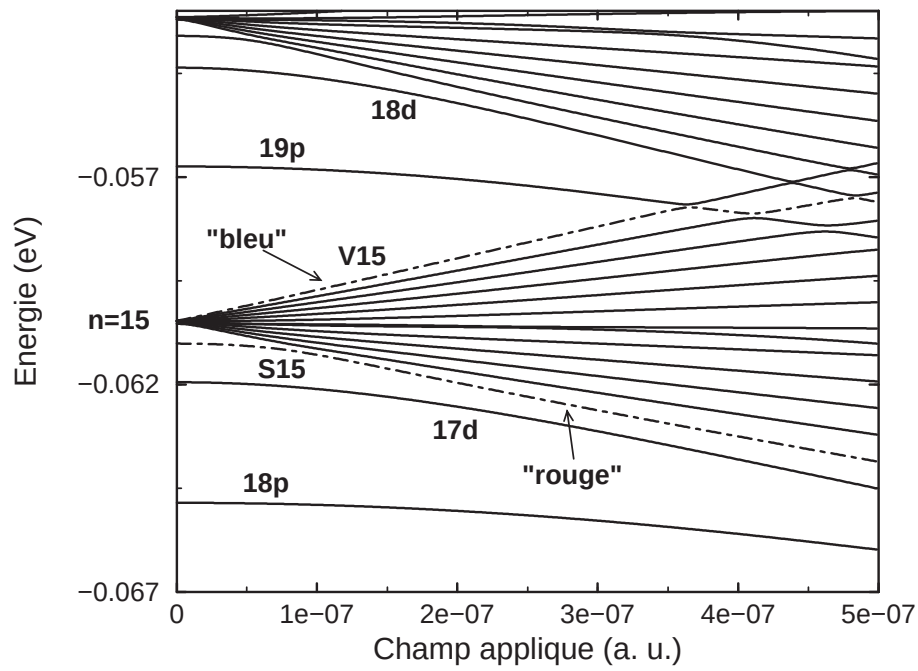


FIG. 4.1 – Diagramme Stark pour $n = 15$, $m = 0$ de Xe^* (coeur de Xe^+ , $^2P_{3/2}$) : position énergétique des niveaux en fonction du champ appliqué. Les états "le plus bleu" et "le plus rouge" du multiplet $n = 15$ sont montrés en points et tirets. Ces états sont notés aussi V15 et S15, respectivement. Cette notation est expliquée dans le texte. Les états corrélés avec les états 18d, 19p, 17d et 18p en champ nul sont notés 18d, 19p, 17d et 18p.

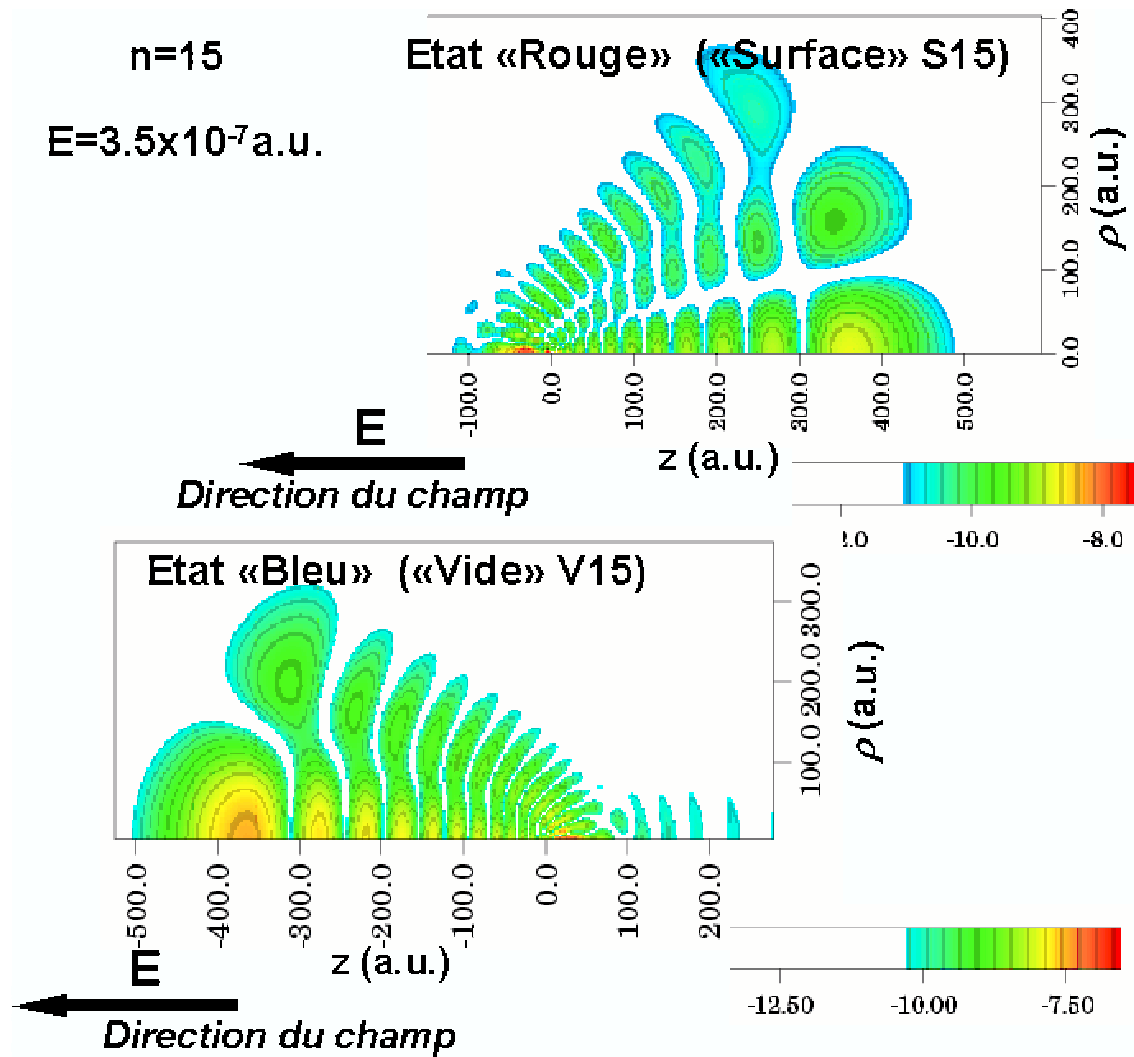


FIG. 4.2 – Logarithme du module des fonctions d'onde des états Stark "le plus bleu" et "le plus rouge" du multiplet $n = 15$ (les états montrés en points et tirets sur la figure 4.1). Les coordonnées cylindriques (ρ, z) sont utilisées. Le champ E est anti-parallèle à l'axe z . Les notations "surface" et "vide" sont expliquées dans le texte.

États de Rydberg en face d'un métal, en présence d'un champ extérieur Maintenant, imaginons qu'on place le système *atome de Rydberg Xe^* dans un champ extérieur constant* en face d'une surface métallique, de telle façon que le champ électrique soit normal à la surface, et dirigé vers le vide. Dans ce cas, on aura une partie des états fortement polarisés vers la surface, et une autre partie des états fortement polarisés vers le vide, et un certain nombre d'états faiblement polarisés. Pour cette raison, dans la suite de chapitre on va appeler les états hybrides "surface" et "vide", plutôt que "rouge" et "bleu". Avant de poursuivre, précisons encore cette notation : si le champ électrique est dirigé vers le vide, on appelle :

- les états "*surface*" : les états, polarisés vers la surface, donc anti-parallèles au champ. En l'absence de la surface, ce sont les états "rouges". Ces états se déplacent vers le bas sur le diagramme Stark.

- les états "*vide*" : les états, polarisés vers le vide, donc parallèles au champ. En l'absence de la surface, ce sont les états "bleus". Ces états se déplacent vers le haut sur le diagramme Stark.

Soit un atome de Rydberg de Xe approchant une surface métallique en présence d'un champ électrique extérieur. Suite à l'interaction avec le continuum métallique, les états Stark deviennent des états quasi-stationnaires. Si l'état Stark en question se trouve au-dessus du niveau de Fermi du métal, le transfert de charge résonnant (TCR) est possible entre cet état et les états métalliques : l'électron externe du Xe^* peut partir dans le métal, i.e. l'atome de Xe^* peut s'ioniser pendant la collision avec la surface métallique. Comme on l'a vu dans le chapitre 1, la probabilité d'ionisation dépend de la largeur du niveau dans lequel se trouve l'électron impliqué dans le TCR. Et la largeur dépend des couplages entre l'état atomique et les états métalliques.

Suite à leurs polarisations très différentes, les états "surface" et "vide" ont des couplages très différents avec la surface, et donc, à chaque distance projectile-surface, la largeur d'un état "surface" est plus grande que la largeur d'un état "vide". Si on définit la distance d'ionisation d'un atome Xe^* comme la distance moyenne à laquelle un atome Xe^* s'approchant de la surface perd son électron, on s'attend à ce que les distances d'ionisation des états "surface" et "vide" soient très différentes. Cette idée a été à la base d'une série d'expériences menées par B.Dunning et ses collaborateurs, qui ont mesuré la distance d'ionisation des états "vide" et "surface" de Xe^* en face d'une surface métallique, en présence d'un champ électrique (Hill et al, 2000, Zhou et al, 2002, Dunning et al, 2003).

Mais, comme on le verra dans la suite de ce chapitre, la situation n'est pas si simple. Les expériences faites dans le groupe de B. Dunning (Zhou et al, 2002) n'ont pas montré de différences entre les distances d'ionisation pour des états "vide" et "surface". Ces résultats sont très

étonnants. Dans ce chapitre, on va étudier cette situation en détail, et proposer une explication pour les résultats expérimentaux de Zhou et al, 2002. Mais avant, on va faire une brève revue des travaux antérieurs sur l'interaction entre atomes de Rydberg et surfaces métalliques, avec ou sans champ électrique extérieur.

4.1.2 Etudes théoriques antérieures de l'interaction d'états de Rydberg avec une surface métallique

Les études théoriques de l'interaction d'états de Rydberg avec une surface métallique se sont d'abord focalisées sur les états de Rydberg de l'atome d'hydrogène (Nordlander, Tully, 1990, Borisov et al, 1993, Nordlander 1996, Kurpick et al 1998), et sur les états de Rydberg d'ions multichargés mono-électroniques (Wille 1994, Borisov et al, 1996(b)).

Les ions multichargés et l'atome d'Hydrogène en l'absence d'un champ électrique en face d'une surface métallique.

Par ion multichargé, on entend un système composé d'un noyau avec une charge Q et un seul électron. C'est un système hydrogénoïde. Les niveaux mono-électroniques non-perturbés des ions multichargés montrent une dégénérescence en l . Pour des distances finies entre un atome (ion) et une surface métallique, l'interaction entre l'atome (ion) et le métal lève la dégénérescence et induit la formation d'orbitales atomiques "hybrides".

Considérons le développement en série du potentiel d'interaction de l'électron avec le métal, si l'électron se trouve près du noyau et loin de la surface (potentiel d'interaction avec le métal, et avec l'image du noyau) :

$$\Delta V \simeq \frac{2Q-1}{4Z} + \frac{Q-1}{4Z^2}z + \frac{2(Q-2)z^2 - Q\rho^2}{16Z^3} + \frac{z\{(2Q-8)z^2 - 3Q\rho^2\}}{32Z^4} + O\left(\frac{z}{Z^5}\right) \quad (4.4)$$

Ici, Z est la distance ion-surface, (z, ρ) sont les coordonnées cylindriques de l'électron. Le système de coordonnées est centré sur l'ion, avec l'axe z normal à la surface, orienté vers la surface. Le premier terme du développement (4.4) conduit à un déplacement identique de tous les états :

$$\Delta \epsilon_1 = \frac{2Q-1}{4Z}. \quad (4.5)$$

Le second terme mélange les états de l différents à l'intérieur d'un multiplet : ce terme correspond à un "effet Stark", avec un champ électrique équivalent $E = \frac{Q-1}{4Z^2}$. On calcule les éléments de matrice du second terme dans la base des états paraboliques : $\langle n_1, n_2, m | \frac{Q-1}{4Z^2}z | n_1, n_2, m \rangle$,

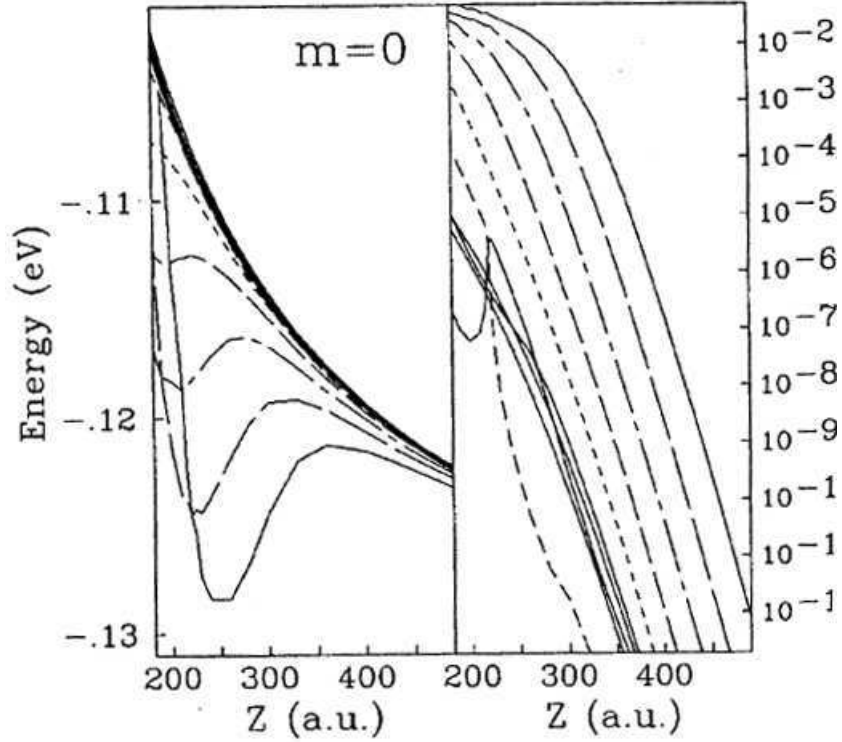


FIG. 4.3 – Les résultats de Nordlander, 1996. Energies (gauche) et largeurs (droite) des états de $H(n = 10)$, $m = 0$, en face de la surface de Al, en fonction de la distance atome-surface Z .

où n_1 et n_2 sont les nombres quantiques paraboliques, m est la projection du moment angulaire sur l'axe z . Le second terme est diagonal dans la base des états Stark $|n_1, n_2, m\rangle$. On obtient le déplacement des niveaux dû au second terme de (4.4) égal à :

$$\Delta\epsilon_2 = \frac{3}{2} \frac{n}{Q} (n_1 - n_2) E. \quad (4.6)$$

Le troisième terme n'est pas diagonal dans la base $|n_1, n_2, m\rangle$. La contribution du troisième terme au déplacement des niveaux, évalué par perturbations au premier ordre, est :

$$\Delta\epsilon_3 = \frac{(3Q - 4) \langle z^2 \rangle_{n_1, n_2, m} - Q \langle r^2 \rangle_{n_1, n_2, m}}{16Z^3}. \quad (4.7)$$

Ici, r est la distance entre l'électron et le noyau. Ce terme correspond à un effet quadratique : tous les niveaux se déplacent dans le même sens. Ce terme dépend de $(n_1 - n_2)^2$.

Dans le cas de $Q = 1$ (atome neutre), le second terme disparaît, et donc il n'y a pas d'effet linéaire. Dans ce cas, la polarisation des niveaux atomiques est due au quatrième terme de (4.4), qui mélange les orbitales symétriques et antisymétriques, ce qui donne des états orientés vers la

surface et vers le vide. Ce mélange, proportionnel à $\frac{1}{Z^4}$, est faible pour les grandes séparations atome-surface. Quand l'atome approche suffisamment la surface, les orbitales commencent à s'hybrider, en formant des états avec des orientations différentes par rapport à la surface : des états orientés vers la surface et vers le vide. Les largeurs de ces orbitales dépendent de leur recouvrement avec la surface, et donc de leur orientation par rapport à la surface : pour une distance atome-surface donnée, les largeurs des états "surface" sont plus grandes que les largeurs des états "vide" de plusieurs ordres de grandeur. Pour $Q = 1$, qui est le cas considéré dans ce travail, les états hybrides ne sont pas des états Stark, même si ils sont polarisés vers la surface ou vers le vide.

Par exemple, Norlander, 1996, a étudié le comportement des niveaux de $H(n = 10)$, $m = 0$ en face de la surface de Al, en utilisant la méthode des coordonnées complexes. Il a calculé les énergies et les largeurs des états de $H(n = 10)$, $m = 0$, en face de la surface de Al, et les fonctions d'ondes qui correspondent à ces états.

La figure 4.3 montre les énergies et les largeurs des états de $H(n = 10)$, $m = 0$, en face de la surface de Al, en fonction de la distance projectile-surface, calculées par Norlander, 1996. On voit que les énergies des dix niveaux du multiplet $n = 10$ sont proches les unes des autres pour les grandes distances atome-surface. Quand la distance projectile-surface diminue, les énergies augmentent à cause de l'interaction avec les charges image (formule (4.5)). A ces distances projectile-surface, seul le premier terme de (4.4) joue un rôle. A plus courte distance, en dessous de 400 *u.a.*, les termes supérieurs dans (4.4) commencent à contribuer et les différents niveaux se séparent. Norlander, 1996, a montré que les états ont des fonctions d'onde polarisées vers la surface ou vers le vide. Les états dont l'énergie se déplace vers le bas quand la distance projectile-surface diminue, sont orientés vers la surface, et les états dont l'énergie se déplace vers le haut quand la distance projectile-surface diminue, sont orientés vers le vide. Notez que, pour les distances atome-surface montrées sur la figure 4.3, seulement cinq niveaux du multiplet $n = 10$ ont commencé à s'hybrider, et les autres sont encore dégénérés. Les états dégénérés n'ont pas de polarisation prononcée. Pour des distances plus petites, tous les niveaux sont hybridés. Cela montre que le mélange des états de Rydberg par la surface est très différent du mélange Stark, induit par un champ électrique appliqué.

Sur la partie de la figure 4.3 qui représente les largeurs du multiplet $n = 10$ de H, on voit que les largeurs des différents niveaux sont très différentes : les largeurs des états "surface" sont beaucoup plus grandes que les largeurs des états "vide". Loin de la surface, les largeurs de tous les états changent de façon quasiment exponentielle avec la distance atome-surface. Comme

on a vu dans le chapitre 1, l'interaction d'un seul état discret avec le continuum métallique correspond au comportement exponentiel des largeurs. Le comportement des largeurs devient plus compliqué près de la surface : on voit un certain nombre de croisements entre les états. Ce comportement ainsi que ses conséquences pour l'ionisation d'atomes Xe^* sont discutés plus en détail plus loin dans ce chapitre.

L'atome d'Hydrogène en présence d'un champ électrique en face d'une surface métallique

Plus tard, Nordlander et Dunning 1996, 1997 et Hanssen et al, 1999 ont étudié l'interaction de l'atome d'hydrogène avec une surface métallique en présence d'un champ électrique uniforme, perpendiculaire à la surface, pour $n = 10$, $m = 0$, et pour des valeurs du champ différentes. La figure 4.4 montre les énergies et largeurs de niveaux de $\text{H}(n = 10, m = 0)$ calculées par Hanssen et al 1999, pour huit valeurs du champ différentes. Pour faciliter la comparaison des résultats pour des valeurs de champ différentes, toutes les énergies ε des niveaux sont déplacées d'une quantité, égale à l'énergie potentielle de l'électron dans le champ électrique (E), si l'électron se trouve à la position du noyau Z , i.e : $\varepsilon \rightarrow \varepsilon - EZ$. Cette procédure enlève les déplacements des niveaux atomiques, qui sont dues simplement à l'énergie potentielle de l'électron dans le champ électrique.

On peut voir sur la figure 4.4 que, quand le champ électrique est présent, les niveaux ne sont pas dégénérés à toutes les distances atome-surface. Pour les grandes distances atome-surface, les orbitales hybrides du système deviennent des états Stark habituels (induits par le champ appliqué), orientés vers la surface ou vers le vide. Les états les plus bas en énergie sont les états "surface", et les états les plus hauts sont les états "vide". Quand le champ appliqué augmente, les distances en énergie entre les différents états hybrides d'un multiplet augmentent. La différence entre les largeurs des états "surface" et "vide" est de plusieurs ordres de grandeur. Les largeurs des différents états dépendent de la distance atome-surface de façon quasiment exponentielle, et dépendent aussi de la valeur du champ. D'une part, la présence du champ appliqué abaisse la barrière de potentiel entre l'atome et la surface. D'autre part, quand le champ augmente, les états hybrides ressemblent de plus en plus aux états Stark habituels, même pour des distances intermédiaires entre le projectile et la surface.

Hanssen et al, 1999 ont utilisé une approche d'équation d'état pour calculer la population $n(t)$ des différents états

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\Gamma(Z(t))n(t) \quad (4.8)$$

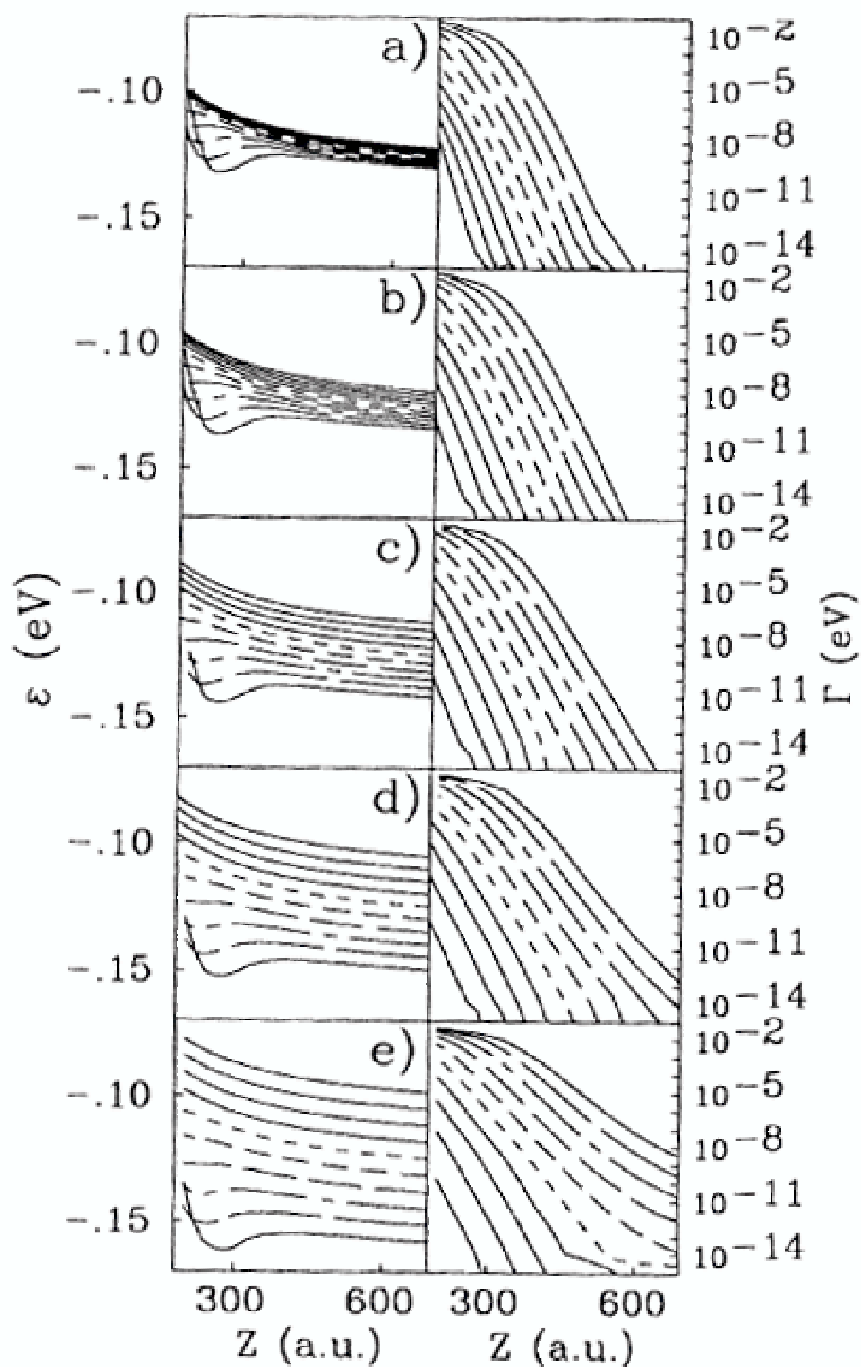


FIG. 4.4 – Energies (gauche) et largeurs (droite) des niveaux de $H(n=10, m=0)$ calculées par Hanssen et al 1999, pour cinq valeurs du champ différentes : $E = 1 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (a), $E = 2 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (b), $E = 4 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (c), $E = 6 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (d), $E = 8 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (e), en fonction de la distance atome-surface Z . Les énergies ont été déplacées : $\varepsilon \rightarrow \varepsilon - EZ$

Ici, $\Gamma(Z)$ est la largeur du niveau, calculée pour chaque distance atome-surface Z . Si on intègre (4.8), supposant une trajectoire rectiligne pour l'atome, avec la vitesse uniforme $v_{\perp}$: $Z = Z_{init} - v_{\perp}t$, avec $Z_{init} \rightarrow \infty$, on obtient :

$$n(Z) = n(\infty) \exp \left(-\frac{1}{v_{\perp}} \int_Z^{\infty} dZ' \Gamma(Z') \right) \quad (4.9)$$

A partir de cette expression on peut trouver la probabilité d'ionization $P(Z)$ à chaque distance atome-surface Z :

$$P(Z) = \frac{d}{dZ} n(Z) = n(Z) \frac{\Gamma(Z)}{v_{\perp}} \quad (4.10)$$

La figure 4.5 montre la probabilité d'ionisation $P(Z)$ pour les dix états de $H(n=10, m=0)$, pour deux valeurs du champ appliqué $E = 1 \times 10^{-6} u.a.$ et $E = 8 \times 10^{-6} u.a.$, et pour la vitesse perpendiculaire $v_{\perp} = 2 \times 10^{-5} u.a.$, en fonction de la distance atome-surface. Les différents états s'ionisent à des distances très différentes. On voit aussi que, pour chaque état, la distance d'ionisation est bien définie : $P(Z)$ présente un seul pic, l'intervalle dans lequel l'ionisation se produit est relativement étroit. Pour $E = 1 \times 10^{-6} u.a.$, la distance d'ionisation est égale à $Z_i \approx 360 u.a.$ pour l'état le plus polarisé vers la surface, et $Z_i \approx 120 u.a.$ pour l'état le plus polarisé vers le vide. Les distances d'ionisation changent quand on augmente le champ : pour la plupart des états d'un multiplet, la distance d'ionisation augmente, ce qui peut être expliqué par l'abaissement de la barrière de potentiel entre l'atome et la surface par le champ. Pour l'état le plus polarisé vers le vide, la distance d'ionisation diminue quand on augmente le champ. Cela est expliqué par le fait que lorsque le champ extérieur est augmenté, l'état hybride ressemble plus à l'état Stark, fortement polarisé vers le vide. Il faut noter quand même que la dépendance des distances d'ionisation des différents états sur la valeur du champ appliqué n'est pas très forte : sur la figure 4.5, on voit que la distance d'ionisation de l'état le plus polarisé vers la surface augmente d'un facteur 1.2 quand on augmente le champ d'un facteur 8.

Interaction du Xe avec une surface métallique en l'absence d'un champ électrique

Braun et Nordlander, 2000 ont calculé les énergies et largeurs de Xe ($n=15$) en face d'une surface métallique. Aucun champ électrique n'était considéré. Ils ont trouvé que la dépendance en distance atome-surface des énergies et des largeurs des niveaux de Xe ressemble au comportement de l'hydrogène : pour les grandes distances, tous les niveaux, sauf les niveaux de bas l (s, p, d, f), sont presque dégénérés et varient ensemble à cause de l'interaction avec les charges image. Pour des distances autour de 700 u.a. pour $n=15$, l'interaction avec la surface résulte

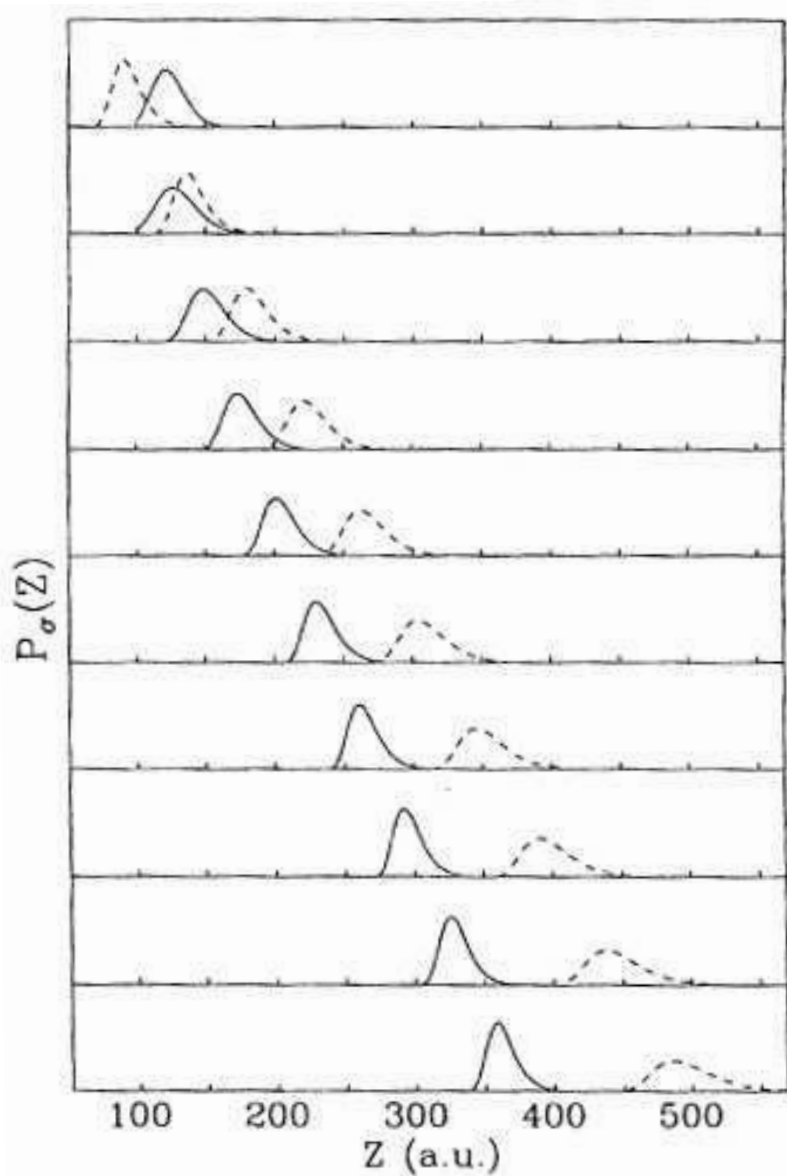


FIG. 4.5 – Les résultats de Hanssen et al, 1999. Probabilité d'ionization $P(Z)$, en fonction de la distance atome-surface Z , pour deux valeurs du champ appliqué $E = 1 \times 10^{-6} u.a.$ (ligne continue) et $E = 8 \times 10^{-6} u.a.$ (tirets), et pour la vitesse perpendiculaire $v_{\perp} = 2 \times 10^{-5} u.a.$ Les résultats sont montrés pour les dix états de $H(n = 10, m = 0)$: les résultats montrés en bas de la figure correspondent à l'état le plus polarisé vers la surface, les résultats montrés en haut de la figure correspondent à l'état le plus polarisé vers le vide.

dans la formation d'orbitales hybrides, orientées vers la surface et vers le vide, qui se déplacent vers le bas et vers le haut en énergie, respectivement, quand l'atome approche la surface. Les largeurs des niveaux changent beaucoup avec la distance atome-surface : pour certains états ce changement est quasi-exponentiel (c'est le cas pour les états les plus polarisés vers la surface et vers le vide), comme dans le cas de l'hydrogène, mais les états du milieu du multiplet (ceux qui n'ont pas de caractère bien défini) ont un comportement plus compliqué : les largeurs de ces états se croisent les unes avec les autres. Pour Xe comme pour H, les largeurs sont beaucoup plus grandes pour les états "surface" que pour les états "vide". La probabilité d'ionisation a été calculée en utilisant l'équation d'état (4.8). Les résultats obtenus ont été similaires aux résultats pour H : i) l'ionisation se produit dans un intervalle de distance étroit, ce qui permet de définir une distance d'ionisation et ii) les distances d'ionisation sont très différentes pour les états "vide" et "surface". Pour les états du milieu du multiplet, par contre, la distance d'ionisation n'était pas bien définie et la zone d'ionisation était assez large : ce comportement est due à la variation complexe, non-exponentielle des largeurs de ces niveaux avec la distance atome-surface.

Interaction du Xe avec une surface métallique en présence d'un champ électrique

Oubre et al, 2002 ont calculé, en utilisant la méthode des coordonnées complexes les énergies et les largeurs des états de Xe ($n = 14, 15, m = 0$) en face d'une surface métallique, en présence d'un champ appliqué. Ce calcul, et aussi le calcul de Dunning et al, 2003, ont montré la présence de nombreux croisements évités entre les états "vide" et "surface", des différents multiplets, les auteurs ont insisté sur l'importance de ces croisements évités pour la détermination de la distance d'ionisation, car ces croisements évités résultent en un comportement non-exponentiel des largeurs des états "surface" et "vide".

Mais la probabilité d'ionisation n'a pas été calculée dans les travaux de Oubre et al, 2002 et de Dunning et al, 2003. Pour une étude complète, il est nécessaire de faire varier le champ appliqué dans un intervalle relativement grand (l'importance du champ électrique extérieur va être discutée dans la suite de ce chapitre). Pour chaque valeur du champ, il est nécessaire, dans la méthode des coordonnées complexes, de recalculer les positions et les largeurs des niveaux de Xe, pour toutes les distances. Cette procédure demande un effort numérique énorme.

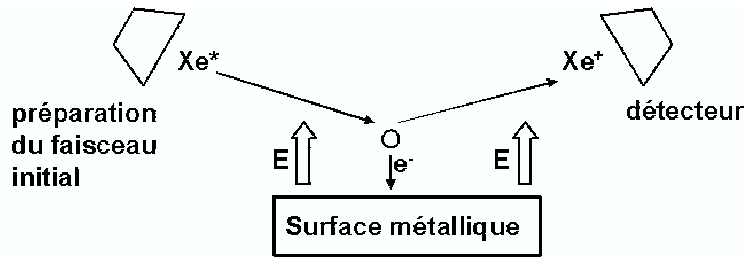


FIG. 4.6 – Le principe de l'expérience de Hill et al, 2000.

4.1.3 Méthode expérimentale de Hill et al 2000

Dans la méthode expérimentale de Hill et al, 2000, et Zhou et al, 2002, on considère l'ionisation d'atomes de Rydberg Xe^* lors de collisions sur une surface métallique de Au(111).

Les atomes de Rydberg Xe^* à énergie thermique sont dirigés à angle rasant sur la surface métallique. Les ions formés lors de l'approche de l'atome sont attirés vers la surface par l'interaction avec leur charge image. Pour détecter ces ions, il est nécessaire d'empêcher l'accélération de ces ions vers la surface sinon ils se neutraliseraient à courte distance de la surface. C'est pourquoi un champ électrique uniforme, perpendiculaire à la surface est appliqué dans cette procédure expérimentale. Le champ minimal nécessaire pour récupérer les ions dépend de la distance projectile-surface à laquelle ces ions ont été formés. La figure 4.6 montre schématiquement le principe de l'expérience de Hill et al, 2000. Les états de Rydberg du Xe^* sont fabriqués par photoexcitation laser près de la surface métallique, pour assurer qu'ils arrivent à la surface avant de se désexciter. L'angle incident est $\theta \sim 4^\circ$ par rapport à la surface. L'excitation se produit dans un faible champ électrique, ce qui permet l'excitation sélective des états Stark. Dans le travail de Hill et al, 2000, la fréquence et la polarisation du laser ont été choisies pour exciter l'état $m = 0$ le plus polarisé vers la surface à l'intérieur de chaque multiplet $Xe(n)$. Dans le travail de Zhou et al, 2002, la fréquence et la polarisation du laser ont été choisies pour exciter l'état $m = 0$ le plus polarisé vers le vide à l'intérieur de chaque multiplet $Xe(n)$.

Approximativement $0.1 \mu s$ après l'impulsion laser, une tension est appliquée avec un temps de montée $\sim 0.1 \mu s$, pour établir le champ fort de récupération des ions. Les ions ainsi récupérés sont accélérés vers un détecteur. A chaque instant, on associe le nombre d'ions récupérés à la valeur du champ appliqué.

Si l'ionisation a lieu à une distance Z_i , le champ minimal nécessaire pour récupérer l'ion

est :

$$E_{min}(Z_i, T_{\perp}) = \left[\frac{1}{2Z_i} + \sqrt{\frac{T_{\perp}}{Z_i}} \right]^2 \quad (4.11)$$

$T_{\perp} = mv_{\perp}^2/2$ est l'énergie cinétique perpendiculaire à la surface au moment de l'ionisation.

Dans cette procédure expérimentale, on mesure le taux des ions positifs en fonction du champ appliqué, E . Le champ E_{min} pour lequel on commence à avoir un signal non-nul, est appelé le champ de seuil (seuil de la détection). La distance d'ionisation correspondante est obtenue via la formule (4.11). Cette procédure suppose qu'il existe une relation bijective entre le champ appliqué et la distance d'ionisation, et que la distance d'ionisation ne dépend pas du champ. On va discuter la validité de cette double hypothèse à la fin de ce chapitre.

4.1.4 Etudes expérimentales de l'interaction d'états de Rydberg du Xe avec une surface métallique

La méthode expérimentale qui vient d'être décrite a été appliquée à l'étude de l'interaction d'atomes de Rydberg de Xe dans les états "le plus polarisé vers le vide" et "le plus polarisé vers la surface" (on va appeler ces états "vide" et "surface" dans la suite) des multiplets $n = 15, 17, 20$ avec la surface de Au(111) par Hill et al 2000 et par Zhou et al 2002. Sur la figure 4.7, sont présentés leurs résultats pour $n = 15, 17, 20$; $m = 0$. Le même seuil en champ de la détection des ions a été observé pour les états "vide" et "surface". Ce seuil en champ a été utilisé pour obtenir la distance d'ionisation via la formule (4.11). Ensuite, un ajustement sur les résultats expérimentaux pour $n = 15, 17, 20$ a été fait, pour obtenir la distance d'ionisation sous forme d'une loi d'échelle : $Z_i = (4.5 \pm 0.9)n^2$.

Le résultat du travail expérimental de Hill et al 2000, et de Zhou et al 2002 paraît étonnant : intuitivement et d'après les calculs antérieurs avec la méthode des coordonnées complexes, on s'attend à ce que les états polarisés vers la surface s'ionisent avant les états polarisés vers le vide.

Hill et al, 2000, ont complété l'étude théorique de Nordlander et Dunning, 1996 et de Hansen et al, 1999 sur l'ionisation de H en face d'une surface métallique en présence d'un champ extérieur. Avec la méthode des coordonnées complexes, ils ont calculé les distances d'ionisation des états "surface" de H($m = 0$), pour $n = 12 - 22$ en face d'une surface métallique, pour les valeurs de champ qui correspondent au champ de seuil de détection des ions, mesuré dans la partie expérimentale de leur travail. Ils ont ajusté les résultats de leur calcul pour obtenir une loi d'échelle : le résultat de cet ajustement a donné une distance d'ionisation de l'état "surface"

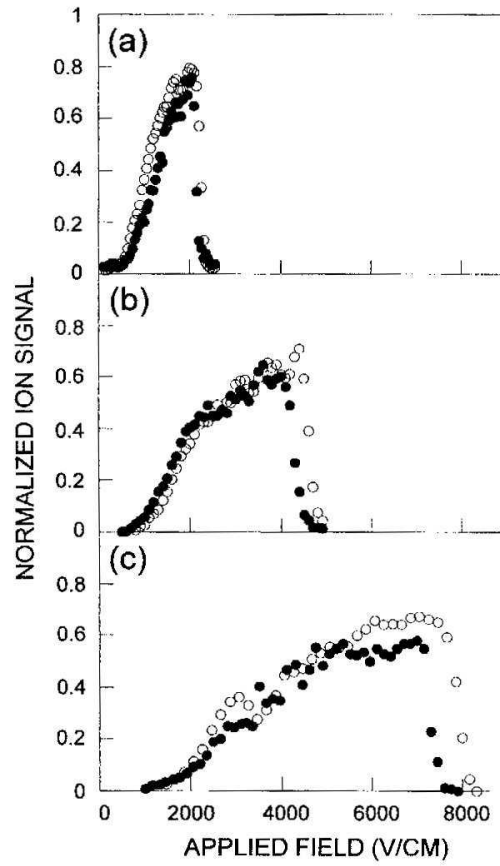


FIG. 4.7 – Les résultats de Zhou et al, 2002. Les ions de Xe^+ détectés en fonction du champ appliqué, pour les états "surface" (cercles noirs) et "vide" (cercles blancs) de $m = 0$, des multiplets $n = 20$ (a), $n = 17$ (b), $n = 15$ (c). Le champ appliqué est donné en (V/cm), ($2000\text{V/cm} = 4 \times 10^{-7}$ u.a.)

de H pour $n = 12 - 22$ égale à $3.8n^2$. Cette valeur correspond bien au résultat expérimental pour l'état surface. Par contre, pour l'état orienté vers le vide, l'étude théorique de H en face d'une surface métallique en présence d'un champ électrique avec la méthode des coordonnées complexes et une équation d'état donne le résultat de $1.2n^2$ (Zhou et al, 2002). Dans ce cas, il existe une contradiction entre la théorie et l'expérience.

L'explication du désaccord entre les résultats théoriques et l'expérience, proposée par Zhou et al, 2002, a été la suivante : quand l'atome approche la surface métallique, les différents multiplets commencent à se recouvrir, ce qui conduit à des croisements évités entre les états "vide" et "surface". Si le système traverse adiabatiquement ces croisements évités, les états changent de caractère : les états "vide" deviennent "surface", et vice versa. Si ces croisements évités sont nombreux, la densité électronique va osciller entre polarisations vers le vide et vers la surface, ce qui va donner des distances d'ionisation semblables pour les deux états. Il faut noter que les croisements évités peuvent mener à cet effet seulement si ils se trouvent à des séparations atome-surface plus grandes que la distance d'ionisation de l'état "surface".

4.1.5 Motivation et plan du présent travail.

La contradiction entre les résultats expérimentaux et théoriques, discutée dans le travail de Zhou et al, 2002 concernant le comportement des états de Rydberg de Xe en face d'une surface métallique en présence d'un champ électrique externe pose un problème très intéressant.

Les travaux théoriques de Oubre et al, 2002, et Dunning et al, 2003, mentionnés plus haut, ont montré l'existence de nombreux croisements évités entre les états "vide" et "surface" dans les diagrammes des énergies et largeurs en fonction de la distance atome-surface pour Xe en présence d'un champ appliqué. Ce fait semble soutenir l'hypothèse de Zhou et al, 2002 suivant laquelle ces croisements évités sont responsables des caractéristiques des résultats expérimentaux ci-dessus. Mais les distances d'ionisation des différents états de Xe, pour différentes valeurs du champ appliqué n'ont pas été calculées, car ce genre de calculs demande un très grand effort numérique.

On peut aussi noter un autre aspect du problème, qui n'a pas été discuté dans les travaux de Oubre et al, 2002, et Dunning et al, 2003. Considérons les résultats de Zhou et al, 2002, présentés sur la figure (4.7). Le champ de seuil de détection des ions, mesuré expérimentalement pour $n = 15$ est égal à $\sim 3 \times 10^{-7} \text{ u.a.}$. Si maintenant on considère le diagramme Stark pour $n = 15$, présenté sur la figure (4.1), on voit que c'est la valeur du champ pour laquelle les multiplets $n = 15$ et $n = 16$ commencent à se recouvrir. En particulier, les états Stark notés V15

et 19p sont proches l'un de l'autre en énergie. Il est donc probable que ces états sont mélangés pendant la collision, ce qui a priori influence le résultat final, en particulier via des transitions entre les deux états pendant la collision. Cela montre qu'il est nécessaire d'étudier l'effet du champ électrique appliqué sur la distance d'ionisation de Xe dans la zone où les différents multiplets commencent à se recouvrir sur le diagramme Stark.

En résumé, on peut conclure que, pour pouvoir expliquer les résultats expérimentaux de Zhou et al, 2002 un travail supplémentaire est nécessaire pour :

i) étudier l'effet du champ électrique appliqué sur la distance d'ionisation de Xe, dans la zone où les différents multiplets commencent à se recouvrir sur le diagramme Stark (zone expérimentale).

ii) étudier le rôle de la surface métallique, qui peut mélanger les états "surface" et "vide", et produire des croisements évités entre les différents états.

iii) étudier le rôle de ces croisements évités dans le processus de transfert de charge entre un atome de Xe et une surface métallique, en présence d'un champ électrique appliqué. Pour cela, une étude directe de la dynamique de TCR est nécessaire, car l'utilisation de l'équation d'état nécessite la connaissance a priori du comportement du système dans le croisement évité. La méthode de PPO permet d'étudier directement la dynamique de TCR dans les croisements évités et donc de caractériser d'éventuelles transitions non-adiabatiques.

iv) étudier le lien entre le champ de seuil de détection des ions, mesuré expérimentalement, et la distance d'ionisation, et vérifier la validité de la relation (4.11). Si le changement du champ appliqué a un grand effet sur la distance d'ionisation, la relation bijective (4.11) entre le champ de seuil de détection des ions et la distance d'ionisation a un sens différent de celui qui lui est attribué jusqu'à présent.

Notez que même si la partie ii) du problème a été déjà discutée dans les travaux de Oubre et al, 2002, et Dunning et al, 2003, là aussi, un travail supplémentaire est nécessaire, car dans ces travaux, les états de Xe* à coeur excité $^2P_{\frac{1}{2}}$ ont été étudiés alors que l'expérience a été effectuée avec des Xe* à coeur dans l'état fondamental $^2P_{\frac{3}{2}}$. Les deux spectres de Xe sont assez différents. Les autres aspects du problème n'ont pas été discutés jusqu'à présent.

Dans ce chapitre, on va étudier l'interaction entre les états de Rydberg de Xe et une surface métallique, en présence d'un champ appliqué avec la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes. Cette méthode permet d'étudier explicitement la dynamique de collision, et la manière dont le système traverse les croisements évités. On va discuter la variation de la distance d'ionisation des états "surface" et "vide" avec la vitesse de collision et avec le champ appliqué.

On va également discuter les résultats expérimentaux de Zhou et al, 2002.

La taille des états de Rydberg est très grande et varie comme n^2 . Les distances d'ionisation en face d'un métal des états de Rydberg de Xe sont aussi très grandes, et varient en n^2 . Les composantes perpendiculaires des vitesses des collision, utilisées dans l'expérience de Zhou et al, 2002, sont, très basses, à cause des énergies thermiques de collision, utilisées dans ces expériences. Tout ceci fait que, si on augmente n , on arrive très vite à des tailles de grille très grandes et des temps de propagation très longs, et le calcul de Propagation de Paquets d'Ondes devient trop lourd d'un point de vue numérique. Les estimations du temps de calcul nécessaire pour traiter $n=15$ du Xe, avec des vitesses perpendiculaires proches des vitesses expérimentales, nous ont fait renoncer à ce calcul. On a choisi de :

i) étudier les états $n = 7, 8$ du Xe($m = 0$), avec des vitesses perpendiculaires $v_{\perp} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$, et complètement déterminer sur ce cas la dynamique de l'ionisation d'un atome de Rydberg de Xe et ses caractéristiques ;

ii) généraliser nos résultats aux cas des basses vitesses et des hauts n , en recherchant des lois d'échelle. On va montrer que ces généralisations permettent de comprendre le comportement du système pour les valeurs expérimentales de n : $n = 15 - 20$.

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : après avoir présenté les détails de la méthode PPO particuliers à cette étude, on va étudier en détail l'interaction du Xe($n = 7$, $m = 0$) avec la surface métallique dans une large gamme de valeurs du champ appliqué. Ensuite, on va discuter la possibilité de généralisation de ces résultats vers les hauts n . Les résultats généralisés vont être comparés avec l'expérience de Zhou et al, 2002. On discutera également quelques problèmes concernant la méthode expérimentale de Zhou et al, 2002.

4.2 Méthode de Propagation de Paquets d'Ondes

On étudie le processus de transfert de charge résonnant entre les états de Rydberg du Xenon et une surface métallique à électrons libres en présence d'un champ électrique appliqué. On utilise la méthode PPO pour décrire l'évolution de l'électron excité impliqué dans le transfert de charge. La méthode PPO a été décrite dans les chapitres 2 et 3. Ici, on présente les aspects de la méthode qui sont particuliers au problème considéré.

On considère l'atome de Rydberg de Xe qui suit une trajectoire classique le long de la normale à la surface métallique. Cette modélisation d'une collision rasante (cas expérimental) est valable dans notre cas. L'effet de la vitesse parallèle, dont on a parlé dans le chapitre 1,

peut être négligé, d'une part parce que la vitesse parallèle à la surface est petite, d'autre part parce que les niveaux de Rydberg qu'on va étudier se trouvent très loin en énergie du niveau de Fermi de Au(111) (-5.55 eV). On ne prend pas non plus en compte la structure de la bande de Au(111), on va utiliser un modèle à électrons libres pour décrire le métal. On peut négliger la bande interdite projetée de Au(111) dans la direction normale à la surface, qui s'étend de -1.95 eV à -6.55 eV (Chulkov, Silkin, Echenique, 1999) parce que les niveaux de Rydberg de Xe qu'on va étudier ne descendent jamais assez bas en énergie, pour être résonnants avec la bande interdite projetée.

4.2.1 Changement de coordonnées et schéma de propagation

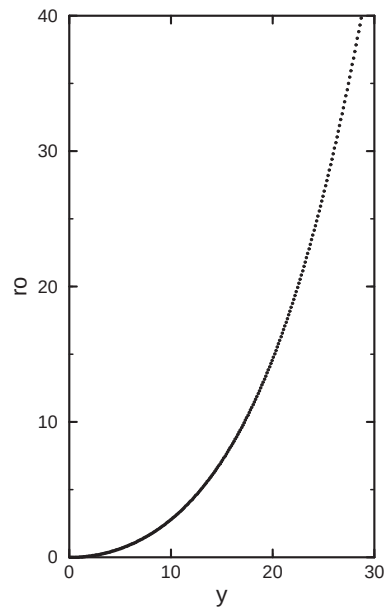
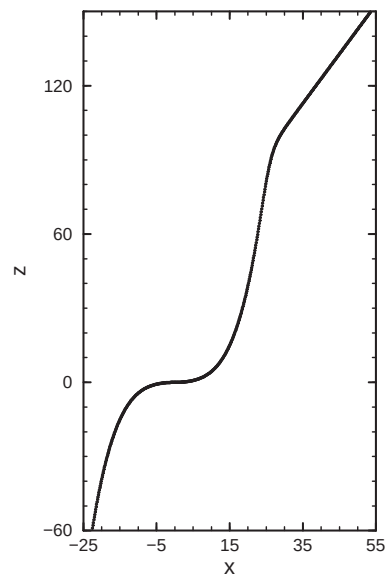
Notre système possède une symétrie cylindrique par rapport à la normale à la surface, et on utilise donc les coordonnées cylindriques (ρ, z, ϕ) pour le décrire. L'axe z est normal à la surface métallique, et pointe vers la surface. La position de l'atome de Xe est fixe à l'origine, et la collision est décrite via le changement du potentiel du métal (donc on bouge le métal et le projectile est immobile). Grâce à la symétrie cylindrique du problème, m , la projection sur l'axe z du moment angulaire reste un bon nombre quantique. On développe la fonction d'onde de l'électron sur la base des fonctions propres de la projection du moment angulaire m sur l'axe z , et on garde la composante qui correspond à $m = 0$ (on va étudier Xe($m = 0$)). La dépendance en ϕ disparaît, la fonction d'ondes $\psi(\rho, z, t)$ est représentée sur une grille à deux dimensions (ρ, z) .

Les états de Rydberg de n élevés sont très étendus dans l'espace, et l'ionisation se produit pour de grandes distances entre l'atome et la surface. Donc, on a besoin d'une très grande grille de points. Pour réduire le nombre de points, un changement de coordonnées a été développé pour les deux directions ρ et z . Les figures 4.8 et 4.9 montrent ce changement de coordonnées, pour les axes ρ et z . Sur l'axe ρ , les points sont concentrés autour de l'atome ($\rho = 0$), pour pouvoir reproduire la variation rapide de la fonction d'onde près du centre de l'atome et le pas augmente quand on s'éloigne de l'origine. Le changement de coordonnées sur l'axe ρ est le suivant :

$$\rho = \chi(y) = ay^2 + by^4/(\gamma + y^2), \quad (4.12)$$

avec $a = 0.025$, $b = 0.45$, $\gamma = 15000$. Donc y devient la variable de calcul au lieu de ρ .

Sur l'axe z , les points sont concentrés autour de l'atome ($z = 0$), et on a un pas constant dans la zone du métal $z > Z_{met}$, où Z_{met} est la distance atome-métal. La zone de pas constant

FIG. 4.8 – Changement de coordonnées $\rho = \chi(y)$.FIG. 4.9 – Changement de coordonnées $z = \varphi(x)$.

correspond à la zone linéaire de la courbe $z = \phi(x)$ de la figure 4.9. Dans la zone entre l'origine et le métal, les points sont moins concentrés, ainsi que dans la zone du vide : $z < 0$. Du côté vide, le pas augmente progressivement. Le changement de coordonnées $z = \phi(x)$ est défini via sa dérivée $\frac{d\phi(x)}{dx}$, et on calcule $\phi(x)$ avec la méthode d'intégration de Runge-Kutta.

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dx} &= \frac{d\chi(x)}{dx} / (1 + e^{x-A}) + 2 / (1 + e^{A-x}), \quad x > 0 \\ \frac{d\phi}{dx} &= -\frac{d\chi(x)}{dx}, \quad x < 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Ici, A est une constante : $A = 23.5$, $\chi(x)$ est la fonction définie par la formule (4.12), avec $a = 0.025$, $b = 1.9$, $\gamma = 10000$. Près de l'atome, $\phi(x)$ change comme ax^2 . Loin de l'origine pour $x > 0$ (coté métal), c'est une fonction linéaire de x ($\frac{d\phi}{dx} \rightarrow 2, x \rightarrow +\infty$).

Le changement des coordonnées a été développé pour pouvoir considérer des états de Rydberg de $n = 7, 8$, en utilisant un nombre minimal de points de grille. Il a été testé sur les états de Rydberg de l'atome d'hydrogène. On a vérifié que ce changement de variables permet de décrire les orbitales de H jusqu'à $n = 10$, avec une précision suffisante. Le test de précision était le suivant : on fait le calcul PPO avec l'état initial $\Psi_0 = \phi_H$, où ϕ_H est une des orbitales de H, avec seulement le potentiel d'interaction du noyau H^+ avec l'électron. Dans ce cas, la survie de l'état initial doit rester égale à 1 : $|\langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle|^2 = 1$. Cette condition est remplie avec une précision meilleure que 10^{-4} , pour une durée $t \approx \frac{2\pi}{\epsilon}$, où ϵ est l'énergie de l'orbitale considérée. Ce test sur H a permis d'estimer l'effort numérique nécessaire pour traiter les états de Rydberg, avant de développer le potentiel de Xe^+ .

La taille de la boîte dépend du multiplet considéré. Dans ce calcul, la taille typique de boîte (y, x) ou (ρ, z) est 425×2000 points pour $n = 7, 8$. Pour $n = 7$, la taille de la boîte est de : $0 < \rho \leq 260 \text{ u.a.}$, $-270 \text{ u.a.} \leq z \leq 460 \text{ u.a.}$. Le potentiel optique localisé sur les bords de la boîte de calcul se trouve à $z_{max} - z < 30 \text{ u.a.}$, $z - z_{min} < 30 \text{ u.a.}$, $\rho_{max} - \rho < 30 \text{ u.a.}$

Pour la propagation en temps, on utilise la technique "Split". Le schéma du "Split" est le suivant :

$$\begin{aligned} e^{-iH\Delta t} \cong & e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iV_{nonloc}\Delta t/2} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iT_p\Delta t} \\ & e^{-iT_z\Delta t} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} e^{-iV_{nonloc}\Delta t/2} e^{-iV_{loc}\Delta t/4} \end{aligned} \quad (4.14)$$

T_p et T_z sont les opérateurs de l'énergie cinétique, V_{loc} et V_{nonloc} sont les parties locale et non-locale du potentiel d'interaction de l'électron avec le système projectile+métal+champ extérieur. Le pas en temps est $\Delta t = 0.2 \text{ u.a.}$. Pour calculer les parties du propagateur associées aux opérateurs T_p et T_z , on utilise la méthode des différences finies et l'approximation de Cayley, présentées dans le chapitre 2.

Le potentiel $V(t)$, crée par le système projectile+métal+champ extérieur est donné par :

$$V(t) = V_{surf}(z, Z(t)) + V_{Xe^+}(\rho, z) + \Delta V_{surf}(\rho, z, Z(t)) + V_{champ}(z, Z(t)) \quad (4.15)$$

Les potentiels dépendent du temps via une trajectoire classique : la distance entre l'atome et la surface métallique $Z(t)$ est donnée par : $Z(t) = Z_{init} - vt$, ou v est une vitesse constante. $V_{surf}(z - Z(t))$ est le potentiel d'interaction de l'électron avec la surface métallique. On utilise le potentiel de Jennings (modèle à électrons libres) (Jennings et al, 1988). L'interaction de l'électron excité avec le noyau de Xe^+ est décrite par le pseudo-potential $V_{Xe^+}(\rho, z)$, décrit dans la section suivante. $\Delta V_{surf}(\rho, z, Z(t))$ décrit l'interaction de l'électron avec l'image du noyau, et $V_{champ}(z, Z(t))$ décrit l'interaction avec le champ électrique appliqué :

$$V_{champ} = \begin{cases} -(z - Z(t))E, & \text{pour } z - Z(t) < 0 \text{ (zone du vide);} \\ 0 & \text{pour } z - Z(t) \geq 0 \text{ (zone du métal).} \end{cases} \quad (4.16)$$

4.2.2 Le potentiel de Xe^+

On a d'abord développé un potentiel dépendant de l similaire à ceux introduits par Bardsley, 1974. $V_{Xe^+}(\vec{r})$ ($\vec{r}$ note les coordonnées de l'électron) :

$$\begin{aligned} V_{Xe^+}(\vec{r}) &= \sum_l V_l(r) |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}| - \frac{1}{r} \\ Y_{lm} &= Y_{lm}(\Theta, \phi) \text{ (les harmoniques sphériques)} \\ V_l(r) &= A_l e^{-\zeta_l r^2} - \frac{\alpha_d}{2(r^2 + d^2)^2} - \frac{\alpha_q}{2(r^2 + d^2)^3} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Ici, $\alpha_d = 4.044 u.a.$ et $\alpha_q = 14.235 u.a.$ (Oubre et al, 2002).

Le potentiel V_{Xe^+} a été saturé au-dessous de $r_{cut} = 1 u.a.$, pour éviter la singularité :

$$V_{Xe^+}(r) = V_{Xe^+}(r_{cut}), \text{ pour } r < r_{cut} \quad (4.18)$$

Les paramètres A_l , ζ_l et d ont été déterminés par ajustement des énergies aux niveaux atomiques du Xe, déterminés expérimentalement (Moore, 1958), pour les états avec un coeur dans l'état $^2P_{3/2}$. Le but était de reproduire le mieux possible tous les niveaux de Xe, à partir du niveau fondamental 6s, avec un poids important dans l'ajustement pour les multiplets $n^* = 7, 8, 9$. Le but a été atteint avec les paramètres suivants :

$$d = 1.341 u.a.$$

$$A_0 = 9.102 u.a. ; A_1 = 2.567 u.a. ; A_2 = -0.468 u.a. ; A_3 = -7.947 u.a. ;$$

$$A_l = A_3 \text{ pour } l > 3$$

État	n^* , exp.	n^* , pot. (4.17)	precision de PPO
10s	6.001	5.987	10^{-4}
11s	6.995	6.989	10^{-4}
12s	8.008	7.989	10^{-4}
13s	9.005	8.990	10^{-4}
9p	5.472	5.474	10^{-4}
10p	6.475	6.477	10^{-4}
11p	7.476	7.479	10^{-4}
12p	8.478	8.481	10^{-4}
8d	5.904	5.827	10^{-4}
9d	6.855	6.824	10^{-4}
10d	7.834	7.822	10^{-4}
11d	8.822	8.821	10^{-4}
6f	5.951	5.942	10^{-5}
7f	6.949	6.939	10^{-4}
8f	7.947	7.937	10^{-4}
9f	8.946	8.935	10^{-4}

TAB. 4.1 – Comparaison des nombres quantiques efficaces n^* expérimentaux et ceux obtenus avec le potentiel (4.17). La dernière colonne montre la précision de PPO, testée en calculant $N_{Xe} = |\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle|^2$, avec $\psi_0 = \phi_{Xe}$ dans le potentiel de Xe libre, pendant le temps $t > \frac{2\pi}{E}$. La précision de PPO est évaluée comme la précision avec laquelle la condition $N_{Xe} = 1$ est remplie.

$$\zeta_0 = 0.511 \text{ u.a.}; \zeta_1 = 0.224 \text{ u.a.}; \zeta_2 = 0.190 \text{ u.a.}; \zeta_3 = 0.042 \text{ u.a.};$$

$$\zeta_l = \zeta_3 \text{ pour } l > 3$$

Les deux premières colonnes du tableau 4.1 montrent la comparaison du spectre expérimental du Xe (Moore, 1958) et du spectre du Xe obtenu avec le potentiel (4.17), pour les états s , p , d et f , avec le nombre quantique efficace n^* autour de 6, 7, 8, 9. On compare les valeurs de n^* , au lieu de comparer les énergies des niveaux : cela permet d'utiliser les mêmes critères de précision pour les énergies de niveaux différents. On voit que le potentiel (4.17) reproduit assez bien le spectre du Xenon pour $n^* = 7, 8, 9$. Pour $n^* = 7$, le niveau le moins bien reproduit est le niveau d , avec un écart de 0.03 entre la valeur du défaut quantique expérimental et celle pour le potentiel (4.17).

Pour les états avec $l > 3$, les défauts quantiques sont très petits, et $n^* \simeq n$. Le potentiel (4.17) reproduit les n^* avec un écart inférieur à 0.01.

Après avoir construit le potentiel V_{Xe^+} dépendant de l , on a utilisé le schéma de Kleinman-Bylander, pour permettre l'utilisation d'une grille en coordonnées cylindriques :

$$V_{Xe^+}^{K-B}(\rho, z) = V_0(\rho, z) + \sum_{l=1,2,3} \frac{|\phi_l^m \Delta V_l\rangle \langle \Delta V_l \phi_l^m|}{\langle \phi_l^m | \Delta V_l | \phi_l^m \rangle} \quad (4.19)$$

Ici, $\Delta V_l(\rho, z) = V_l(\rho, z) - V_0(\rho, z)$, et ϕ_l^m sont les fonctions d'ondes des états $6p$, $5d$, $5f$ de l'atome de Xenon, qui correspondent aux potentiels V_l . Les détails sur le passage du pseudo-potentiel type Bardsley au pseudo-potentiel type Kleinman-Bylander ont été discutés dans le chapitre 3, pour le cas du potentiel de césium.

On a vérifié que la procédure de passage du potentiel type Bardsley au potentiel $V_{Xe^+}^{K-B}$ n'amène pas de déplacements significatifs des énergies des niveaux de Xe. Le test est le suivant : on fait le calcul PPO dans le potentiel de Xe libre ($V = V_{Xe^+}^{K-B}$), avec la fonction d'onde initiale $\psi_0 = \phi_{Xe}$ égale à une des orbitales de Xe. Les orbitales de Xe sont calculées avec le potentiel du type Bardsley. On vérifie que $N_{Xe} = |\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ pendant la période $t \approx \frac{2\pi}{\epsilon}$, où ϵ est l'énergie du niveau. Cette procédure teste l'ensemble des éléments de la méthode de PPO : la validité du potentiel, la représentation sur une grille (le changement de coordonnées), la méthode de propagation et le choix de pas de temps Δt . La troisième colonne du tableau 4.1 montre les résultats de ce test du programme PPO pour les orbitales de Xe. On voit que pour $l = 0, 1, 2, 3$, la précision est de 10^{-4} .

Le tableau 4.2 montre les résultats du test pour $n = 10$, $l > 3$: on voit que la valeur de n^* donnée par le potentiel (4.17) est égale à 10, à 10^{-2} près, et que la précision de PPO est tout à fait satisfaisante.

4.2.3 La fonction d'onde initiale

La condition initiale de propagation

On démarre la propagation du paquet d'onde à l'instant $t = 0$ lorsque l'atome de Xe^* est loin de la surface. La condition initiale de propagation $\psi(t = 0) = \psi_{Xe-Stark}$ correspond à l'état Stark "surface" ou "vide" créé par le champ électrique appliqué. Cette condition correspond à une séparation infinie entre l'atome de Xe et la surface métallique. En pratique, la trajectoire classique de l'atome est $Z(t) = Z_{init} - vt$. La distance initiale Z_{init} doit être suffisamment grande pour qu'on puisse négliger l'interaction avec la surface, et donc elle dépend du multiplet qu'on

niveau	n^*	precision de PPO
$n = 10, l = 4$	9.994	10^{-4}
$n = 10, l = 5$	9.996	10^{-4}
$n = 10, l = 6$	9.996	10^{-4}
$n = 10, l = 7$	9.997	10^{-4}
$n = 10, l = 8$	9.997	10^{-4}
$n = 10, l = 9$	9.998	10^{-4}

TAB. 4.2 – Nombre quantique efficace n^* , obtenu avec le potentiel modèle de Xe et précision du calcul PPO pour $n = 10, l > 3$ de Xe.

veut considérer. Pour les multiplets $n = 7$ et $n = 8$, on a choisi des distances initiales de $Z_{init} = 420 \text{ u.a.}$ et $Z_{init} = 510 \text{ u.a.}$ pour lesquelles l'interaction du Xe avec la surface métallique ne joue pas de rôle. On a testé ce fait en comparant deux calculs PPO : un avec l'état initial égal à un état Stark induit par le champ extérieur, et l'autre avec état initial égal à une orbitale hybride qui a été calculée en prenant en compte le champ électrique extérieur et le potentiel de la surface (voir plus bas). Les résultats des deux calculs PPO étaient identiques.

Calcul des états Stark.

La fonction d'onde de l'état Stark est calculée en utilisant la méthode suivante : en utilisant le potentiel modèle V_{Xe^+} décrit dans la section précédente, on calcule la base des orbitales de $Xe(m = 0)$ $\phi_{n,l}^{Xe}(\vec{r})$:

$$\phi_{nl}^{Xe}(\vec{r}) = \phi_{nl}^{Xe}(r) Y_{l,m=0}(\Theta) \quad (4.20)$$

Les $\phi_{nl}^{Xe}(\vec{r})$ sont les fonctions propres d'un Hamiltonien $H_0 = T + V_{Xe^+}$:

$$\begin{aligned} H_0 \phi_{nl}^{Xe}(\vec{r}) &= \epsilon_{n,l} \phi_{nl}^{Xe}(\vec{r}), \\ \epsilon_{n,l} &= -\frac{1}{2(n-\sigma_l)^2} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Ici, σ_l sont les défauts quantiques. Dans la base des $\phi_{nl}^{Xe}(\vec{r})$, on calcule les éléments de matrice de l'interaction avec le champ :

$$\begin{aligned} U_{nl,n'l'} &= \langle \phi_{nl}^{Xe}(\vec{r}) | -zE | \phi_{n'l'}^{Xe}(\vec{r}) \rangle \\ &= -E \langle \phi_{n,l}^{Xe}(r) | r | \phi_{n',l'}^{Xe}(r) \rangle \langle Y_{l,m=0}(\Theta) | \cos\Theta | Y_{l',m=0}(\Theta) \rangle, \end{aligned} \quad (4.22)$$

Pour l'intégration sur Θ , on utilise la méthode des quadratures de Gauss. Pour l'intégration sur r , on utilise la méthode de Simpson. Seuls les éléments $U_{nl,n'l'}$ avec $l' = l \pm 1$ sont différents de zéro.

En diagonalisant la matrice de l'Hamiltonien $H = H_0 + U$, on trouve les états Stark. Cette méthode nous permet de calculer le diagramme Stark et les états Stark, qu'on utilise comme états initiaux pour le calcul PPO.

Le test de précision de PPO, avec, dans ce cas, $\psi_0(t=0) = \phi_{Xe-Stark}$, et le potentiel $V = V_{Xe^+} - zE$ donne le résultat $|\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle|^2 = 1$ avec une précision meilleure que 10^{-3} .

L'intervalle dans lequel on peut faire varier le champ électrique appliqué, pour un état Stark donné, est limité par l'existence de l'ionisation de l'atome par champ. Il existe des travaux théoriques et expérimentaux sur l'ionisation par champ des niveaux des différents atomes (Gallagher et al, 1977, Kellert et al, 1980), mais on peut grossièrement estimer une valeur de seuil en considérant un simple problème classique (modèle "au dessus de la barrière") : dans ce modèle, le niveau s'ionise quand il se trouve au-dessus du maximum de la barrière de potentiel séparant l'atome du vide. Soit $W(z)$ – le potentiel uni-dimensionnel du champ et du noyau vu par l'électron le long de l'axe z : $W(z) = -\frac{1}{|z|} - zE$. On cherche le sommet de la barrière de ce potentiel : $\frac{dW(z)}{dz} = \frac{1}{z^2} - E$, $\frac{dW(z)}{dz}|_{z=z_M} = 0$ et donc $z_M = \frac{1}{\sqrt{E}}$ est la position du maximum. La valeur du maximum de la barrière de potentiel est $W_{max} = -2\sqrt{E}$. Les niveaux Stark $|n, n_1, n_2\rangle$ qui se trouvent au-dessus de la barrière : $\epsilon_{n, n_1, n_2} > W_{max}$ vont s'ioniser aisément. Bien sûr, même en dessous de cette limite, les états Stark ont une largeur non nulle correspondant à l'ionisation par champ – cette largeur décroît très vite quand on s'éloigne de la limite "au dessus de la barrière" et on admet pour notre calcul que la méthode exposée ci dessus fournit une bonne description des états Stark en dessous de cette limite. Pour ces raisons, on ne considère pas de valeurs du champ plus grandes que $E_{max} = \frac{\epsilon_L^2}{4}$, pour calculer des états d'énergie de liaison ϵ_L . Ce seuil d'ionisation par champ pour un niveau Stark donné est représenté sur le diagramme Stark pour $n = 7, 8$ sur la figure 4.11.

États Stark en présence du métal

En plus des diagrammes Stark, on a besoin, pour pouvoir discuter qualitativement les résultats PPO, de la position des niveaux énergétiques de notre système en fonction de la distance Z atome-surface, pour une valeur du champ appliqué E donnée. Dans un calcul de position de niveaux en fonction de Z , il est nécessaire de tenir compte de l'interaction avec le métal. La méthode décrite plus haut est valable pour les états discrets, mais ne permet pas de décrire proprement le continuum et les interactions avec le continuum. Mais, si la distance projectile-surface est grande, et les largeurs des niveaux sont petites, les résonances ressemblent beaucoup aux états liés. Donc, on peut s'attendre à ce que pour les grandes distances Z la méthode ex-

posée ci dessus pour calculer les états Stark donne des estimations raisonnables des positions des niveaux du système. Les positions des niveaux obtenus par cette méthode (à grandes distances atome-surface) ne sont utilisées que pour des discussions qualitatives des positions des croisements évités entre différents niveaux.

Dans ce cas, on calcule les éléments non-diagonaux de la matrice $H_{nl,n'l'} = H_0 - zE + V_{surf} + \Delta V_{surf}$ dans la base des états de Xe^* :

$$\langle \phi_{nl}^{Xe}(\vec{r}) | -zE + V_{surf} + \Delta V_{surf} | \phi_{n'l'}^{Xe}(\vec{r}) \rangle \quad (4.23)$$

Ici, V_{surf} est le potentiel de l'interaction avec le métal, et ΔV_{surf} est le potentiel d'interaction de l'électron avec l'image du noyau.

Bien sûr, on pourrait utiliser la méthode PPO elle-même pour calculer les positions et les largeurs des niveaux, comme cela a été fait dans le cas des adsorbats (chapitre 3). Mais, dans le cas des atomes de Rydberg, ces calculs prendraient beaucoup de temps : à cause des petites énergies de liaison des niveaux de Rydberg, le temps de propagation nécessaire est très grand.

4.2.4 La méthode d'analyse

Dans le calcul PPO, on suit l'évolution de l'atome Xe^* qui s'approche de la surface le long de la normale, et on cherche à savoir quand est-ce qu'il s'ionise. Pour obtenir la réponse à cette question, on peut utiliser soit la probabilité de survie de l'état initial le long de la trajectoire, $N(t)$ (voir chapitres 2,3), soit le flux $F(t, z_0)$ électronique dans le métal, intégré dans le plan parallèle à la surface, positionné à $z = z_0$ dans la région du métal :

$$F(t, z_0) = \int_0^\infty \rho d\rho \text{Im} \{ \psi^*(\rho, z, t) \partial_z \psi(\rho, z, t) \} |_{z=z_0} \quad (4.24)$$

Dans cette partie de la thèse, on va utiliser $F(t, z_0)$ pour déterminer la distance d'ionisation, car la survie de l'état initial $N(t)$ ne dépend pas seulement de l'ionisation de l'atome (départ de l'électron vers le métal), mais aussi de tous les autres changements du paquet d'ondes : changement de polarisation ou transitions entre états atomiques. Dans le cas où le comportement du système correspond à l'interaction d'un état unique avec le métal, $N(t)$ peut être utilisé pour déterminer la distance d'ionisation. Mais, comme on le verra plus loin, ce n'est pas toujours le cas.

En règle générale, l'ionisation se produit à assez grande distance entre l'atome et le métal, et il existe un certain retard entre le moment où l'électron part de l'atome et celui où il est

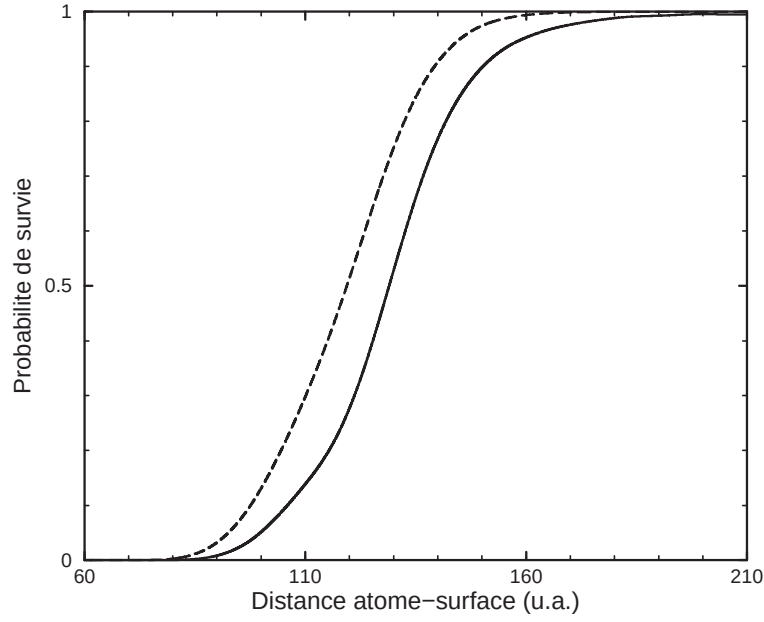


FIG. 4.10 – Probabilité de survie de l'état S7 $N(t)$ (ligne continue) comparé à la quantité $1 - \int_0^t F(t')dt'$ (tirets), pour $v = 0.005 \text{ u.a.}$, calculés en fonction de la distance atome-surface Z .

détecté dans le plan d'intégration du flux. Par exemple, pour l'état "surface" S7 du multiplet $n = 7$, ($v = 0.005 \text{ u.a.}$) on a montré sur la figure 4.10 la probabilité de survie de cet état $N(t)$ comparée à la quantité $1 - \int_0^t F(t')dt'$, calculée en fonction de la distance atome-surface $Z(t)$. Dans ce cas, $N(t)$ peut être utilisé pour discuter la distance d'ionisation, car, comme on verra dans les sections suivantes, à $v = 0.005 \text{ u.a.}$ l'interaction de l'état S7 avec la surface correspond presque au cas de l'interaction d'un état unique avec le continuum. Le décalage entre les deux courbes $N(t)$ et $1 - \int_0^\infty F(t')dt'$ est de $\Delta Z = 9 \text{ u.a.}$, ce que correspond à un délai temporel de 1800 u.a. C'est le temps qu'il faut à l'électron pour parcourir la distance entre l'atome et le plan de la détection. A cause de ce délai, on va sous-estimer toutes les distances d'ionisation de quelques unités atomiques, pour tous les états. Cette erreur est systématique. Pour la distance d'ionisation d'état S7, $Z_i \approx 120 \text{ u.a.}$, elle représente 7.5% Cette erreur est petite par rapport à la précision expérimentale qui est de l'ordre de 20%.

4.3 Ionisation de niveaux du multiplet $n = 7$ de Xe

4.3.1 Diagramme Stark

Comme on l'a mentionné dans la section 4.1.5, la première partie de notre étude est focalisée sur le multiplet $n = 7$. La figure 4.11 montre le diagramme Stark du Xe dans la région de $n = 7$, en fonction du champ électrique appliqué. La structure du diagramme Stark pour $n = 7$ est semblable à celle de $n = 15$ (figure 4.1). Les états "vide" et "surface" sont notés "V7" et "S7". Un trait continu épais montre le champ E_{max} d'ionisation par champ, défini dans la section précédente. L'état "surface" S7 est corrélé avec l'état $7f$ pour un champ égal à zéro.

On s'intéresse aux valeurs de champ pour lesquels les différents multiplets commencent à se recouvrir. Pour le multiplet $n = 7$, le recouvrement avec le multiplet $n = 8$ commence à des valeurs de champ autour de $1.7 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$. L'état V7 croise un état qu'on appelle "11p". C'est l'état corrélé avec l'état 11p en champ zéro (on va l'appeler "11p" dans la suite, mais il faut garder en tête que les valeurs de l ne peuvent être définies exactement que pour un champ appliqué nul). Le croisement évité entre les états V7 et 11p a lieu autour de la valeur du champ de $1.7 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ Notez que l'état S7 ne croise pas d'autre état dans la gamme de valeurs de E considérée sur la figure 4.11.

La figure 4.12 montre les fonctions d'onde des trois états Stark V7, S7 et 11p, pour une valeur du champ $E = 1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ On voit que les états S7 et 11p sont polarisés anti-parallèlement au champ, et l'état V7 est polarisé parallèlement au champ. Notez que pour des champs assez forts tels que celui de la figure 4.12 l'état 11p est encore plus polarisé vers la surface que l'état S7.

Comme on l'a déjà mentionné, la méthode expérimentale place le système dans la région où les multiplets commencent à se recouvrir. Dans la méthode expérimentale de Hill et al, 2000, Zhou et al, 2002, on prépare l'état Stark initial de Xe, en montant le champ appliqué pendant $\sim 0.1 \mu\text{s}$. On doit se poser la question suivante : comment traverse-t-on les croisements évités du diagramme Stark, pendant la fabrication de l'état initial ? Les études expérimentales et théoriques (Gallagher 1977, Kellert 1979) ont montré que, quand on monte le champ appliqué, les croisements évités que l'on peut voir sur les Figures 4.1 et 4.11, sont traversés adiabatiquement. On peut obtenir ce résultat en utilisant le modèle de Landau-Zener pour évaluer les transitions dans les différents croisements évités. Considérons le multiplet $n = 15$ (la situation expérimentale). Dans le cadre de ce modèle semiclassique, la probabilité de transition *non-adiabatique*

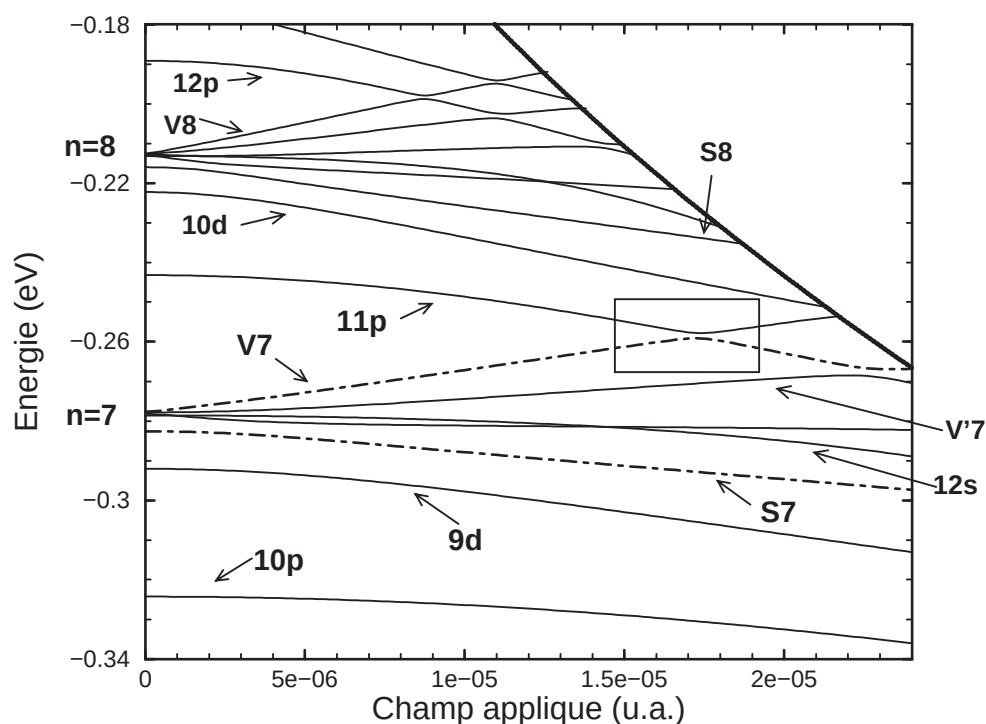


FIG. 4.11 – Diagramme Stark pour $n = 7$ de Xe. Les états "surface"(S7) et "vide"(V7) sont en points et tirets. L'état V7 présente un croisement évité avec l'état "11p". L'état au milieu du multiplet qui change de façon non-linéaire en fonction du champ est l'état corrélé avec l'état 12s en champ nul. La limite de l'ionisation par champ est indiquée par le trait continu épais, notre calcul des états Stark s'arrête à cette limite.

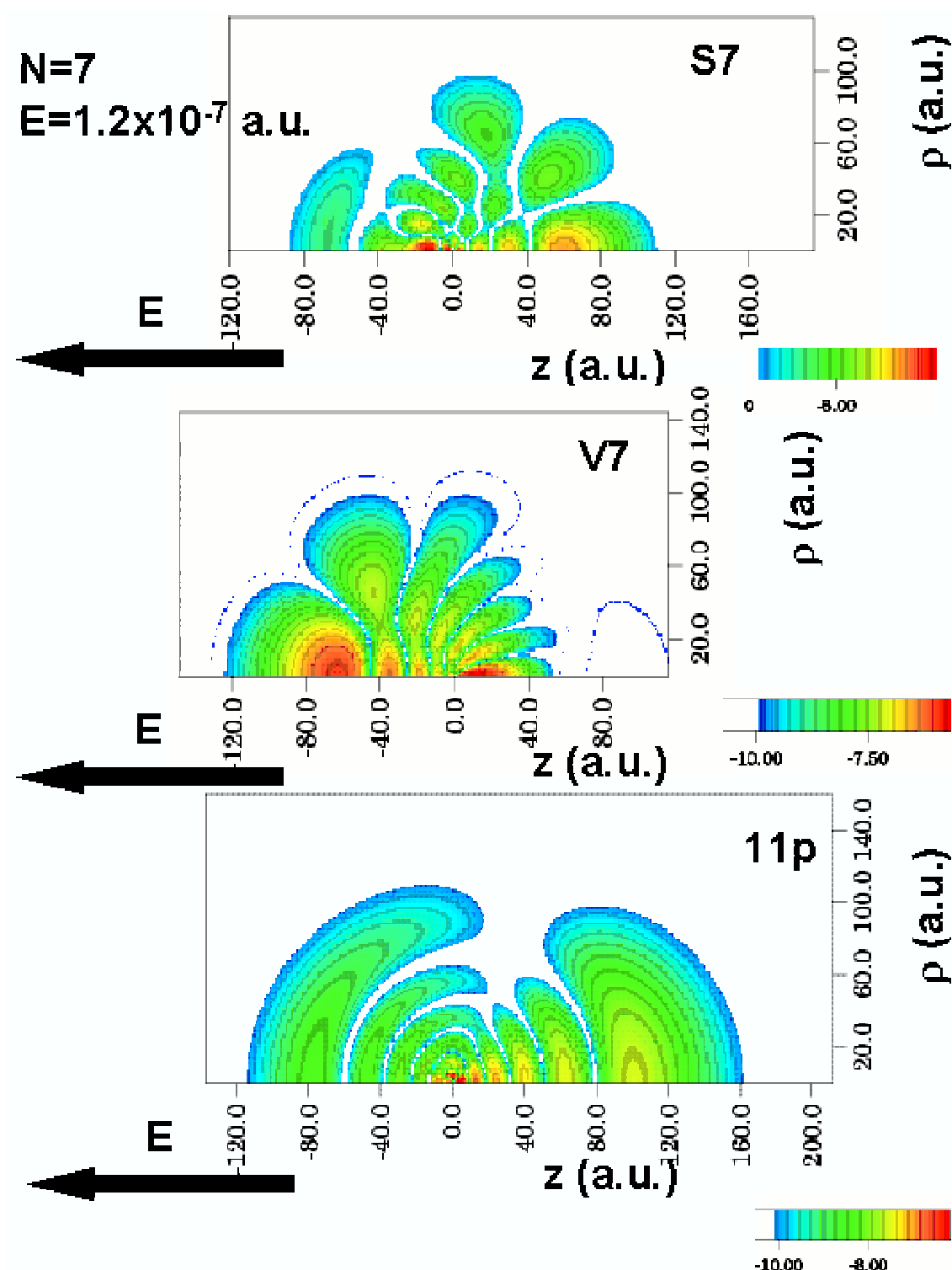


FIG. 4.12 – Le logarithme du module des fonctions d’onde des états Stark du multiplet $n = 7$: S7, V7 et 11p. Les fonctions d’onde sont présentées en fonction des coordonnées cylindriques ρ et z , parallèle et perpendiculaire à la surface. L’origine des coordonnées est située au centre de Xe et le métal est situé du côté $z > 0$.

entre les états V15 et 19p est donnée par :

$$P_{non-ad} = \exp \left(\frac{-\pi \Delta \varepsilon^2}{2 \frac{dE}{dt} \left| \frac{d\varepsilon_{V15}}{dE} \right|_{E_0} - \frac{d\varepsilon_{19p}}{dE} \right|_{E_0}} \right) \approx \exp(-3 \times 10^2) \approx 10^{-100} \quad (4.25)$$

Ici, ε_{V15} et ε_{19p} sont les énergies des états V15 et 19p, $\Delta \varepsilon = |\varepsilon_{V15} - \varepsilon_{19p}|_{E_0}$ et $E_0 = 3.6 \times 10^{-7} \text{ u.a.}$ est la position du croisement évité (figure 4.1).

Le résultat $P_{non-ad} \approx 10^{-100}$ montre que pendant la préparation de l'état Stark initial, ce croisement évité entre les états V15 et 19p est traversé adiabatiquement. On supposera de même que le croisement évité entre les états V7 et 11p est traversé adiabatiquement lors de leur préparation. Cela veut dire que, en fonction du champ appliqué, l'état initial V7 a soit le caractère "vide", soit le caractère "surface" : pour un champ plus petit que $1.7 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, l'état V7 a le caractère "vide", autour de $1.7 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, il n'a pas de caractère bien prononcé, et pour un champ plus grand que $1.7 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, il a le caractère "surface".

4.3.2 État "surface"

La figure 4.13 présente le flux électronique dans le métal, défini par la formule (4.24), pour la collision $\text{Xe}^*(S7)\text{-surface}$. Les résultats du calcul PPO sont présentés en fonction de la distance atome-surface, pour les valeurs de la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (tirets) et $v = 0.005 \text{ u.a.}$ (ligne continue), et les valeurs du champ appliqué de $E = 1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ et $E = 1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ On voit que, pour les quatre cas présentés sur la figure 4.13, la distance d'ionisation est bien définie : la densité électronique part dans le métal dans un intervalle relativement étroit de temps (ou de distance atome-surface), l'intégrale du flux sur cet intervalle vaut 1 : la population de l'état part complètement dans le métal. On peut définir la distance d'ionisation, par exemple, comme la position du pic de flux électronique dans le métal.

On voit sur la figure 4.13 que la distance d'ionisation de l'état S7 augmente quand la vitesse diminue : cela peut être compris dans le cadre d'une approche d'équation d'état (la formule (4.31)). Dans cette approche, le taux d'ionisation est égal à la largeur statique $\Gamma(Z)$ à chaque instant. A petite vitesse, l'atome a suffisamment de temps pour s'ioniser loin de la surface, dans la zone où les largeurs sont petites. A des vitesses plus grandes, l'ionisation se produit plus près de la surface.

La distance d'ionisation ne dépend que faiblement de la valeur du champ, comme dans le cas de l'interaction de H avec le métal (figure 4.5). Pour la vitesse de $v = 0.01 \text{ u.a.}$, la

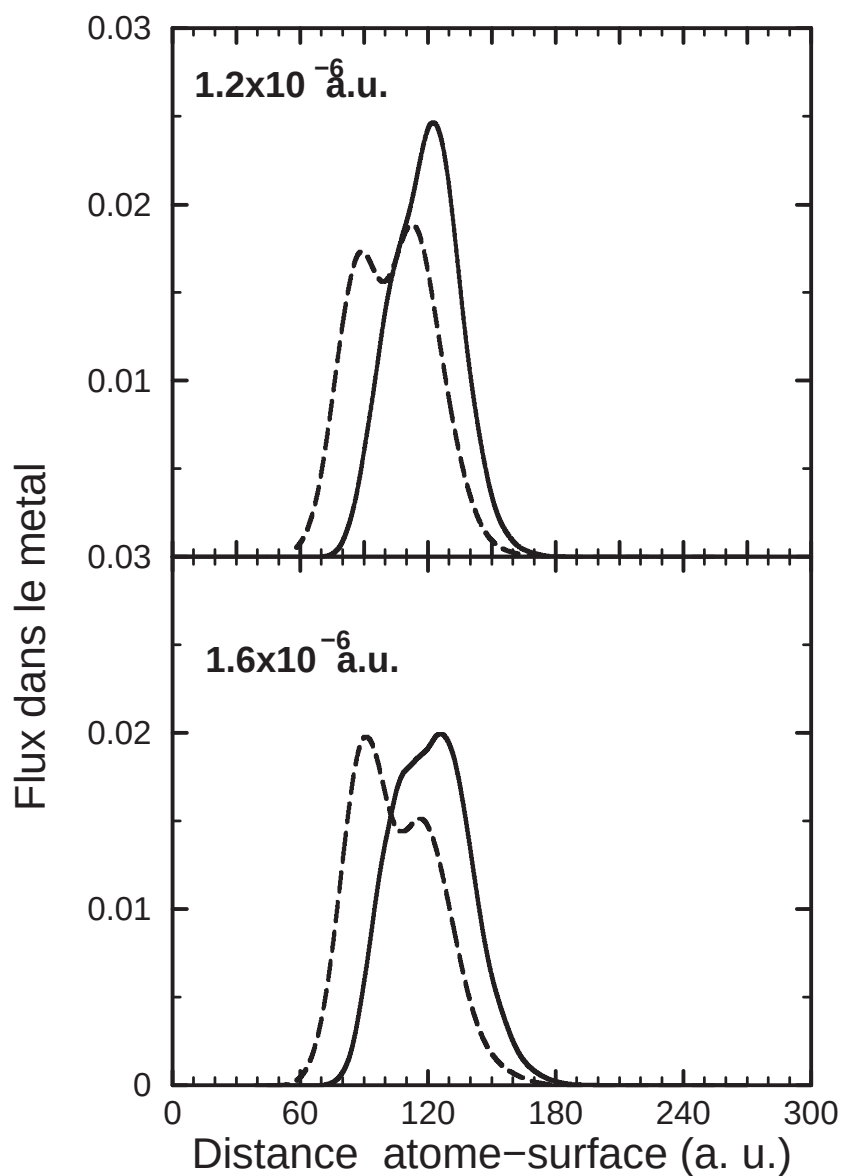


FIG. 4.13 – Flux électronique dans le métal, en fonction de la distance projectile-surface Z , pour l'état initial S7, les valeurs de la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (tirets) et $v = 0.005 \text{ u.a.}$ (ligne continue), et les valeurs du champ appliqué de $E = 1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ et $E = 1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$

distance d'ionisation est égale à $100 \pm 10 \text{ u.a.}$. On voit deux pics dans le flux : cette structure est probablement due à un mélange induit par la surface entre les différents états Stark. On suppose que c'est un mélange avec l'état $9d$, qui se trouve près de l'état $S7$ sur le diagramme Stark, pour les petites valeurs du champ. L'état $9d$ est plus polarisé vers la surface que l'état $S7$ dans le domaine de champ considéré. Le mélange entre deux états polarisés vers la surface n'influence pas beaucoup la distance d'ionisation : l'incertitude introduite dans la distance d'ionisation par ce mélange est de l'ordre de 10%. Pour la vitesse $v = 0.005 \text{ u.a.}$, la distance d'ionisation est égale à $\sim 120 \pm 10 \text{ u.a.}$. Le flux ne présente pratiquement qu'un seul pic, la structure de deux pics commence à disparaître. On voit que, le pic correspondant à l'ionisation loin de la surface domine. On peut s'attendre à ce que, pour des vitesses encore plus petites que $v = 0.005 \text{ u.a.}$, c'est ce seul pic qui restera : le comportement du système va être complètement adiabatique, et on peut considérer le processus d'ionisation du Xe (avec l'état initial $S7$) en face du métal comme l'interaction d'un état atomique unique avec le continu.

Comme on vient de le voir, le comportement du système dans le cas de l'état initial $S7$, pour des petites vitesses, correspond pratiquement au comportement auquel on peut s'attendre pour le transfert de charge entre un état atomique et une surface métallique. Les caractéristiques principales de ce comportement sont les suivantes :

- La dynamique de collision peut être décrite avec l'équation d'état (4.31).
- l'intervalle de temps (ou l'intervalle de distance atome-surface Z) pendant lequel l'électron part dans le métal est relativement étroit, et la distance d'ionisation est bien définie.
- La distance d'ionisation augmente quand la vitesse de collision diminue. La distance d'ionisation ne dépend que faiblement de la valeur du champ appliqué.

4.3.3 États "vide" et "11p"

La figure 4.14 montre le flux électronique dans le métal pour les collisions $\text{Xe}^*(V7)\text{--surface}$ et $\text{Xe}^*(11p)\text{--surface}$. Les résultats sont présentés en fonction de la distance projectile-surface Z , pour les vitesses de projectile $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (tirets) et $v = 0.005 \text{ u.a.}$ (ligne continue), et pour un champ de $1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$. Cette valeur du champ correspond, comme on peut le voir sur le diagramme Stark, au cas où le système est loin du croisement évité, et les états $V7$ et $11p$ sont, énergétiquement, loin l'un de l'autre. L'état $V7$ a le caractère "vide", et l'état $11p$ a le caractère "surface" (figure 4.11).

Sur la figure 4.14 on voit que le comportement des états $V7$ et $11p$ est semblable à celui de l'état $S7$: le flux présente pratiquement un seul pic, la distance d'ionisation des états $V7$ et $11p$

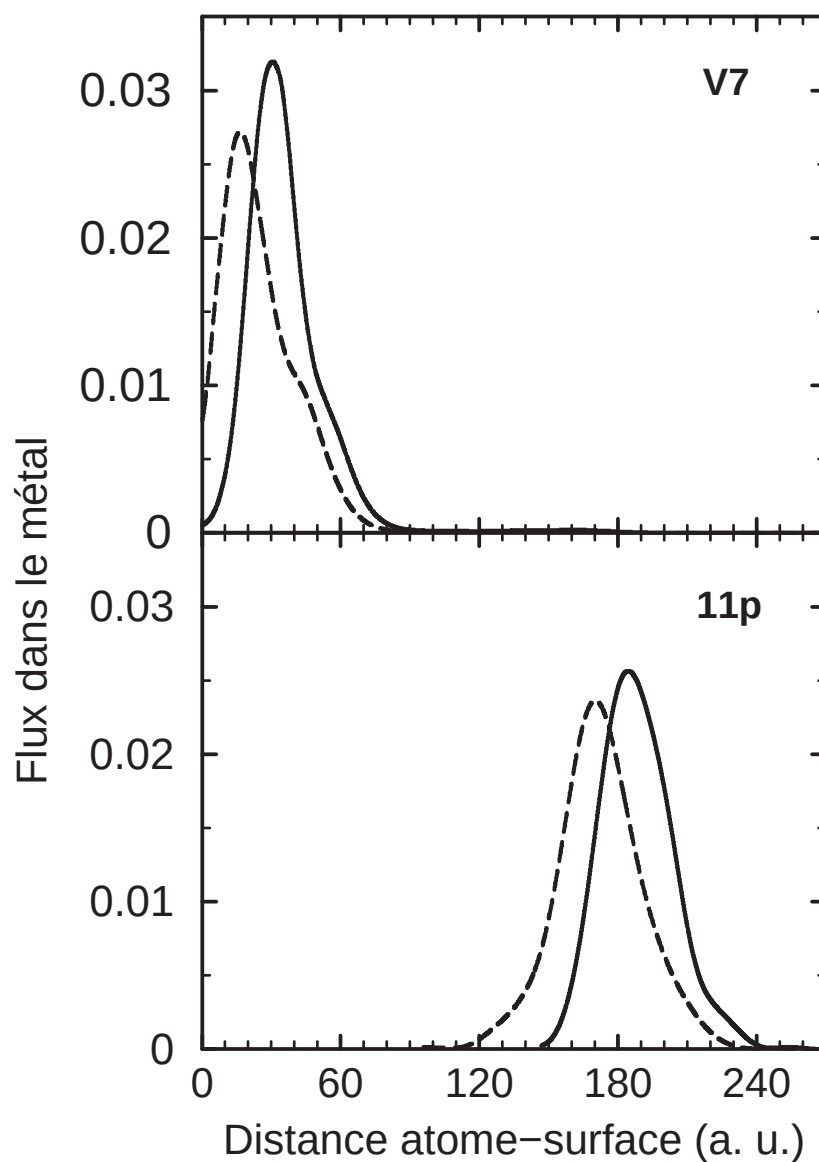


FIG. 4.14 – Flux électronique dans le métal, en fonction de la distance projectile-surface Z , pour les états initiaux V7 et 11p, pour des vitesses $v = 0.01$ u.a. (tirets) et $v = 0.005$ u.a. (ligne continue), et un champ appliqué de $E = 1.2 \times 10^{-5}$ u.a.

est bien définie pour cette valeur du champ. Dans les deux cas la distance d'ionisation augmente quand la vitesse diminue.

Le comportement du système ressemble à celui de l'atome d'hydrogène (figures 4.4, 4.5, résultats de Hanssen et al, 1999), et au comportement du Xe en l'absence d'un champ appliqué (résultats de Braun et Nordlander, 2000) : on voit le lien direct entre le caractère des états initiaux et la distance d'ionisation. La distance d'ionisation de l'état V7 ($\sim 35 \text{ u.a.}$) polarisé vers le vide est notablement plus petite que la distance d'ionisation de l'état S7 ($\sim 120 \text{ u.a.}$) polarisé vers la surface. L'état 11p est encore plus polarisé vers la surface que l'état S7, et s'ionise avant tous ($\sim 185 \text{ u.a.}$).

Maintenant, considérons la figure 4.15, qui présente le flux dans le métal en fonction de la distance projectile-surface Z pour les états 11p et V7, pour les deux vitesses de 0.01 u.a. et 0.005 u.a. et pour un champ de $1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ Ce champ place l'état initial du système au voisinage du croisement évité entre les états 11p et V7, sur le diagramme Stark. Les états initiaux V7 et 11p gardent encore leur caractère "vide" et "surface", mais ils sont initialement près l'un de l'autre en énergie.

La situation est très différente de celle observée pour un petit champ. Maintenant, le flux pour les états 11p et V7 présente deux pics, et la distance d'ionisation n'est plus définie : les deux pics sont séparés par une grande distance, on ne peut plus définir l'intervalle dans lequel l'électron passe dans le métal, car il y en a deux. Pour l'état V7, on voit que, en plus du grand pic à une petite distance atome-surface (très proche de la distance d'ionisation de l'état V7 pour un petit champ $1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$), il est apparu un petit pic à grande distance (correspondant à la distance d'ionisation de l'état 11p pour un petit champ). Le grand pic à courtes distances projectile-surface décroît, et le petit pic croît quand la vitesse diminue. On observe la même situation pour l'état 11p : le grand pic loin de la surface correspond à la distance d'ionisation de l'état 11p pour un petit champ, il décroît quand la vitesse diminue. Le petit pic correspond à la distance d'ionisation de l'état V7 pour un petit champ : il croît quand la vitesse diminue. Ce comportement montre clairement l'existence de transitions entre les états 11p et V7, induits par la surface.

Considérons le début de la collision : l'atome Xe^* est loin de la surface, les états 11p et V7 sont essentiellement les états Stark initiaux. On voit sur le diagramme Stark (figure 4.11), que pour un champ $1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, ces états se trouvent près l'un de l'autre. Il est donc facile pour la surface de les mélanger au cours d'une collision. Les positions des niveaux V7 et 11p changent en fonction de la distance projectile-surface, pour un champ donné : la figure 4.16 montre les

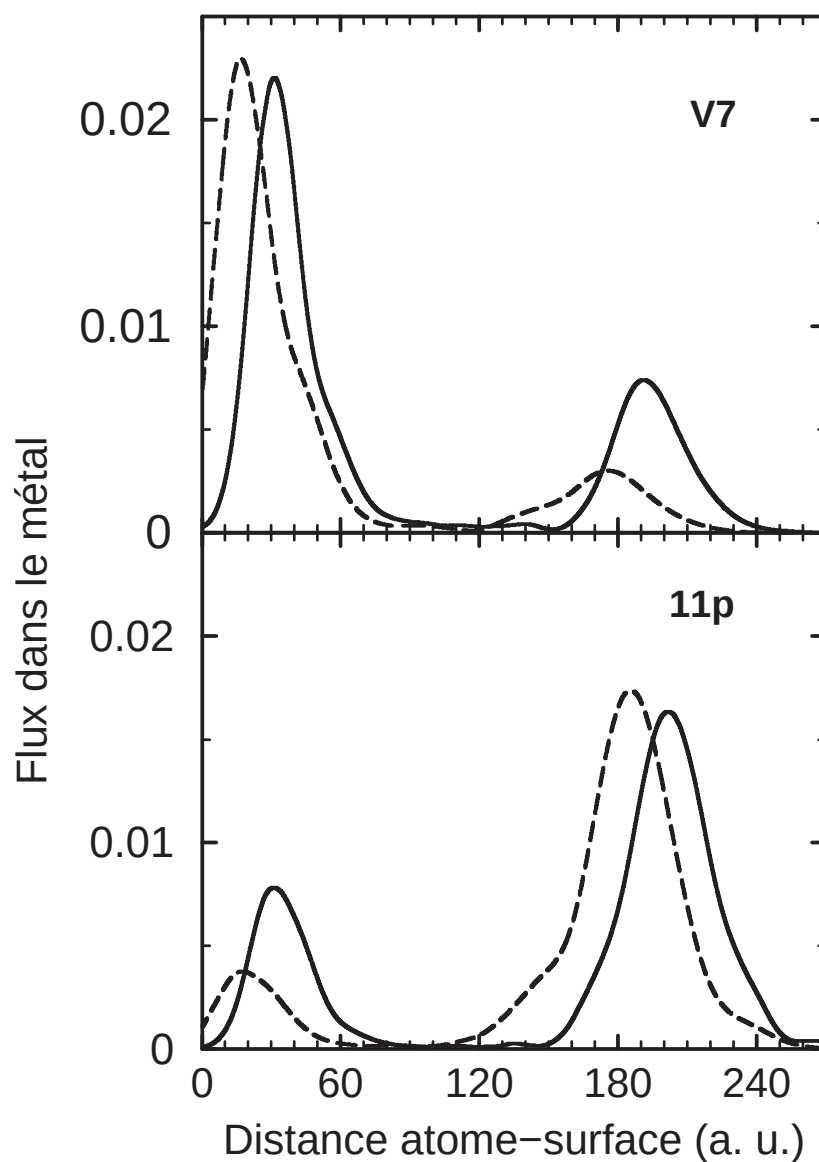


FIG. 4.15 – Flux électronique dans le métal, en fonction de la distance projectile-surface Z , pour les états initiaux V7 et 11p, pour des vitesses $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (tirets) et $v = 0.005 \text{ u.a.}$ (ligne continue), et un champ appliqué de $E = 1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$

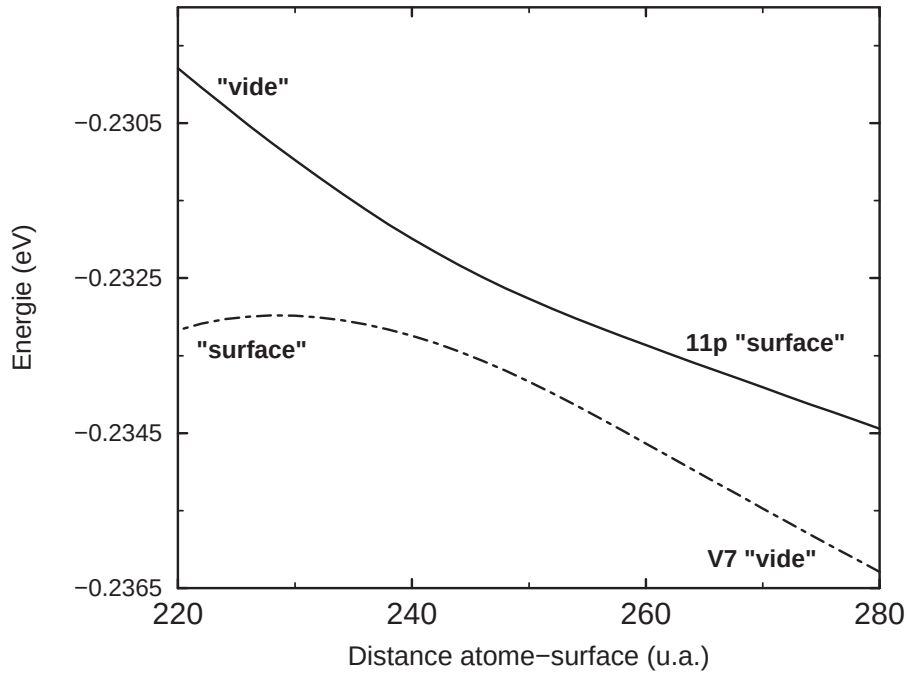


FIG. 4.16 – Position énergétique des niveaux V7 (points et tirets) et 11p (ligne continue) en fonction de la distance atome-surface, pour un champ extérieur $E = 1.6 \times 10^{-5} u.a.$

positions énergétiques des niveaux V7 (tirets) et 11p (ligne continue) en fonction de la distance atome-surface, pour un champ $1.6 \times 10^{-5} u.a.$ Comme dans le cas des niveaux de H montrés plus haut, les niveaux ont été déplacés d'une valeur égale à l'énergie potentielle de l'électron due à la présence d'un champ, si l'électron est placé au centre de l'atome : $\varepsilon \rightarrow \varepsilon - ZE$. On voit sur la figure 4.16 que, pour un champ $1.6 \times 10^{-5} u.a.$, il existe un croisement évité entre les états 11p et V7. Donc, il est possible que le mouvement de l'atome induise des transitions non-adiabatiques entre ces états.

Le niveau qui se trouve le plus haut en énergie sur la figure 4.16 est le niveau 11p. Pour les grandes distances projectile-surface, quand les états hybrides sont essentiellement des états Stark, le niveau 11p a un caractère "surface" très prononcé. Le niveau qui se trouve le plus bas en énergie est le niveau V7. Pour les grandes distances projectile-surface le niveau V7 a un caractère "vide" bien prononcé. Quand la distance projectile-surface diminue, l'énergie des deux niveaux monte à cause de l'interaction avec la charge image. En plus, aux distances montrées sur la figure 4.16, l'hybridation des niveaux induite par la surface commence à jouer un rôle important : le changement des positions énergétiques des niveaux en fonction de la distance projectile-surface devient plus complexe que le simple déplacement à cause de l'interaction

avec des charges images. L'influence de la surface conduit à un croisement évité entre les états V7 et 11p, qui se produit à la distance atome-surface de $Z_0 \approx 250 \text{ u.a.}$

Notez que le croisement évité montré sur la figure 4.16 se produit avant que les états 11p, V7 et S7 ne commencent à s'ioniser : l'état 11p, qui s'ionise avant les autres, a une distance d'ionisation (pour un champ où cette distance peut être définie) de $\sim 200 \text{ u.a.}$ Donc, la manière dont le système traverse ce croisement évité peut influencer la distance d'ionisation de ces états : ce ne serait pas le cas si le croisement évité se produisait après que l'électron soit parti dans le métal.

Pour avoir une idée du comportement du système dans ce croisement évité, on peut utiliser le modèle de Landau-Zener. On utilise ce modèle uniquement pour faciliter l'interprétation des résultats exacts du calcul PPO. On doit noter que les niveaux considérés sont des niveaux quasi-stationnaires (résonances), qui interagissent entre eux non seulement via un couplage direct, mais aussi via le continu (couplage indirect), alors que le modèle Landau-Zener considère des niveaux stationnaires.

En utilisant le modèle de Landau-Zener pour ce croisement évité, on trouve que :

$$P_{non-ad} = \exp \left(\frac{-\pi \Delta \epsilon^2}{2v \left| \frac{d\epsilon_{V7}}{dZ} \Big|_{Z_0} - \frac{d\epsilon_{11p}}{dZ} \Big|_{Z_0} \right|} \right) = e^{\frac{-2 \times 10^{-3}}{v}} \quad (4.26)$$

Ici, v est la vitesse de collision. $\Delta \epsilon = |\epsilon_{V7} - \epsilon_{11p}|$ est la distance entre les deux niveaux énergétiques ϵ_{V7} et ϵ_{11p} au point du croisement $Z = 250 \text{ u.a.}$ Z_{cr} est la distance où les niveaux se rapprochent le plus.

Pour les vitesses $v = 0.01 \text{ u.a.}$ et $v = 0.005 \text{ u.a.}$, les probabilités de transition non-adiabatique sont égales à 0.82 et 0.67, respectivement. Ce résultat permet de bien comprendre la figure 4.15 : le système a un comportement non-adiabatique dans le croisement évité entre les états 11p et V7, la population se scinde en deux parties qui suivent les états 11p et V7. Considérons, par exemple, la situation dans laquelle l'état initial est l'état V7 : loin de la surface, seulement l'état V7 avec le caractère "vide" est peuplé. Dans le croisement évité, les états V7 et 11p échangent leur caractère : l'état V7 devient "surface" et 11p - "vide". Le résultat $P_{non-ad} = 0.82$ et $P_{non-ad} = 0.67$ nous dit que, après le croisement évité, les deux états vont être peuplés significativement. Donc une (grande) partie de la population va s'ioniser près de la surface, et une autre (petite) partie de population va s'ioniser loin de la surface. C'est exactement la situation qu'on voit sur la partie de la figure 4.15, qui correspond à l'état initial V7 : un petit pic loin de la surface et un grand pic près de la surface. Il faut noter que la valeur relative de deux pics visibles

sur la figure 4.15 correspond assez bien aux prédictions du modèle Landau-Zener : cela montre que, dans ce cas, le modèle Landau-Zener présente une bonne estimation du comportement dynamique du système dans le croisement évité.

Quand la vitesse diminue, la probabilité P_{non-ad} diminue, et donc la probabilité de comportement adiabatique dans le croisement augmente : ce qui explique la croissance des petits pics de la figure 4.15, quand la vitesse décroît. Aux très petites vitesses, le comportement du système va devenir complètement adiabatique : les caractères des états 11p et V7, et donc les distances d'ionisation vont être intervertis.

Le comportement du système pour les différentes valeurs du champ est différent : pour un champ de $1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, le comportement du système ne dépend pas de la vitesse, les distances d'ionisation des états V7 et 11p sont bien définies. Par contre, pour un champ de $1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, la distance d'ionisation des états 11p et V7 (pour les vitesses considérées) n'est pas définie. Dans ce cas, le mélange des états induit par la surface joue un grand rôle : le résultat dépend du comportement dynamique du système dans le croisement évité, induit par la surface. La différence entre ces deux valeurs du champ est liée à la position relative des états initiaux sur le diagramme Stark : dans le premier cas, les états V7 et 11p sont initialement loin l'un de l'autre, il est difficile pour la surface de les mélanger. Dans le second cas, les états sont initialement près l'un de l'autre : il est facile pour la surface de les mélanger et d'induire un croisement évité entre eux.

Pour illustrer la dépendance de la position du croisement évité avec le champ, on a calculé les positions des niveaux V7 et 11p en fonction de Z pour deux valeurs du champ : $1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ et $1.65 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$. Ces résultats sont montrés sur la figure 4.17. On voit que, pour un champ de $1.65 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, pour lequel les états sont initialement plus près l'un de l'autre que dans le cas de $E = 1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$, le croisement évité est plus loin de la surface. Donc, si on diminue le champ, on déplace le croisement évité vers la surface. Comme on l'a déjà mentionné, notre méthode de calcul des positions des états du système ne décrit pas proprement les états quasistationnaires, et ne convient donc pas pour calculer les énergies des états pour de petites distances entre l'atome et la surface. Pour cette raison on ne peut pas calculer par cette méthode la position du croisement évité pour un champ de $1.2 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ Dans ce cas, soit ce croisement évité n'existe pas, soit il est très près de la surface, mais, en tout cas, on ne voit pas son effet sur l'ionisation des états V7 et 11p (voir la figure 4.14).

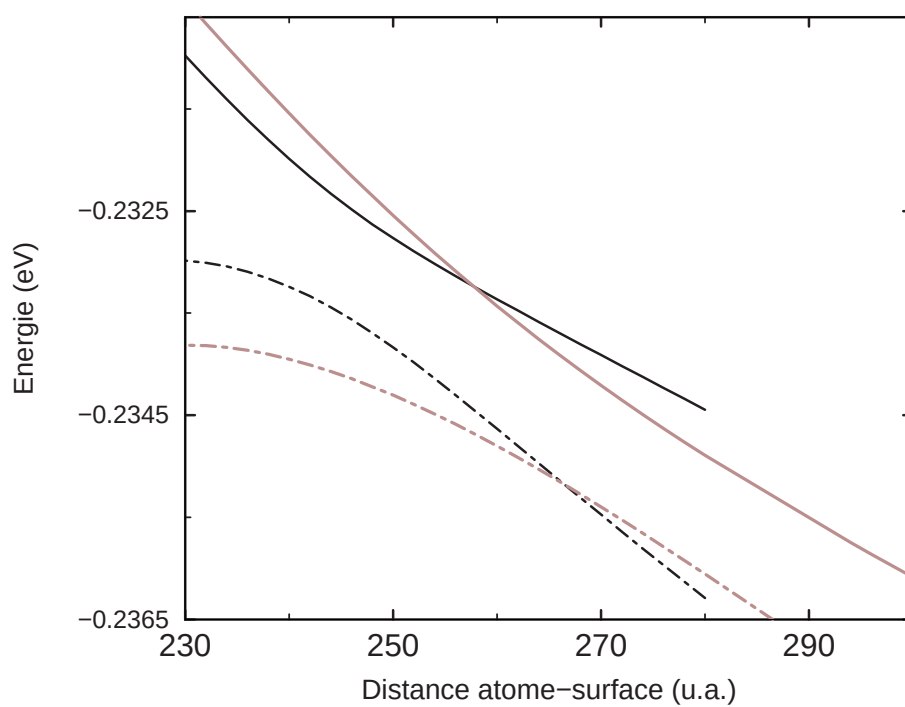


FIG. 4.17 – Position énergétique des niveaux V7 (points et tirets) et 11p (ligne continue) en fonction de la distance atome-surface, pour des champs $E = 1.6 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ (noir) et $E = 1.65 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ (gris)

4.3.4 Seuil en champ de détection des ions

Dans la section précédente, on a utilisé la position du pic de flux dans le métal comme la distance d'ionisation. Mais, comme on l'a déjà expliqué, dans la procédure expérimentale de Hill et al, 2000, la distance d'ionisation est définie à partir du seuil en champ de détection des ions. Dans cette méthode, on augmente progressivement la valeur du champ appliqué, et, pour chaque valeur du champ, on mesure le nombre d'ions formés. La connection entre le seuil en champ et la distance d'ionisation est donnée par la formule (4.11).

Pour reproduire cette méthode expérimentale, on définit le flux des ions "détecté" F_E :

$$F_E = \int_{-\infty}^{Z_{min}} F(Z) dZ \quad (4.27)$$

La distance Z_{min} dépend du champ appliqué E via :

$$E = \frac{1}{4Z_{min}^2} \quad (4.28)$$

Le flux des ions "détecté" F_E correspond à la probabilité d'ionisation avant la distance Z_{min} . La formule (4.27) ne prend pas en compte l'énergie cinétique du mouvement de l'atome, contrairement à la formule (4.11). On fait cette simplification, car : i) dans le cas expérimental, le terme d'énergie cinétique est nettement plus petit que le terme d'interaction avec la charge image. ii) cette approximation nous permet d'extrapoler nos résultats obtenus pour $v = 0.002 \text{ u.a} \div 0.01 \text{ u.a.}$ aux cas des vitesses expérimentales.

La figure 4.18 montre le flux des ions "détecté" F_E en fonction du champ appliqué, pour les niveaux S7, V7, 11p et le niveau V'7 - un des niveaux "du milieu" du multiplet $n = 7$ (voir la figure 4.11). La position du croisement évité entre les états V7 et 11p sur le diagramme Stark est montrée par une flèche. La vitesse est $v = 0.01 \text{ u.a.}$

Comme première remarque, on voit sur la figure 4.18 que le seuil en champ de détection des ions est approximativement le même pour les états V7 et S7, ce qui correspond aux résultats expérimentaux de Zhou et al, 2002 où le seuil en champ a été trouvé très semblable pour les états "vide" et "surface".

Considérons d'abord l'état "surface" S7 : on a vu que cet état a une distance d'ionisation bien définie, qui ne change pas beaucoup quand on change le champ appliqué. La croissance du signal "détecté" en fonction du champ appliqué sur la figure 4.18 est due seulement au changement de Z_{min} : en augmentant le champ appliqué, on diminue Z_{min} (formule (4.28)) : donc, on intègre une partie plus importante du pic d'ionisation montré sur la figure 4.13. L'étalement du pic sur la figure 4.13 correspond à la montée relativement lente de F_E au dessus du seuil.

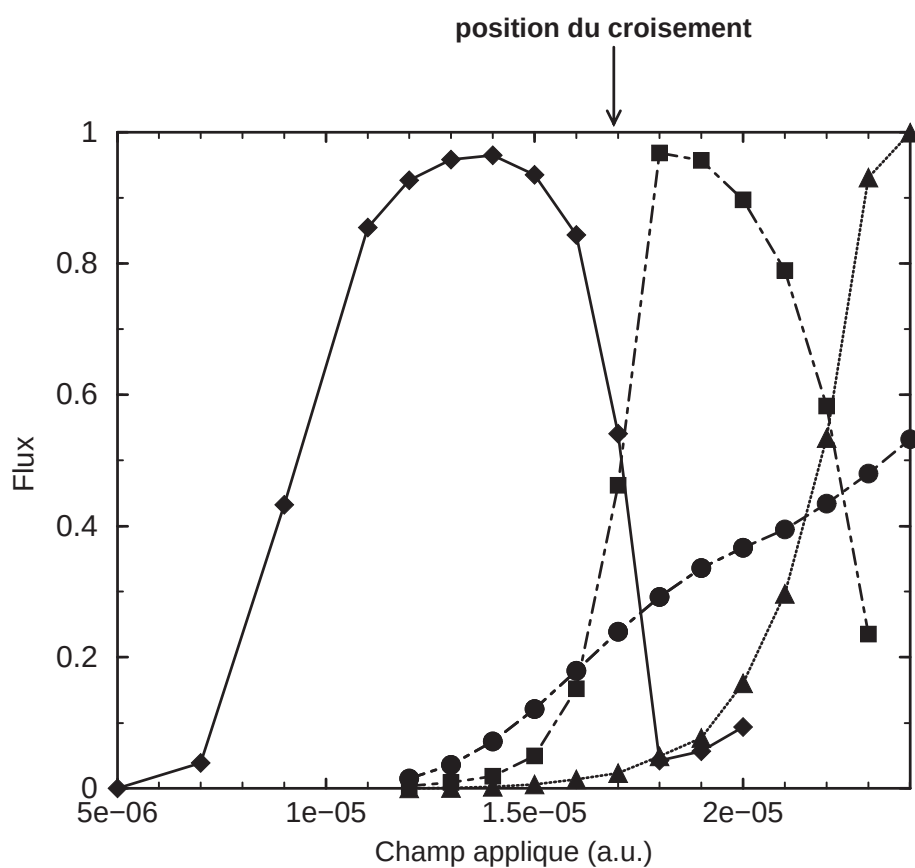


FIG. 4.18 – Le flux des ions "détecté" F_E en fonction du champ appliqué, pour les niveaux S7 (cercles), V7 (carrés), 11p (losanges) et le niveau V'7 (triangles). La position du croisement évité entre V7 et 11p sur le diagramme Stark est indiquée par une flèche. $v = 0.01 \text{ u.a.}$

Maintenant, considérons les états V7 et 11p : on a vu que, pour ces états, la situation est la même que pour l'état S7, mais seulement pour les petites valeurs du champ, pour lesquelles les distances d'ionisation (petite pour l'état V7, et grande pour l'état 11p) sont bien définies. On voit sur la figure 4.18 que le signal correspondant à l'état 11p est beaucoup plus grand que le signal pour V7 et S7 pour les petites valeurs du champ. Le seuil de la détection en champ de l'état 11p se trouve bien avant les seuils des états V7 et S7. On voit aussi que, pour les petites valeurs du champ (valeurs du champ bien plus petites que le champ de seuil), le signal correspondant à l'état V7 est plus petit que celui de S7 et 11p. Donc, encore une fois, on voit (pour les petites valeurs du champ) une corrélation entre les caractères des états initiaux et leur ionisation.

Pour des valeurs de champ autour de la position du croisement évité dans le diagramme Stark, la situation change considérablement. Le signal correspondant à l'état V7 commence à croître rapidement quand la valeur du champ approche la position du croisement évité. Pour des valeurs du champ au delà de la position du croisement évité, les courbes 11p et V7 sont interverties. Pour ces valeurs du champ, les caractères des états V7 et 11p dans le diagramme Stark sont intervertis : l'état V7 a le caractère "surface", et l'état 11p a le caractère "vide".

Plusieurs facteurs sont responsables en même temps de la croissance rapide du signal V7 :

- Le premier facteur est le même que dans les cas de S7 : quand E augmente, Z_{min} diminue, et donc l'intervalle d'intégration (4.27) augmente, ce qui mène à une croissance de l'intégrale F_E de (4.27).

- La deuxième raison est liée au caractère des états initiaux : après le croisement évité, les caractères des états V7 et 11p sont intervertis, et donc l'état V7 s'ionise loin, et 11p – près de la surface. Cette deuxième raison explique l'interversion des courbes 11p et V7 après le croisement évité.

- La troisième raison est celle illustrée par les Figures 4.15 et 4.16 : quand le champ appliqué augmente, les niveaux 11p et V7 se rapprochent, et un croisement évité apparaît loin de la surface. Une partie de la population suit le chemin adiabatique dans le croisement évité, change de caractère et s'ionise loin de la surface. Ce facteur commence à être important quand la vitesse de collision devient suffisamment petite, pour que la probabilité P_{non-ad} de la formule (4.26) soit beaucoup plus petite que 1. Ce facteur joue un rôle pour les valeurs du champ dans le voisinage inférieur du croisement évité du diagramme Stark. Cet effet peut déplacer le seuil observé à des valeurs de champ plus petites. Notez sur la figure 4.18 que la croissance du signal d'ions dans le cas de l'état V7 commence avant la position du croisement évité entre les états

V7 et 11p sur le diagramme Stark.

Considérons maintenant le comportement de l'état V'7. Pour les valeurs du champ avant le recouvrement des multiplets sur le diagramme Stark, cet état a le caractère "vide", mais moins marqué que l'état V7. Donc, si la distance d'ionisation et le seuil de détection en champ dépendait seulement du caractère de l'état initial (comme c'est le cas pour de petits champs), l'état V'7 devrait s'ioniser plus loin de la surface que l'état V7, mais plus près que les états 11p et S7. Sur le diagramme Stark, on voit que cet état présente un croisement évité avec l'état V7, pour une valeur du champ appliqué autour de $2.25 \times 10^{-5} \text{ u.a.}$ Juste avant ce croisement, l'état V7 a un caractère "surface", qui a été transféré d'un état à l'autre dans le croisement entre les états V7 et 11p. Donc le croisement entre les états V7 et V'7 est un croisement entre un état "vide" et un état "surface". Sur le diagramme Stark de l'hydrogène, tous les croisements sont des croisements entre des états "vide" et "surface". Dans le cas du Xe, c'est vrai pour une grande majorité des croisements. Mais il existe aussi des croisements entre les états corrélés avec les orbitales s ($l = 0$) de Xe, et les autres états Stark qui ne présentent pas de caractère marqué "croisement entre états "vide" et "surface". Ces croisements ne jouent pas de rôle dans le problème considéré et on ne les discutera pas. Dans le croisement entre les états V7 et V'7 le caractère "surface" est transféré de l'état V7 à l'état V'7.

On voit sur la figure 4.18 que l'effet du croisement évité entre les états V7 et V'7 sur le comportement du système est semblable à celui du croisement entre les états 11p et V7 : la courbe de V'7 commence à monter au voisinage du croisement évité entre les états V7 et V'7 dans le diagramme Stark, la courbe V7 diminue dans la région du croisement et les courbes V7 et V'7 sont interverties après le croisement. On voit que le seuil de la détection en champ de l'état V'7 est plus haut que ceux des états V7 et S7. Cela illustre de nouveau que la position du seuil en champ de détection des ions des états "vide" dépend de la position du premier croisement avec un état "surface".

Sur la figure 4.18, le seuil en champ de détection des ions des états S7 et V7 se trouve approximativement au même endroit, mais les facteurs qui mènent à ce seuil sont différents dans les deux cas : pour l'état S7, c'est simplement la relation entre Z_{min} et le champ appliqué E (la formule (4.28)), et dans le cas de l'état V7, c'est l'influence de trois facteurs : la dépendance de $Z_{min}(E)$, le comportement dynamique du mélange des états V7 et 11p induit par la surface, et le changement de caractère de l'état initial de "vide" à "surface". L'importance relative de ces facteurs dépend de la valeur du champ appliqué.

L'importance du comportement dynamique dans le croisement évité entre les états 11p et V7

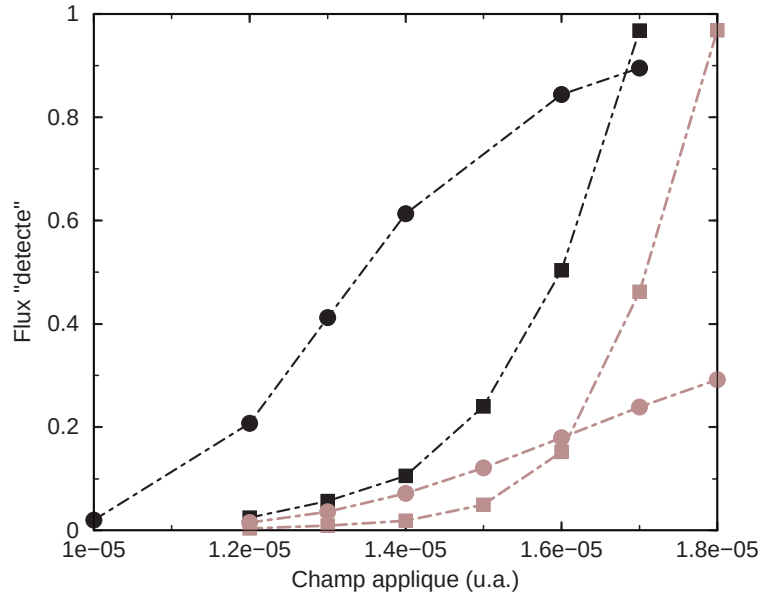


FIG. 4.19 – le flux des ions "détecté" F_E en fonction du champ appliqué, pour les niveaux S7 (cercles) et V7 (carrés), pour $v = 0.002 \text{ u.a.}$ (noir) et $v = 0.01 \text{ u.a.}$ (gris).

augmente quand la vitesse diminue. On peut le voir sur la figure 4.19, sur laquelle est représenté le flux des ions "détecté" F_E des états V7 et S7, pour deux valeurs de la vitesse : $v = 0.01 \text{ u.a.}$ et $v = 0.002 \text{ u.a.}$ Quand la vitesse diminue, la distance d'ionisation de l'état S7 augmente, les valeurs de F_E qui correspondent à la vitesse $v = 0.002 \text{ u.a.}$, pour l'état S7, sont plus grandes que pour la vitesse $v = 0.01 \text{ u.a.}$

Dans le cas de V7 aussi, les valeurs du flux "détecté" correspondant à la petite vitesse sont plus grandes, mais, dans ce cas, l'origine en est complètement différente. La différence entre les courbes de V7 pour les deux valeurs de vitesses est entièrement due au changement de caractère de l'état au cours de la collision : pour $v = 0.002 \text{ u.a.}$, la probabilité Landau-Zener de transition non-adiabatique P_{non-ad} est égale à 0.37, donc plus que la moitié de la population suit le chemin adiabatique, et change de caractère. On peut s'attendre à ce que le rôle du facteur "dynamique" augmente encore pour des vitesses encore plus petites.

Il faut noter que le seuil en champ de détection des ions pour l'état S7 se déplace vers des valeurs de champ plus petites, quand la vitesse diminue, tandis que le seuil en champ de l'état V7 ne bouge presque pas. Ceci montre de nouveau que le seuil de détection en champ de l'état "vide" est lié à la position du croisement évité sur le diagramme Stark, et que la "nature" des seuils des états V7 et S7 est différente.

4.3.5 Résumé des résultats pour $n = 7$

On vient de considérer l'ionisation des états de Rydberg $n = 7$ du Xe pendant la collision avec une surface métallique en présence d'un champ électrique appliqué. Avant de poursuivre la discussion, on va faire le résumé de ces résultats :

- On a trouvé que, pour de petites valeurs du champ appliqué, les distances d'ionisation des états "vide" V7 et "surface" S7 sont très différentes, et qu'il existe une corrélation entre le caractère de l'état initial ("vide" ou "surface") et la distance d'ionisation.

- Dans le cas de l'état initial S7 "surface", la distance d'ionisation est bien localisée pour toutes les valeurs du champ considérées, et ne varie pas beaucoup avec le champ. Pour les petites vitesses, le comportement du système ressemble au cas de l'interaction d'un état atomique unique avec un continuum métallique. Effectivement, on peut voir sur le diagramme Stark (figure 4.11) que l'état S7 n'a pas de croisements bien marqués avec des états "vide" pour les valeurs de champ considérées.

- Pour des valeurs du champ au voisinage du croisement évité entre les états V7 et 11p sur le diagramme Stark, la surface induit un fort mélange entre ces états. Le comportement du système dans ce croisement évité dépend de la vitesse de collision.

- On a défini le seuil en champ de détection des ions de façon analogue à la procédure expérimentale de Hill et al, 2000. Le seuil en champ de détection des ions est trouvé au même endroit pour les états S7 et V7, mais pour des raisons différentes. Le seuil de détection en champ de l'état "vide" dépend de la position du croisement évité avec l'état "surface" 11p sur le diagramme Stark. Le seuil en champ de détection des ions pour l'état 11p est inférieur à celui des états S7 et V7.

4.4 Les résultats pour $n=8$

On va commencer la discussion sur les multiplets avec n plus grand que $n = 7$ par la discussion du multiplet $n = 8$. La structure des différents multiplets est très analogue. En particulier, sur le diagramme Stark (figure 4.11), l'état "vide" V8 croise l'état "surface" 12p, pour une valeur du champ appliqué $E = 8.75 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$

La figure 4.20 montre le flux électronique dans le métal $F(Z)$ pour les états V8 (lignes noires) et S8 (lignes grises), pour les valeurs de champ de $E = 5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (tirets) et $E = 7.5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (lignes continues). La vitesse de collision est égale à $v = 0.005 \text{ u.a.}$

Le comportement du système est qualitativement semblable à celui de $n = 7$:

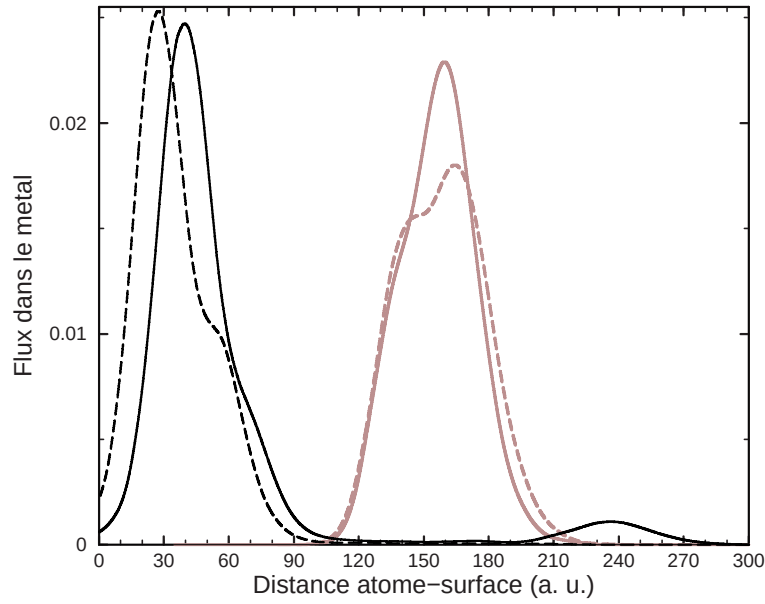


FIG. 4.20 – Le flux électronique dans le métal, pour les états initiaux V8 (lignes noires) et S8 (lignes grises), pour un champ de $E = 5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (tirets) et $E = 7.5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$ (lignes continues). La vitesse est $v = 0.005 \text{ u.a.}$

- pour une petite valeur du champ loin du croisement évité entre V8 et 12p, $E = 5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$, les distances d'ionisation sont très différentes pour les états V8 et S8.

- Pour la valeur du champ appliqué au voisinage du croisement évité (légèrement en dessous), $E = 7.5 \times 10^{-6} \text{ u.a.}$, on voit apparaître, pour l'état V8, un petit pic correspondant à une ionisation se produisant à grande distance, ce qui signifie que, comme dans le cas de $n = 7$, pour des valeurs de champ au voisinage du croisement évité, il existe un mélange des états V8 et 12p induit par la surface. Si on diminue la vitesse, ce pic va devenir de plus en plus important.

On doit noter que, quand on augmente n , la vitesse nécessaire pour observer ce comportement dynamique diminue. On peut le comprendre facilement car, avec n croissant, les croisements évités du diagramme Stark deviennent plus raides. Harmin, 1984 a montré, que dans le cas du diagramme Stark de l'Hydrogène, la distance entre les niveaux dans un croisement évité varie comme $\frac{1}{n^4}$, et la pente change comme n^2 , donc, le paramètre d'adiabaticité (l'exposant de l'exponentielle dans la formule (4.26)) est proportionnel à $\frac{1}{n^{10}}$. Pour le croisement évité induit par la surface, on ne connaît pas la loi d'échelle exacte, mais on peut s'attendre à un changement très rapide avec n dans la même direction que celle observée pour le diagramme Stark. Donc, quand on considère les multiplets avec de grands n , des vitesses de plus en plus

petites sont nécessaires pour trouver le comportement adiabatique.

4.5 Les autres multiplets

On vient de présenter les résultats du calcul explicite avec la méthode PPO pour Xe($n = 7, 8$) en face d'une surface métallique, pour des vitesses $v_{\perp} \simeq 0.002 \div 0.01 \text{ u.a.}$ Maintenant, on va passer à la discussion de la possibilité de généralisation de ces résultats aux cas des multiplets de n plus haut, et des vitesses plus basses, pour pouvoir comparer les résultats de cette généralisation avec l'expérience de Hill et al, 2000, et Zhou et al, 2002.

4.5.1 Seuil de la détection pour l'état "vide", et comparaison avec les résultats expérimentaux

On a vu que, pour $n = 8$, la même structure du diagramme Stark que pour $n = 7$ conduit aux mêmes effets sur le processus d'ionisation. On peut voir sur le diagramme Stark pour $n = 15$ (figure 4.1), que la structure du diagramme Stark ne change pas quand n augmente : l'état "vide" V15 présente un croisement évité avec l'état "surface" 19p ; la valeur du champ pour laquelle l'état S15 présente un croisement évité avec un état "vide" est beaucoup plus grande que pour le croisement entre les états V15 et 19p. Ces propriétés sont les mêmes que pour $n = 7, 8$. Donc, on peut prédire que la structure Stark va amener des résultats, qualitativement semblables aux résultats pour $n = 7, 8$. En particulier, on va trouver un seuil de détection en champ pour les états "vide" Vn au voisinage du premier croisement évité avec l'état "surface" $(n + 4)p$.

La figure 4.21 montre les positions des niveaux V15 et 19p en fonction de la distance atome-surface, pour un champ appliqué $E = 3.4 \times 10^{-7} \text{ u.a.}$ Ce champ appliqué est dans le voisinage inférieur du croisement évité entre les états V15 et 19p sur le diagramme Stark (figure 4.1). Suite à l'interaction avec la surface métallique, les états V15 et 19p s'anti-croisent autour de $Z = 1100 \text{ u.a.}$. Cette distance projectile-surface est assez grande : plus grande que la distance d'ionisation de l'état V15 estimée à partir des données expérimentales ($\sim 1010 \text{ u.a.}$). Donc, on peut s'attendre à ce que ce croisement influence la distance d'ionisation de l'état V15. Le modèle Landau-Zener pour ce croisement donne $P_{non-ad} = \exp\left(-\frac{1.66 \times 10^{-4}}{v}\right)$. Donc pour des vitesses expérimentales de l'ordre de $v \approx 10^{-5} \text{ u.a.}$, le système va passer ce croisement évité adiabatiquement : les états vont changer complètement leur caractère, l'état V15 va devenir "surface", et l'état 19p – "vide", donc l'état V15 va s'ioniser rapidement après avoir passé ce

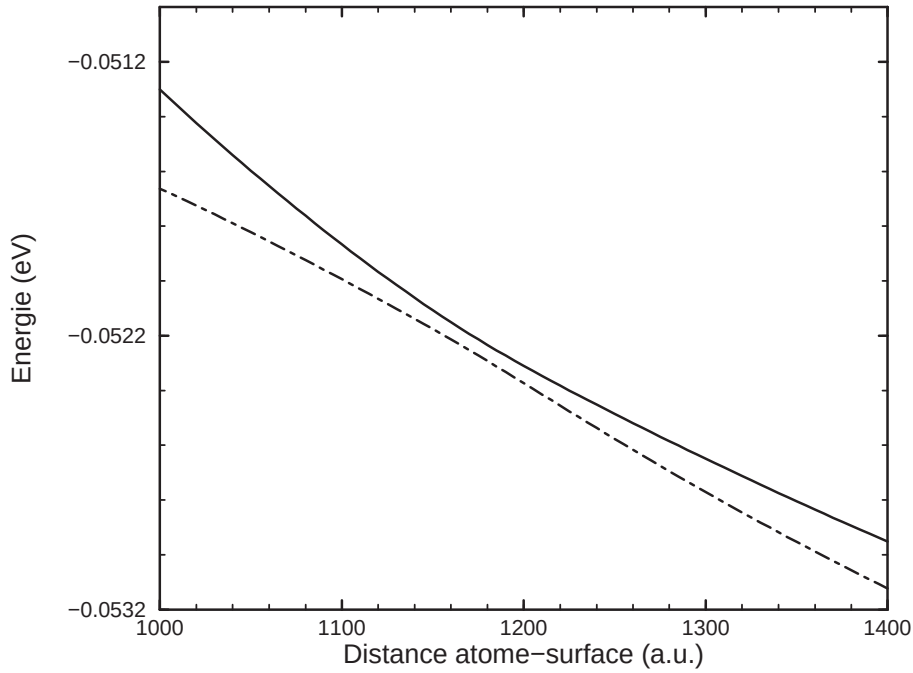


FIG. 4.21 – Energie des niveaux V15 (points et tirets) et 19p (ligne continue) en fonction de la distance atome-surface, pour un champ appliqué $E = 3.4 \times 10^{-7} \text{ u.a.}$

croisement.

Dans le travail de Zhou et al, 2002, le seuil de détection des ions en champ est utilisé pour calculer, via la formule (4.11), la distance d'ionisation Z_i^{exp} pour $n = 15 - 20$. Les résultats sont ajustés à une formule en n^2 (forme attendue). Le résultat de cet ajustement est :

$$Z_i^{exp} = (4.5 \pm 0.9)n^2 \quad (4.29)$$

pour les états Vn et Sn des multiplets $n = 15, 17, 20$.

On a vu dans les sections précédentes que la distance d'ionisation n'est pas toujours définie. Il est donc préférable de discuter les positions du seuil en champ de la détection des ions, qui sont les quantités mesurables expérimentalement, plutôt que la distance d'ionisation.

On a utilisé le résultat (4.29), pour recalculer, à l'aide de la formule (4.11), le seuil en champ de détection des ions, trouvé expérimentalement pour chaque n . Le résultat (4.29) est donné sous la forme d'une loi d'échelle, ce qui nous a permis d'estimer le seuil en champ de détection des ions qui correspond au résultat expérimental dans une large gamme de valeurs de n . Bien sûr, à l'extérieur de l'intervalle de $n = 15 - 20$, le seuil en champ de détection des ions "expérimental" n'est qu'une extrapolation. On compare ce seuil de détection des ions, déduit

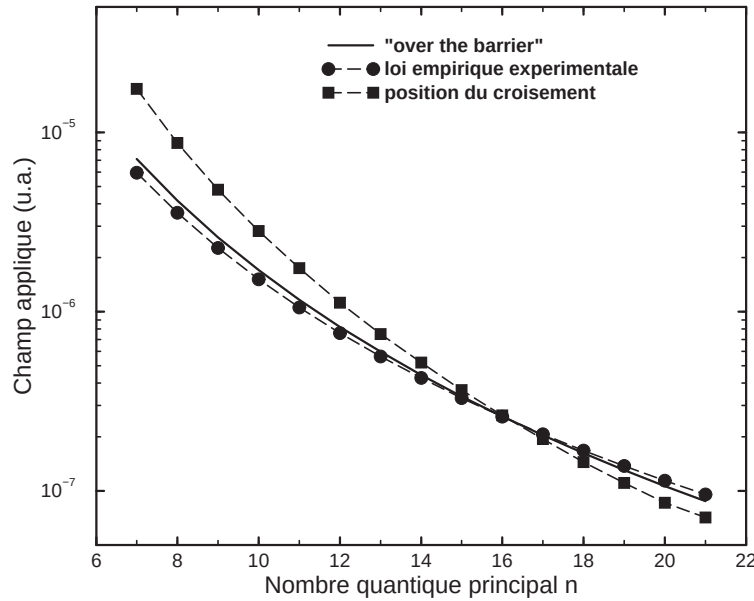


FIG. 4.22 – Seuil de détection en champ des ions en fonction de n : comparaison entre les résultats de ce travail pour les états Vn (carrés), et les résultats, déduits des résultats expérimentaux pour les états Vn (cercles). Résultats du modèle "over the barrier" : ligne continue (voir la section 4.5.2 du texte).

du résultat expérimental, avec la position du premier croisement évité sur le diagramme Stark (notre prédiction pour le seuil de la détection en champ de l'état Vn). Cette comparaison est montrée sur la figure 4.22 : les positions des croisements évités sont montrées par les carrés, et le seuil en champ déduit du résultat expérimental est montré par des cercles. L'accord entre la loi empirique (4.29) et nos prédictions est très bon dans la zone où l'expérience a été effectivement réalisée ($n = 15 - 20$), et se dégrade à petit n .

Considérons maintenant le cas de l'état Sn . On a vu que $n = 7$ est un cas "simple" : la distance d'ionisation dépend de la vitesse de collision, et de la largeur du niveau, lequel augmente quand le projectile approche la surface. Pour $n = 7$, on peut discuter soit le seuil en champ de détection des ions, soit la distance d'ionisation, car dans ce cas-là ces deux quantités contiennent la même d'information : dans ce cas, le seuil en champ est lié à la distance d'ionisation de façon bijective (formule (4.28)). On a choisi de discuter la distance d'ionisation.

Considérons la distance d'ionisation de l'état $S7$. La distance d'ionisation de cet état n'a pas été mesurée expérimentalement, on va la comparer avec l'extrapolation des résultats expérimentaux, obtenue via la formule (4.29) : $(4.5 \pm 0.9)n^2 = 220 \pm 44 \text{ u.a.}$ La distance d'ionisation

de l'état S7, obtenue à partir de la figure 4.13 de flux : $Z_i = 120 \text{ u.a.}$, ne correspond pas à cette valeur, mais ceci n'est pas surprenant, car la vitesse expérimentale et la vitesse de calcul différent de trois ordres de grandeur. On peut essayer d'extrapoler nos résultats vers les petites vitesses, à partir des données pour $v = 0.01, 0.005, 0.002 \text{ u.a.}$, en se basant sur l'hypothèse logarithmique : $Z_i \sim \ln v$. Cette hypothèse provient de deux résultats pour le transfert de charge entre un état discret unique et un continuum métallique :

- 1) La dépendance exponentielle de la largeur du niveau sur la distance atome-surface Z :

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-\alpha Z} \quad (4.30)$$

- 2) L'utilisation d'une équation d'état pour décrire la dynamique de l'ionisation :

$$P(Z_i) = P_0 e^{-\frac{1}{v} \int_{Z_i}^{\infty} \Gamma(Z) dZ} \quad (4.31)$$

Ici, P est la population de l'état atomique, $P_0 = 1$ est la population initiale, correspondant à $Z \rightarrow \infty$. On peut définir la distance d'ionisation comme la distance pour laquelle la moitié de la population de l'état atomique est partie : $P_{Z_i} = \frac{1}{2} P_0$. Dans ce cas, en utilisant les formules (4.31) et (4.30), on obtient :

$$Z_i = -\frac{\ln v}{\alpha} + b = a \ln v + b \quad (4.32)$$

Où a et b sont des coefficients constants. En utilisant cette hypothèse, on a ajusté les coefficients a et b avec la méthode des moindres carrés, sur les valeurs de Z_i pour $v = 0.01, 0.005, 0.002 \text{ u.a.}$. Pour cette extrapolation vers les très basses vitesses, on a défini Z_i comme étant la position du pic de flux qui survit à basse vitesse. Le résultat de cette extrapolation est présenté sur la figure 4.23. On voit que, pour des vitesses de l'ordre de 10^{-5} u.a. , on obtient une valeur pour la distance d'ionisation, qui est dans la barre d'erreur expérimentale. Bien sûr, l'extrapolation est assez grossière, mais elle nous permet de dire que nos résultats de calculs PPO pour l'état S7 sont cohérents avec la loi empirique déduite des résultats expérimentaux.

Il existe une autre méthode pour faire l'extrapolation de la distance d'ionisation vers les basses vitesses. On a calculé la largeur dynamique effective $G(Z)$ (définie dans le chapitre 2) à partir de la probabilité de survie $N(t)$, pour une vitesse $v = 0.002 \text{ a.u.}$ et ensuite on a utilisé l'équation d'état (4.8) pour calculer la distance d'ionisation à d'autres vitesses, en utilisant la largeur effective $G(Z)$ obtenue à $v = 0.002 \text{ u.a.}$. Le résultat de cette extrapolation pour $v = 0.0001 \text{ u.a.}$ est montré sur la figure 4.23 par un triangle. On voit que les résultats des deux méthodes d'extrapolation différentes sont en accord parfait. Ceci renforce notre confiance dans la validité de l'extrapolation.

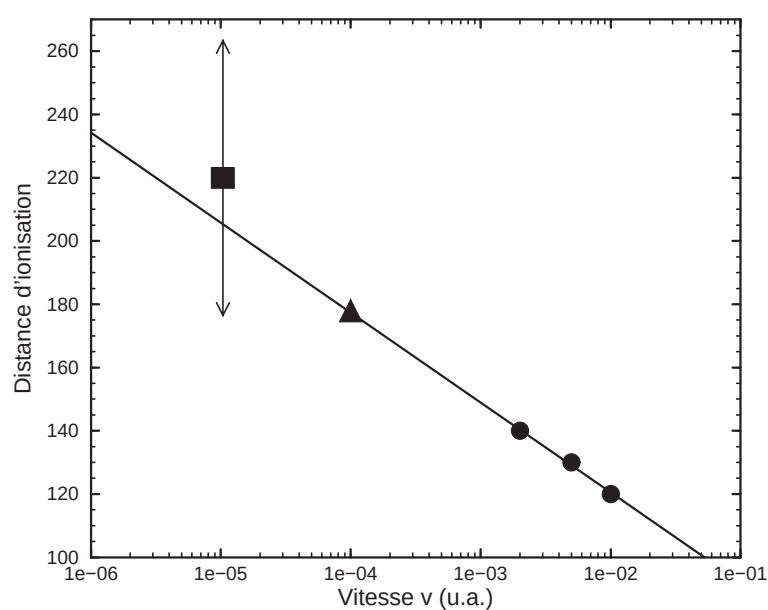


FIG. 4.23 – Distance d'ionisation de l'état S7 en fonction de la vitesse. Cercles : résultats du calcul PPO. Ligne continue : extrapolation des résultats PPO vers les basses vitesses. Triangle : le résultat d'une méthode d'extrapolation basée sur le calcul de $G(Z)$ (voir texte). Le résultat donné par le loi empirique déduit des résultats expérimentaux : carré. La barre d'erreur expérimentale est montrée par une flèche.

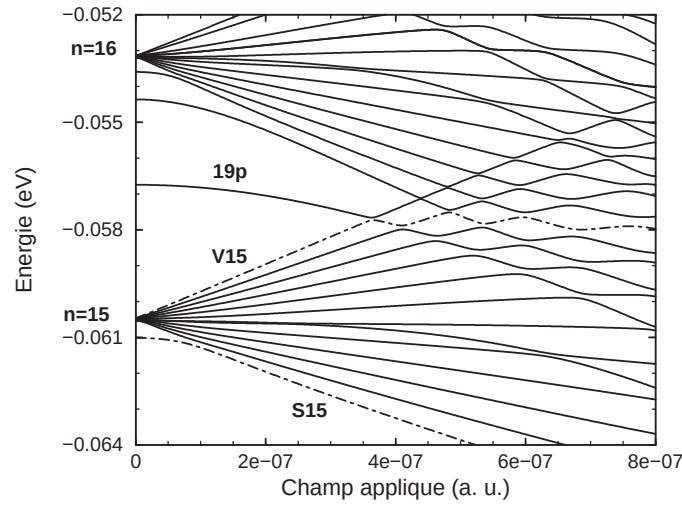


FIG. 4.24 – Diagramme Stark pour $n = 15$, $n = 16$. Les états V15 et S15 sont montrés par les lignes en points et tirets.

Il faut noter aussi que dans le cas de l'état "surface" S_n , les résultats expérimentaux (4.29) correspondent aux résultats de calculs à l'aide de la méthode des coordonnées complexes (Hill et al, 2000) pour l'atome d'hydrogène, qui donnent la distance d'ionisation $Z_i = 3.8n^2$, pour l'état S_n , et pour un champ égal au champ de seuil mesuré expérimentalement. Ces calculs sont basés sur l'équation d'état. Dans le cas de l'état S_n , l'utilisation de l'équation d'état est justifiée, car cet état ne subit pas de croisements évités avec d'autres états avant l'ionisation.

On vient de voir que, pour les deux cas des états S_n et V_n les extrapolations des résultats de nos calculs pour $n = 7, 8$ vers les hauts n correspondent bien aux résultats expérimentaux. Il nous reste à discuter le point suivant : sur la figure 4.18 qui présente le flux détecté pour $n = 7$, on voit que la courbe correspondant à l'état V7 tombe rapidement après le croisement évité avec l'état V'7, i.e. quand l'état V7 redevient "vide". Il apparaît donc à chaque croisement évité du diagramme Stark des changements très rapides dans le flux d'ions en fonction du champ appliqué. Des telles variations rapides ne sont pas observées expérimentalement (figure 4.7) : une fois passé le seuil, le nombre d'ions formés pour les états initiaux "vide" et "surface" continue de croître légèrement jusqu'à la chute rapide due au seuil d'ionisation par champ. Mais, il n'y a pas en fait de contradiction entre nos résultats et les résultats expérimentaux : comme on peut le voir sur le diagramme Stark de $n = 15$, pour les multiplets de n élevé la région entre le seuil en champ de détection des ions et le seuil d'ionisation par champ contient non pas un ou deux croisements évités comme pour $n = 7, 8$, mais plusieurs croisements évités proches les uns des

autres (figure 4.24). On peut penser que, pour les grands n , une fois le premier croisement évité passé, le système est toujours au voisinage d'un croisement évité, i.e. il y a une superposition des voisinages des croisements évités consécutifs. Donc, l'état avec le caractère initial "vide" se trouve toujours au voisinage d'un croisement avec un état "surface" sur le diagramme Stark, après le premier croisement. Pour $n = 7, 8$ les zones de voisinage des différents croisements sont bien séparées. Pour le diagramme des niveaux énergétiques en fonction de la distance Z atome-surface, cela veut dire que, dans le cas des n élevés, pour des valeurs de champ plus grandes que le champ de seuil de détection des ions, les niveaux "surface" et "vide" se trouvent toujours assez près les uns des autres pour que la surface puisse les mélanger suffisamment loin de la surface. Ceci devrait amener un comportement moyen hybride entre celui de l'état "surface" et celui de l'état "vide" dans cette région de champ. Donc, pour les grands n on ne doit pas avoir de chute de la production d'ions en fonction du champ pour Vn , comme on en a observé une pour $V7$.

4.5.2 Discussion de la méthode expérimentale

Les extrapolations aux grands n montrent que nos résultats expliquent bien le fait que le *seuil en champ de détection des ions* positifs pour les états Sn et Vn soit mesuré approximativement au même endroit. Il nous reste à discuter le point suivant : ce résultat expérimental signifie-t-il que les *distances d'ionisation* des états Sn et Vn sont les mêmes ?

La méthode expérimentale de Hill et al, 2000, et Zhou et al, 2002, a été décrite dans l'introduction de ce chapitre. On rappelle que, dans cette méthode, la distance d'ionisation est définie via le seuil en champ de détection des ions positifs, à l'aide de la formule (4.11). Le champ appliqué est donc considéré comme un paramètre, qui ne perturbe pas beaucoup le système, et il est sous-entendu qu'il existe une relation bijective entre la valeur du champ appliqué et la valeur de la distance d'ionisation.

Mais, comme on vient de le voir, la distance d'ionisation de l'état Vn dépend de façon cruciale du champ électrique appliqué : le seuil d'ionisation par champ de cet état est lié à la position du croisement évité entre cet état et l'état $(n + 4)p$. Donc, le champ appliqué introduit une forte perturbation dans le système, et le résultat de l'expérience dépend de cette perturbation.

On va montrer que le champ appliqué E_{min} , nécessaire pour récupérer les ions formés à une certaine distance Z_x entre l'atome et la surface, emmène toujours le système dans la zone des croisements évités sur le diagramme Stark.

Pour faire cette estimation, on utilise le modèle d'ionisation "au dessus de la barrière" unidimensionnel (Burgdörfer, Lerner, Meyer, 1991) : dans ce modèle, on considère la barrière de potentiel qui sépare l'atome du métal et on admet que tous les niveaux atomiques qui se trouvent au-dessus du haut de la barrière de potentiel, s'ionisent. Ce modèle est illustré sur la figure 4.25 : on calcule le potentiel "senti" par l'électron en fonction de z , et de la distance projectile-surface Z . La position du niveau atomique dépend elle aussi de Z , via les potentiels image. Quand Z diminue, la barrière s'abaisse. Un niveau donné se trouve donc au dessus de la barrière pour toutes les distances en dessous d'une distance critique, Z_x . Cette distance est considérée comme la distance d'ionisation. L'ionisation par effet tunnel n'est pas prise en compte, ni la distribution spatiale du nuage électronique (c'est à dire la différence entre états "vide" et "surface"). Le potentiel "vu" par l'électron le long de l'axe z est approximé par ses composantes d'images électriques, et par le potentiel du champ électrique. On rappelle que l'axe z pointe vers la surface et l'origine correspond à la position de l'atome. Pour $z > 0$ (la barrière entre l'atome et la surface) le potentiel s'écrit :

$$V = -\frac{1}{|z|} - \frac{1}{4(Z_x - z)} + \frac{1}{2Z_x - z} - (z - Z_x)E \quad (4.33)$$

On cherche la position du sommet de la barrière de potentiel z_{bar} : $\frac{dV}{dz}|_{z_{bar}} = 0$, et on tient compte du fait que le champ doit être suffisant pour récupérer les ions formés à la distance d'ionisation Z_x : $E = \frac{1}{4Z_x^2}$. On trouve que le maximum de la barrière est à $z_{bar} \approx 0.68Z_x$. La position ϵ_n du niveau atomique pour n donné, est :

$$\epsilon_n = -\frac{1}{2n^2} + \frac{1}{4Z_x} + Z_x E \quad (4.34)$$

La condition $V(z_{bar}) = \epsilon_n$ donne le résultat : $Z_x \approx 3.83n^2$ pour la distance d'ionisation. Donc, le champ appliqué nécessaire pour récupérer les ions formés à cette distance est égal à $E(Z_x) = \frac{1}{4Z_x^2} \approx \frac{0.017}{n^4}$. $E(Z_x)$ représente le champ appliqué nécessaire pour récupérer les ions formés à la distance d'ionisation donnée par le modèle "au dessus de la barrière", c'est à dire le seuil en champ de détection des ions dans ce modèle. Ce résultat est présenté sur la figure 4.22 par une ligne continue, il est comparé au seuil en champ de détection des ions expérimental et à la position du premier croisement évité dans le diagramme Stark, en fonction de n . Les trois quantités sont du même ordre de grandeur, en particulier dans la zone de n étudiée expérimentalement. Pour $n = 16$, la courbe de $E(Z_x)$ et la courbe de la position du premier croisement évité s'intervertissent : pour $n > 16$, $E(Z_x)$ est plus grand que le champ pour lequel les multiplets

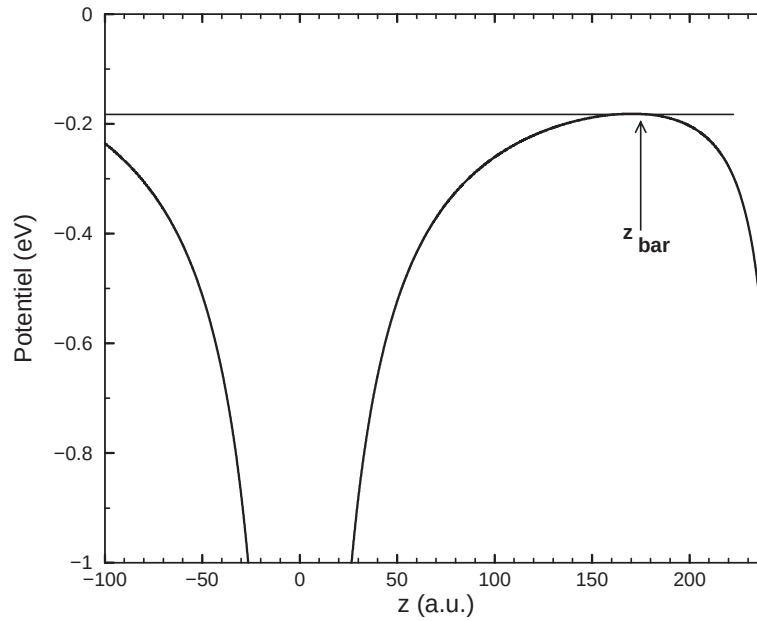


FIG. 4.25 – Modèle "au dessus de la barrière". Le potentiel "vu" par l'électron en fonction de la coordonnée z de l'électron, pour une distance projectile-surface $Z = 250 \text{ u.a.}$, et un champ égal à $E = \frac{1}{4Z^2}$. Le niveau au-dessus de la barrière s'ionise.

commencent à se mélanger : donc, dans la procédure expérimentale de Hill et al, 2000, on ne pourra pas observer d'ions avant d'avoir mélangé les multiplets.

Pour réunir les informations sur la méthode expérimentale de Hill et al, 2000, sur les calculs par la méthode des coordonnées complexes (Hanssen et al, 1999, Hill et al, 2000, Braun et Nordlander, 2000), et sur les résultats de la généralisation de nos calculs PPO, et pouvoir ainsi conclure sur la validité de la méthode expérimentale, on va diviser le domaine de champ appliqué, pour un n donné en deux régions :

Domaine I (petits champs) : à partir de zéro jusqu'au voisinage du premier croisement évité entre les états Vn et $(n+4)p$.

- Généralisation des résultats des calculs PPO : 3 distances d'ionisation bien définies et très différentes pour les états Sn , Vn et $(n+4)p$. La différence entre les distance d'ionisation correspond bien à la notion intuitive suivant laquelle les états polarisés vers la surface s'ionisent les premiers.

- Méthode des coordonnées complexes (pour H et Xe sans champ) : distances d'ionisation bien définies et très différentes pour les états Sn et Vn .

- Expérience : ne traite pas ce domaine de champs. Le champ est trop faible, les ions formés

sont accélérés vers la surface et ne sont pas détectés.

Domaine II (grands champs) : le voisinage du premier croisement évité et les champs plus grands jusqu'à la limite d'ionisation par champ.

- Généralisation des résultats des calculs PPO : la distance d'ionisation de S_n est bien définie. Les distances d'ionisation des états V_n et $(n+4)p$ ne sont pas définies, pour les vitesses du calcul de ce travail, à cause des transitions non-adiabatiques. Pour les vitesses expérimentales, le comportement du système est adiabatique, selon l'estimation basée sur le modèle Landau-Zener. Donc, à partir d'une certaine valeur de champ qui rend possible le mélange des états V_n et $(n+4)p$ par la surface, l'état V_n change complètement de caractère pendant la collision. Dans ce cas, le *seuil en champ* de la détection des ions est le même pour les états S_n et V_n .

- Méthode des coordonnées complexes : ne considère pas cet intervalle de champ dans une étude complète de la dynamique de collision, mais dans les discussions Zhou et al, 2002, Oubre et al, 2002, Dunning et al, 2003 insistent sur l'importance des croisements évités entre les états "surface" et "vide".

- Méthode expérimentale : le seuil en champ de détection des ions pour les états S_n et V_n est le même.

On peut donc en déduire que : bien que le résultat sur l'égalité des seuils de détection pour S_n et V_n soit le même, les conclusions sur la distance d'ionisation de l'état V_n faites dans le travaux expérimentaux de Hill et al, 2000, Zhou et al, 2002, et dans ce travail sont complètement différentes. Selon le calcul PPO, la distance d'ionisation de l'état V_n est petite si le champ se trouve dans le domaine I, et très grande si le champ se trouve dans le domaine II. Elle n'est égale à la distance d'ionisation de l'état S_n dans aucun des deux cas, contrairement aux conclusions faites dans le travail de Zhou et al, 2002. Pour l'état S_n , les résultats de calcul PPO de la distance d'ionisation correspondent bien aux résultats expérimentaux. Dans ce dernier cas, la distance d'ionisation peut être déterminée à partir du seuil en champ de détection des ions.

4.6 Conclusion

On a considéré l'ionisation d'états de Rydberg du Xe, pendant une collision avec une surface métallique, en présence d'un champ électrique, avec la méthode de propagation de paquet d'ondes. On a étudié en détail la dépendance de l'ionisation pour les états "vide" et "surface" du multiplet $n = 7$ avec la vitesse de collision et le champ appliqué. On a également étudié les variations du seuil de détection en champ des ions, tel qu'il est défini dans la procédure

expérimentale de Hill et al, 2000.

On a trouvé que, pour des valeurs de champ nettement plus basses que le premier croisement évité du diagramme Stark, les distances d'ionisation des états "vide" et "surface" sont très différentes, petites pour l'état "vide" et grandes pour l'état "surface". Ces résultats correspondent à la notion intuitive, selon laquelle les états polarisés vers la surface s'ionisent avant les états polarisés vers le vide. Pour des valeurs du champ au voisinage du premier croisement évité sur le diagramme Stark, la surface induit un fort mélange entre les états "vide" V7 et "surface" 11p. Pour des vitesses suffisamment basses, le comportement adiabatique dans ce croisement évité mène à un changement de caractère de l'état V7. On a trouvé que le seuil de la détection en champ des états S7 et V7 se trouve approximativement au même endroit, mais dans le cas de l'état S7 ce seuil est lié à la distance d'ionisation qui reste presque constante quand le champ augmente, alors que dans le cas de l'état V7 le seuil de détection des ions en champ est lié à la position du premier croisement évité du diagramme Stark.

On a discuté la possibilité de généralisation des résultats de $n = 7$ aux multiplets de haut n . La structure du diagramme Stark est la même pour tous les n . On a trouvé que le seuil de la détection en champ de l'état "vide" doit toujours se trouver au voisinage du premier croisement évité apparaissant sur le diagramme Stark. Ce résultat correspond bien aux résultats expérimentaux, et explique les résultats expérimentaux, notamment, le même seuil de détection en champ pour les états "surface" et "vide".

La discussion de la méthode expérimentale de Hill et al 2000 et Zhou et al, 2002 a montré que cette méthode perturbe fortement le système, car les valeurs du champ appliqué utilisées placent toujours le système dans le domaine où les différents multiplets commencent à se recouvrir. On trouve que la conclusion du travail de Zhou et al, 2002, que la distance d'ionisation des états S_n et V_n est la même, n'est pas exacte. Cette conclusion est basée sur l'observation d'un seuil de détection en champ identique pour les états "surface" et "vide". Or, on ne peut déduire la distance d'ionisation du seuil de détection en champ que pour l'état S_n . Pour l'état V_n , la relation entre la distance d'ionisation et le seuil de détection en champ n'est pas bijective.

Pour les états $(n+4)p$ et $(n+3)d$, qui sont encore plus polarisés vers la surface que l'état S_n , la relation entre la distance d'ionisation et le seuil de détection en champ doit être bijective pour les domaines des petits champs, i.e. avant le recouvrement des multiplets sur le diagramme Stark. Nos résultats nous permettent de prédire que pour ces états, qui s'ionisent très loin de la surface, le domaine des petits champs doit être accessible expérimentalement et dans ce cas, la méthode expérimentale de Hill et al, 2000 devrait fournir la valeur de la distance d'ionisation.

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur l'une des questions ouvertes concernant le processus de transfert résonnant d'un électron entre une surface métallique et un projectile atomique : quel est l'effet des transitions non-adiabatiques induites par le mouvement du projectile sur le processus de TCR dans un système multiétat ? On a étudié cette question sur deux exemples :

1) le TCR pendant la rétro-diffusion d'un ion H^- sur un alcalin adsorbé sur une surface métallique. Dans ce système, les états localisés sur le projectile et sur l'adsorbat interagissent l'un avec l'autre et avec la surface métallique, ce qui reflète le caractère trois-corps du TCR.

2) le TCR entre un atome de Rydberg et une surface métallique en présence d'un champ électrique appliqué. Dans ce système, la surface induit des transitions entre les états du projectile.

On a montré que souvent, une vue simple de la dynamique de TCR, basée sur l'image adiabatique (telle que l'approche de l'équation d'état) n'est pas valable, et que des transitions non-adiabatiques régissent le transfert de charge.

Pour pouvoir traiter explicitement les problèmes dépendant du temps abordés dans cette thèse, on a utilisé la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, qui consiste en la solution numérique sur une grille de l'équation de Schrödinger dépendant du temps.

Nous nous sommes intéressés d'abord à l'effet local de la présence d'adsorbats alcalins sur le transfert de charge résonnant entre l'ion H^- et une surface métallique. On a étudié les systèmes $H^-/Li/Al(111)$, $H^-/Cs/Al(111)$, $H^-/Cs/Cu(111)$. Dans ces systèmes, des transitions sont possibles entre l'état du projectile et un état inoccupé localisé sur l'adsorbat alcalin ; ces deux états ont en fait un temps de vie fini, à cause de leur interaction avec la surface métallique. Les temps de vie des états localisés sur l'adsorbat sont très différents dans le cas de $Al(111)$ et de $Cu(111)$. Sur $Al(111)$, qui est le prototype du métal à électrons libres, l'état localisé sur l'adsorbat a une durée de vie très courte de ~ 0.5 fs, tandis que sur $Cu(111)$, qui possède une bande interdite projetée dans la direction normale à la surface, il a une durée de vie de ~ 30 fs.

On a trouvé que dans le cas de Al(111), la présence d'un adsorbat sur la surface ne modifie pas le caractère du transfert de charge, qui reste une transition irréversible entre un état discret et un continuum. Dans le cas de Cu(111), au contraire, la durée de vie longue de l'état localisé sur l'adsorbat permet à l'électron d'effectuer plusieurs aller-retours entre le projectile et l'adsorbat, avant d'être transféré dans le métal. Cela mène à des oscillations dans la probabilité de survie des ions négatifs H^- dans la rétro-diffusion de Cs/Cu(111), en fonction de la vitesse de collision. Ces caractéristiques très différentes de la dynamique du transfert de charge qui résultent des durées de vie différentes de l'état localisé sur l'adsorbat montrent que les expériences de rétro-diffusion des ions négatifs peuvent sonder non seulement le potentiel local de la surface autour d'un adsorbat, mais aussi le temps de vie des états localisés sur les adsorbats. Les oscillations prédites dans la probabilité de survie des ions négatifs devraient être observables expérimentalement dans des expériences de rétro-diffusion sur des alcalins adsorbés sur des surfaces (111) des métaux nobles. La discussion présentée dans la thèse montre que les oscillations devraient être présentes dès que la durée de vie de l'état localisé sur l'adsorbat est suffisamment longue.

Dans des systèmes tels que $H^-/Li/Al(111)$, $H^-/Cs/Al(111)$, $H^-/Cs/Cu(111)$, l'interaction entre les états localisés sur le projectile et sur l'adsorbat mène à la formation d'orbitales moléculaires quasi-stationnaires (quasi-molécule H-Alcalin interagissant avec le métal). Ces orbitales présentent un croisement évité quand la distance projectile-surface varie. On a étudié la probabilité de transitions non-adiabatiques entre les deux orbitales pendant la collision de H^- avec la surface Alcalin/Métal, et leur effet sur la formation des ions négatifs lors de la rétro-diffusion de H sur une surface métallique. Dans le cas de $H^-/Cs/Cu(111)$, le comportement adiabatique du système à basse énergie ($E_{col} < 2.5$ eV) mène au blocage de la formation d'ions négatifs pendant la rétro-diffusion. On peut faire le lien entre nos résultats et les résultats expérimentaux de Lu et al, 1996, pour le système $Li^-/Cs/Cu(111)$. Lu et al, 1996, ont étudié la formation d'ions Li^- lors de la rétro-diffusion sur une surface de Cu(111) partiellement couverte d'adsorbats de Cs, et ils ont montré que la probabilité de former l'ion Li^- était plus grande dans le cas de collisions sur un atome du substrat que sur un adsorbat. Ce résultat est contraire à l'intuition que l'on pourrait tirer d'arguments électrostatiques. Il est fort possible qu'un comportement adiabatique du système $Li^-/Cs/Cu(111)$ analogue à celui que nous avons trouvé pour $H^-/Cs/Cu(111)$ soit responsable du blocage de la formation de Li^- lors de la collision sur un adsorbat, mais une réponse définitive à ce problème nécessite une étude spécifique. Néanmoins, on peut conclure que le comportement dynamique du système doit être traité explicitement pour pouvoir obtenir

l'état de charge des particules diffusées sur une surface métallique avec des adsorbats.

Notre étude a aussi porté sur le processus d'ionisation d'atomes de Rydberg de Xe pendant une collision avec une surface métallique, en présence d'un champ électrique extérieur. Le champ électrique extérieur mélange les orbitales atomiques formant des états Stark, qui ont des caractéristiques spatiales très différentes, certains étant polarisés vers la surface, et d'autres vers le vide. Hill et al, 2000, Zhou et al, 2002, Dunning et al, 2003, ont introduit une méthode nouvelle, fondée sur l'utilisation d'un champ électrique appliqué, pour mesurer la distance d'ionisation des atomes de Xe^* pendant la collision avec une surface métallique. Dans cette méthode, on détermine la distance d'ionisation à partir de la valeur du champ appliqué pour laquelle on commence à détecter des ions Xe^+ ("seuil en champ de détection des ions"). Les résultats de Zhou et al, 2002, ne montrent pas de différence entre des états polarisés vers le métal ou vers le vide. Ceci est en contradiction avec l'idée intuitive qu'un état polarisé vers la surface est beaucoup plus couplé au continuum métallique qu'un état polarisé vers le vide. Cette idée intuitive a été confirmée par divers travaux théoriques (Nordlander et Dunning 1996, 1997 et Hanssen et al, 1999, Braun et Nordlander 2000). L'étude du comportement dynamique du système pendant la collision avec la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes a permis d'expliquer cette contradiction. L'analyse de la méthode expérimentale de Hill et al 2000 et Zhou et al, 2002 a montré que le champ extérieur utilisé dans cette méthode perturbe fortement le système. Nous avons retrouvé les résultats de Zhou et al, 2002, à savoir des résultats analogues pour les deux polarisations extrêmes du nuage électronique ; mais nous avons aussi montré que cela ne permettait pas de conclure que les distances d'ionisation étaient égales dans les deux cas. On a trouvé que le domaine de validité de la relation entre la distance d'ionisation et le seuil en champ de détection des ions se réduisait au domaine des petits champs, notamment à des champs inférieurs à la zone de recouvrement des multiplets voisins sur le diagramme Stark. En conséquence, la méthode de Hill et al, 2000 n'est en fait valable que pour les états fortement polarisés vers la surface.

La méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, associée à des techniques d'analyse particulières pour chaque problème étudié, nous a permis de caractériser le comportement dynamique des systèmes étudiés, de quantifier les transitions non-adiabatiques, et d'analyser l'effet du comportement dynamique sur le résultat final. On peut donc conclure que la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes fournit un outil très efficace pour traiter ce genre de problèmes.

A part la dynamique du transfert électronique, la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes peut être également utilisée pour traiter la dynamique de nombreux processus, tels que réactions

chimiques, interactions de molécules avec des surfaces, processus d'adsorption et de désorption d'atomes et de molécules sur des surfaces métalliques, etc. Très souvent, les approches théoriques qui sont utilisées aujourd'hui pour traiter ces processus sont de type adiabatique : le système suit un état donné qui change en fonction d'un paramètre. Dans les systèmes étudiés dans cette thèse, la distance projectile-surface joue le rôle de ce paramètre et on a montré des exemples de conditions dans lesquelles les approches adiabatiques ne sont plus valables.

Dans beaucoup de cas, le comportement non-adiabatique du système est lié à une augmentation de la vitesse de collision projectile/cible. A partir d'une certaine vitesse critique, des transitions non-adiabatiques deviennent possibles. Les systèmes $H^-/Cs/Cu(111)$, $Xe^*/\text{Surface métallique}$, traités dans cette thèse présentent des exemples d'un tel comportement. Mais dans le cas de $H^-/Li/Al$, les transitions non-adiabatiques existent même à de très basses vitesses. Dans ce cas, le comportement dynamique du système est lié au couplage très fort des états du projectile et de l'adsorbat avec la surface métallique. On a trouvé que dans ce dernier cas, la vue de deux états adiabatiques est trompeuse, car une des résonances ne se distingue plus du continuum métallique. Tous ces aspects peuvent être présents dans de nombreux systèmes, autres que ceux considérés dans cette thèse. On peut en citer deux exemples tirés de publications récentes.

Comme premier exemple, considérons le transfert de charge pendant l'interaction d'ions avec des systèmes de taille finie, telles que des couches minces, des agrégats ou des nano-objets (Usman et al, 2001, Liu, Sroubek, Yarmoff, 2004). La méthode de LEIS a été proposée pour sonder la structure électronique de tels objets (Liu, Sroubek, Yarmoff, 2004). Mais il a été montré (Usman et al, 2001) qu'à partir d'une certaine vitesse de collision, les transitions non-adiabatiques peuvent effacer l'effet quantique de la taille finie de la cible, et la dynamique de TCR peut être celle d'une cible solide semi-infinie. Donc, pour étudier le TCR pendant l'interaction d'ions avec des systèmes quantiques de taille finie, il est nécessaire d'étudier explicitement le comportement dynamique.

Comme autre exemple d'un processus qui nécessite une description explicite de la dynamique du transfert de charge, on peut citer l'adsorption d'une molécule O_2 sur une surface métallique de $Al(111)$ (Hellman et al, 2003). Dans ce système, l'adsorption est associée à un changement de la charge de la molécule. Ce processus a été étudié dans le cadre d'approches théoriques *ab-initio* (DFT), qui sont des approches adiabatiques. Mais ces études n'étaient pas capables de reproduire les résultats expérimentaux. Il a été montré par Hellman et al, 2003 que l'introduction d'un traitement explicite de la dynamique du transfert de charge permet de rendre compte de manière satisfaisante des observations expérimentales.

Bibliographie

- F. Aguillon, V. Sidis, J.P. Gauyacq, J. Chem. Phys. 95 (1991) 1020
- A. Almulhem, Chinese Journal of Physics 41 (2003) 121
- P.W. Anderson, Physical Review 124 (1961) 41
- D.R. Anderson, E.R. Behringer, B.H. Copper J. Vac. Sci. Technol. A 11 (1993) 2133
- A. Askar, A.S. Cakmak, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2794
- C. Auth, H. Winter, A.G. Borisov, B. Bahrim, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Physical Review B, 57 (1998) 12579
- B. Bahrim, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 316 (1994) 189
- B. Bahrim, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 431 (1999) 193
- B. Bahrim, U. Thumm, Surface Science 521 (2002) 84
- E. Baloïtcha, M. Desouter-Lecomte, M.-C. Bacchus-Montabonel, N. Vaeck, J. Chem. Phys. 114 (2001) 8741
- N. Balakrishnan, N. Sathyamurthy, Chem. Phys. Lett. 240 (1995) 119
- Y.B. Band, S. Efrima, Physical Review B 28 (1983) 4126
- A.D. Bandrauk, S. Chelkowski, Physical Review Letters 84 (2000) 3562
- R.A. Baragiola, C.A. Dukes, Physical Review Letters 76 (1996) 2547
- J.N. Bardsley, Case Stud. At. Phys. 4 (1974) 299
- M. Bauer, S. Pawlik, M. Aeschlimann, Physical Review B 55 (1997) 10040
- M. Bauer, S. Pawlik, M. Aeschlimann, Physical Review B 60 (1999) 5016
- M.H. Beck, H.D. Meyer, J. Chem. Phys. 114 (2001) 2036
- E.R. Behringer, D.R. Anderson, B.H. Copper, J.B. Marston, Physical Review B 54 (1996) 14765
- E.R. Behringer, D.R. Anderson, B.H. Copper, J.B. Marston, Physical Review B 54 (1996) 14780
- G. Benedek, U. Valbusa, *Dynamics of Gas-Surface Interaction* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1982
- A. Benninghoven, F.G. Ruedenauer, H.W. Werner *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley

New York, **1987**

M. Berheim, F. le Bourse, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B 27 (**1987**) 94

W. Bloss, D. Hone Surface Science 72 (**1978**) 277

J. Boeckhove, L. Lathouwers (ed), *Time-Dependent Quantum Molecular Dynamics*, Plenum Press, New York, **1992**

M. Bonn, A.W. Kleyn, G.L. Kroes, Surface Science 500 (**2002**) 475

A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 278 (**1992(a)**) 99

A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Physical Review Letters 68 (**1992(b)**) 2842

A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B 78 (**1993**) 49

A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, H. Winter, G. Dierkes, Physical Review B 54 (**1996(a)**) 17166

A.G. Borisov, R. Zimny, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Physical Review A 53 (**1996(b)**) 2457

A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 350 (**1996(c)**) L205

A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, B. Bahrim, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 125 (**1997**) 242

A.G. Borisov, A.K. Kazansky, J.P. Gauyacq, Physical Review B 59 (**1999(a)**) 10935

A.G. Borisov, A.K. Kazansky, J.P. Gauyacq, Surface Science 430 (**1999(b)**) 165

A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, A.K. Kazansky, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, Physical Review Letters 86 (**2001**) 488

A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, Physical Review B 62 (**2000**) 4265

J. Bormet, J. Neugebauer, M. Scheffler, Physical Review B 49 (**1994**) 17242

R. Brako, D.M. Newns, Surface Science 108 (**1981**) 253

R. Brako, D.M. Newns, Rep. Progr. Rhys. 52 (**1989**) 655

J. Braun, P. Nordlander, Surface Science 448 (**2000**) L193

A. Bringer, J. Harris, Surface Science 274 (**1992**) 403

J. Burgdörfer, *Review of Fundamental Processes and Applications of Atoms and Ions* dans C.D. Lin (ed), World Scientific, Singapore, **1993** p.517

J. Burgdörfer, E. Kupfer, H. Gabriel, Physical Review A 36 (**1987**) 4963

J. Burgdörfer, P. Lerner, F.W. Meyer, Physical Review A 44 (**1991**) 5674

M. Casagrande, S. Lacombe, L. Guillemot, V.A. Esaulov, Surface Science 445 (**2000**) L29

C. Cerjan (ed), *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's Equation*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, **1993**

- J.R. Chelikowsky, N. Troullier, Y. Saad, *Physical Review Letters*, 72 **(1994)** 1240
- E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, *Surface Science* 437 **(1999)** 330
- S. Cohen, G. Fiorentini, *Physical Review A* 33 **(1986)** 1590
- D.T. Colbert, W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* 96 **(1992)** 1982
- B.H. Cooper, E.R. Behringer *Scattering and charge-transfer dynamics in low- and hyperthermal-energy alkali-ion-surface collisions*, dans J.W. Rabalais (ed) *Low Energy Ion-Surface Interactions* **1994** John Wiley Sons Ltd.
- M.C. Desjonqueres, D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics* Springer Verlag **1993**
- A.Z. Devdariani, V.N. Ostrovskii, Yu.N. Sebyakin, *Sov. Phys. JETP* 44 **(1976)** 477
- S.A. Deutscher, X. Yang, J. Burgdörfer, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B* 100 **(1995)** 336
- S.A. Deutscher, X. Yang, J. Burgdörfer, *Physical Review A* 55 **(1997)** 466
- G. Dujardin, A. Mayne, *Pour la Science* 290 **(2001)** 106
- F.B. Dunning, H.R. Dunham, C. Oubre, P. Nordlander, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 203 **(2003)** 69
- R.L. Erikson, D.P. Smith, *Physical Review Letters* 34 **(1975)** 297
- V.A. Ermoshin, A.K. Kazansky, *Physics Letters A* 218 **(1996)** 99
- U. Fano, *Physical Review* 124 **(1961)** 1866
- S.E. Finberg, J.V. Lakin, R.D. Diehl, *Surface Science* 496 **(2002)** 10
- M.D. Fleit, J.A. Fleck, *J. Chem. Phys.* 78 **(1982)** 301
- J.W. Gadzuk, *Surface Science* 6 **(1967(a))** 133
- J.W. Gadzuk, *Surface Science* 6 **(1967(b))** 159
- T.F. Gallagher, L.M. Humphrey, W.E. Cooke, R.M. Hill, S.A. Edelstein, *Physical Review A* **(1977)** 1098
- J.P. Gauyacq, A.G. Borisov, *J. Phys. : Condens. Matter* 10 **(1998)** 6585
- J.P. Gauyacq, A.G. Borisov, G. Raşeev, A.K. Kazansky, *Faraday Discuss.* 117 **(2000)** 15
- J.P. Gauyacq, A.G. Borisov, H. Winter, *Comments on Atomic and Molecular Physics, Comments on Modern Physics*, 2 **(2000)** D29
- J.J.C. Geerlings, L.F.Tz. Kwakman, J. Los, *Surface Science* 184 **(1987)** 305
- J.J.C. Geerlings, J. Los, J.P. Gauyacq, N.M. Temme, *Surface Science* 172 **(1986)** 257
- D.G. Goryunov, A.G. Borisov, G.E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, *Surface Science* 401 **(1998)** 206
- S.K. Gray, G.G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* 108 **(1998)** 950
- T. Greber, *Surface Science Reports* 28 **(1992)** 1

- K. Griesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann, *Physical Review B* 33 (1986) 5241
- R.W. Gurney, *Physical Review* 47 (1935) 479
- H.D. Hagstrum, *Physical Review* 96 (1954(a)) 325
- H.D. Hagstrum, *Physical Review* 96 (1954(b)) 336
- H.D. Hagstrum, *Physical Review Letters* 43 (1979) 1050
- J. Hanssen, C.F. Martin, P. Nordlander, *Surface Science* 423 (1999) L271
- Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* 97 (1997) 1897
- D.A. Harmin, *Physical Review A* 30 (1984) 2413
- A.U. Hazi, H.S. Taylor, *Physical Review A* 1 (1970) 1109
- T. Hecht, H. Winter, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, A.K. Kazansky, *Physical Review Letters* 84 (2000) 2517
- B. Heinz, H. Morgner, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 96 (1998) 83
- M.C. Heitz, H.D. Meyer, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 1382
- A. Hellman, B. Razaznejad, Y. Yourdshahyan, H. Ternow, I. Zorić, B.I. Lundqvist, *Surface Science* 532 (2003) 126
- R. Hemmen, H. Conrad, *Physical Review Letters* 67 (1991) 1314
- A. Henriët, F. Masnou-Seeuws, *Chem. Phys. Lett.* 101 (1983) 535
- S.B. Hill, C.B. Haich, Z. Zhou, P. Nordlander, F.B. Dunning, *Physical Review Letters* 85 (2000) 5444
- B. Hird, P. Gauthier, J. Bulicz, R.A. Armstrong, *Physical Review Letters* 67 (1991) 3575
- C.C. Hsu, H. Bu, A. Bousetta, J.W. Rabalais, *Physical Review Letters* 69 (1992) 188
- E. Ilisca, K. Makoshi (ed), *Electronic Processes at Solid Surfaces* World Scientific Publishing, 1996
- H. Ishida, *Physical Review B* 38 (1988) 8006
- R. Janev, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 7 (1974(a)) 1506
- R. Janev, *Surface Science* 45 (1974(b)) 609
- P.J. Jennings, R.O. Jones, M. Weinert, *Physical Review B* 37 (1988) 6113
- L.Q. Jiang, Y.D. Li, B.E. Koel, *Physical Review Letters* 70 (1993) 2649
- P.D. Johnson, A.J. Viescas, P. Nordlander, J.C. Tully, *Physical Review Letters* 64 (1990) 942
- S.R. Kasi, M.A. Kang, C.S. Sass, J.W. Rabalais, *Surface Science Reports* 10 (1989) 1
- M. Kato, D.J. O'Connor, K. Yamamoto, R. Souda, *Surface Science* 363 (1996) 150
- A.K. Kazansky, K. Taulbjerg, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 4465

- F.G. Kellert, K.A. Smith, R.D. Rundel, F.B. Dunning, R.F. Stebbins J. Chem. Phys. 72 (1980) 3179
- L. Kleinman, D.M. Bylander, Physical Review Letters 48 (1982) 1425
- G.A. Kimmel, D.M. Goodstein, Z.H. Levine, B.H. Cooper, Physical Review B 43 (1991) 9403
- S. Krischok, J. Günster, D.W. Goodman, O. Höfft and V. Kemper Surface and Interface Analysis 37 (1) (2005) 77-82
- J.A. Knapp, F.J. Himpsel, D.E. Eastman, Physical Review B, 19 (1979) 4952
- C.P. Koch, T. Klüner, R. Kosloff, J. Chem. Phys. 116 (2002) 7983
- C.P. Koch, J.P. Palao, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, Physical Review A 70 (2004) 013402
- V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, J. Chem. Phys. 110 (1999) 9865
- V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, F. Masnou-Seeuws, Physical Review A 62 (2000) 032716
- D. Kosloff, R. Kosloff, J. Comput. Phys. 52 (1983) 35
- R. Kosloff, J. Phys. Chem. 92 (1988) 2087
- R. Kosloff, D. Kosloff, J. Comput. Phys. 63 (1986) 363
- R. Kosloff *Quantum Molecular Dynamics on Grids* dans R.E. Wyatt, J.Z.H. Zhang (ed), *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions* Dekker, New York, 1996
- G-J. Kroes, Prog. Surf. Sci. 60 (1999) 1
- K.C. Kulander (ed) *Time-Dependent Methods for Quantum Dynamics* Elsevier Science Publishers B.V. North-Holland, 1991
- P. Kürpick, U. Thumm, U. Wille, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B 125 (1997(a)) 273
- P. Kürpick, U. Thumm, U. Wille, Physical Review A 56 (1997(b)) 543
- P. Kürpick, U. Thumm, U. Wille, Physical Review A 57 (1998) 1920
- L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics. Non-relativistic theory* Pergamon Press, 1965
- N.D. Lang, A.R. Williams, Physical Review B 18 (1978), 616
- N.D. Lang, Physical Review B 27 (1983) 2019
- D.C. Langreth, P. Nordlander, Physical Review B 43 (1991) 2541
- C. Leforestier, R.H. Bisseling, C. Cerjan, M.D. Fleit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, R. Kosloff, Journal of Computational Physics 94 (1991) 59
- M. Lein, E.K.U. Gross, V. Engel, Physical Review Letters 85 (2000) 4707
- D. Lemoine, G.C. Corey, J. Chem. Phys. 94 (1991) 767
- J.C. Light, I.P. Hamilton, J.V. Lill, J. Chem. Phys. 82 (1984) 1400
- J.V. Lill, G.A. Parker, J.C. Light, Chem. Phys. Lett. 89 (1982) 483

- G.F. Liu, Z. Soubek, J.A. Yarmoff, *Physical Review Letters* 92 **(2004)** 216801
- N. Lorente, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, and J.-P. Gauyacq, *Surface Science* 429 **(1999)** 46.
- N. Lorente, R. Monreal, *Physical Review B* 53 **(1996)** 9622
- N. Lorente, R. Monreal, *Surface Science* 370 **(1997)** 324
- N. Lorente, M.A. Cazalilla, J.P. Gauyacq, D. Teillet-Billy, P.M. Echenique, *Surface Science Letters* 411 **(1998)** L888
- J. Los, J.J.C. Geerlings, *Physics Reports* 190 **(1990)** 133
- Q.B. Lu, D.J. O'Connor, B.V. King, R.J. MacDonald, *Surface Science* 347 **(1996)** L61
- H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg **1993**
- M. Maazouz, L. Guillemot, S. Lacombe, V.A. Esaulov, *Physical Review Letters* 77 **(1996)** 4265
- M. Maazouz, L. Guillemot, V.A. Esaulov, *Physical Review B* 56 **(1997(a))** 9267
- M. Maazouz, A.G. Borisov, V.A. Esaulov, J.P. Gauyacq, L. Guillemot, S. Lacombe, D. Teillet-Billy, *Physical Review B* 55 **(1997(b))** 13869
- D.A. McCormack, G.-J. Kroes, D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* 109 **(1998)** 5177
- G.E. Makhmetov, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, *Europhysics Letters* 27 **(1994)** 247
- G.E. Makhmetov, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B* 100 **(1995)** 342
- G.E. Makhmetov, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, *Surface Science* 366 **(1996)** L769
- V.A. Mandelshtam, T.R. Ravuri, H.S. Taylor, *Physical Review Letters* 70 **(1993)** 1932
- V.A. Mandelshtam, H.S. Taylor, *Physical Review Letters* 78 **(1997)** 3274
- M.A.L. Marques, X. Lopez, D. Varsano, A. Castro, A. Rubio, *Physical Review Letters* 90 **(2003)** 258101
- J.B. Marston, D.R. Anderson, E.R. Behringer, B.H. Cooper, C.A. Di Rubio, G.A. Kimmel, C. Richardson, *Physical Review B* 48 **(1993)** 7809
- F. Martin, M.F. Politis, *Surface Science* 356 **(1996)** 247
- A.J.H.M. Meijer, E.M. Goldfield, S.K. Gray, G.G. Balint-Kurti, *Chem. Phys. Lett.* 293 **(1998)** 270
- J. Merino, J.B. Marston, *Physical Review B* 58 **(1998)** 6982
- Z.L. Miskovic, S.G. Davison, F.O. Goodman, *Physical Review Letters* 71 **(1993)** 4075
- R. Monreal, L. Guillemot, V.A. Esaulov, *J. Phys. : Condens. Matter* **(2003)** 1165
- C. Moore, *Atomic Energy Levels Vol. III* Department of Commerce, National Bureau of Standards : Washington, DC, **1958**

- S. Morisset, F. Aguilon, M. Sizun, V. Sidis, Chem. Phys. Lett. 378 (2003) 615
- H. Müller, R. Hausmann, H. Breiten, V. Kempter, Surface Science 284 (1993) 129
- H. Müller, G. Gador, H. Breiten, V. Kempter, Surface Science 313 (1994) 188
- M.V.R. Murty, Surface Science 500 (2002) 523
- E. Narevicius, D. Neuhauser, H.J. Korsch, N. Moiseyev, Chem. Phys. Lett. 276 (1997) 250
- A. Nauts, R.E. Wyatt, Physical Review Letters 51 (1983) 2238
- D. Neuhauser, M. Baer, J. Chem. Phys. 90 (1989) 4351
- D. Neuhauser, M. Baer, J. Phys. Chem. 94 (1990) 185
- D.M. Newns, Physical Review 178 (1969) 1123
- A. Nourtier, J. Phys. France 50 (1989) 311
- D. Niemann, M. Grether, M. Rösler, N. Stolterfoht Physical Review Letters 80 (1998) 3328
- E.E. Nikitin, S.V. Umanski, *Theory of Slow Atomic Collisions* Springer-Verlag, Berlin, New York, 1984
- P. Nordlander, Physical Review B 53 (1996) 4125
- P. Nordlander, F.B. Dunning, Physical Review B 53 (1996) 8083
- P. Nordlander, F.B. Dunning, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 125 (1997) 300
- P. Nordlander, N.D. Lang, Physical Review B 44 (1991) 13681
- P. Nordlander, J.C. Tully, Physical Review Letters 61 (1988) 990
- P. Nordlander, J.C. Tully, Physical Review B 42 (1990) 5564
- D.J. O'Connor, B.A. Sexton, R.St.C. Smart (ed), *Surface Analysis Methods in Materials Science* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1992
- S. Ogawa, H. Nagano, H. Petek, Physical Review Letters 82 (1999) 1931
- C. Oubre, P. Nordlander, F.B. Dunning, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 8338
- E.G. Overbosch, B. Rasser, A.D. Tenner, J. Los, Surface Science 92 (1980) 310
- R.E. Palmer, Progress in Surface Science 41 (1992) 51
- M.C.G. Passeggi, E.C. Goldberg, J. Ferrón, Physical Review B 35 (1987) 8330
- T. Peng, D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang, R. Schinke, Chem. Phys. Lett. 248 (1996) 37
- W.H. Press, S.A. Tenkolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN* Cambridge University Press, Cambridge, 1982
- J.W. Rabalais (ed) *Low Energy Ion-Surface Interactions* 1994 Wiley New York
- M. Remy, J. Chem. Phys. 53 (1970) 2487
- U.V. Riss, H.D. Meyer, J. Chem. Phys. 105 (1996) 1409
- J.A. Rodrigues, D.W. Goodman, Surface Science Reports 14 (1991) 1

- P.J. Rous, Physical Review Letters 83 (1999) 5086
- P.J. Rous, Computer Physics Communications 137 (2001) 33
- P. Saalfrank, J. Chem. Phys. 113 (2000) 3780
- H. Shao, D.C. Langreth, P. Nordlander, dans *Low Energy Ion-Surface Interactions* 1994 Wiley New York p.118
- H. Shao, P. Nordlander, D.C. Langreth, Physical Review Letters 77 (1996) 948
- M. Scheffler, Ch. Droste, A. Fleszar, F. Maca, G. Machutka, G. Barzel, Physica B 172 (1991) 143
- J.A.M.C. Silva, J. Wolfgang, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, P. Nordlander, D. Teillet-Billy, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 157 (1999) 55
- J.A.M.C. Silva, J. Wolfgang, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, P. Nordlander, D. Teillet-Billy, Surface Science 506 (2002) 145
- B. Simon, Annals of Physics 97 (1976) 279
- J. Sjakste, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B 203 (2003) 49
- J. Sjakste, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, A.K. Kazansky, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. 37 (2004(a)) 1593
- J. Sjakste, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, Physical Review Letters 92 (2004(b)) 156101
- J. Sjakste, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, (2004(c)) à paraître dans Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B
- M.E. Staicu-Casagrande, L. Guillemot, S. Lacombe, V.A. Esaulov, M. Canepa, L. Mattera, L. Pasquali, S. Nannarone, J. Chem. Phys. 113 (2000) 1
- R. Souda, International Journal of Modern Physics, 14 (2000) 1139
- R. Souda, J. Chem. Phys. 114 (2001) 1823
- E. Taglauer, W. Heiland (ed), *Inelastic Particle-Surface Collisions* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1981
- J.P. Taylor, *Scattering Theory : The Quantum Theory of Non-relativistic Collisions* Kriegler, Malabar, FL, 1983
- H. Tal-Ezer, R. Kosloff, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3967
- D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 239 (1990) 343
- D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq, Surface Science 269/270 (1992) 162
- J.C. Tully, Physical Review B 16 (1977) 4324
- E. Yu. Usman, I.F. Urazgil'din, A.G. Borisov, J.P. Gauyacq, Physical Review B 64 (2001) 205405

- J.N.M. Van Wunnik, J.J.C. Geerlings, E.H.A. Granneman, J. Los, *Surface Science* 131 **(1983)** 17
- J.N.M. Van Wunnik, R. Brako, K. Makoshi, D.M. Newns, *Surface Science* 126 **(1983(b))** 618
- A. Vibok, G.G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* 96 **(1992)** 8712
- C.B. Weare, J.A. Yarmoff, *Surface Science* 348 **(1996)** 359
- S. Wethekam, A. Mertens, H. Winter, *Physical Review Letters* 90 **(2003)** 037602
- U. Wille, *Physical Review B* 50 **(1994)** 1888
- H. Winter, *Physics Reports* 367 **(2002)** 387
- G. Witte, J.P. Toennies, *Physical Review B* 62 **(2000)** R7771
- B. Woratshek, W. Sesselman, J. Küppers, G. Ertl, H. Haberland, *Physical Review Letters* 55 **(1985)** 611
- F. Wyputta, R. Zimny, H. Winter, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B* 58 **(1991)** 379
- J.A. Yarmoff, Y. Yang, Z. Sroubeck, *Physical Review Letters* 91 **(2003)** 086104
- J.A. Yeazell, T. Uzer (ed), *The Physics and Chemistry of Wave Packets* John Wiley, Sons **2000**
- M.L. Yu, *Physical Review Letters* 40 **(1978)** 574
- M.L. Yu, *Physical Review Letters* 47 **(1981)** 1325
- A. Zartner, E. Taglauer, W. Heiland, *Physical Review Letters* 40 **(1978)** 1259
- Z. Zhou, C. Oubre, S.B. Hill, P. Nordlander, F.B. Dunning, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. Sect. B* 193 **(2002)** 403
- J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Matter* Pergamon, New York, **1985**
- R. Zimny, Z.L. Mišković, N.N. Nedeljković, Lj.D. Nedeljković, *Surface Science* 255 **(1991)** 135
- R. Zimny, *Surface Science* 292 **(1993)** 325

Ce travail de thèse est une étude théorique et numérique du processus de transfert de charge résonnant (TCR), entre un atome (ion) et une surface métallique pendant une collision. Le TCR correspond au passage d'un électron de l'atome vers le métal, sans changer d'énergie. On étudie le TCR dans des systèmes à plusieurs états électroniques. Ces états peuvent être localisés sur un projectile, ou sur un projectile et sur une impureté de la surface. Une attention particulière est portée aux transitions induites entre différents états du système par le mouvement du projectile.

La Méthode de Propagation de Paquets d'Ondes, qui consiste en une solution directe sur une grille de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, est utilisée dans ce travail.

Dans la première partie de la thèse, on étudie les perturbations locales du TCR entre le projectile (un ion H-) et la surface métallique (Al ou Cu(111)), induits par la présence d'un adsorbat alcalin (Li ou Cs). Un intérêt particulier est porté au caractère 3-corps du TCR (l'électron interagit avec le projectile, l'adsorbat et le substrat). Les résultats pour Cu(111), qui possède une bande interdite projetée dans la direction normale à la surface, sont très différents des résultats pour Al, qui est un prototype du métal à électrons libres. Dans la deuxième partie de la thèse, on étudie le TCR entre des atomes de Rydberg (Xe) et une surface métallique, dans un champ électrique extérieur. Les transitions induites par la collision avec la surface entre les différents états de projectile influencent le TCR. Ces résultats permettent d'expliquer les résultats expérimentaux récents du groupe de F.B. Dunning, Houston, USA.

Ce travail de thèse montre l'importance d'une étude explicite de la dynamique de TCR entre un atome (ion) et une surface métallique pour la compréhension des interactions atome (ion) - surface.

Mots clés : surface métallique, collision, transfert de charge, étude théorique, paquet d'ondes, atome de Rydberg, adsorbat alcalin, ion/atome.

The present work addresses a theoretical and numerical study of the resonant charge transfer (RCT) process during a collision between an atom (ion) and a metal surface. The RCT corresponds to a passage of an electron from the atom to the metal without an energy change. We study the RCT in the systems with several localised states. These states can be localised on the projectile only, or on the projectile and on the impurity at the surface. Special attention is paid to the transitions induced by the projectile motion between different states of the system.

The Wave Packet Propagation Method, which consists in numerical on the grid solution of the time-dependent Schrödinger equation, is used in this work.

In the first part of this work, we study the local perturbation of the RCT between the projectile (H- ion) and the metal surface (Al or Cu(111)), induced by the presence on an alkali adsorbate (Li or Cs). Special attention is paid to the 3-body character of the RCT (the electron interaction with the projectile, the adsorbate and the substrate). The results for Cu(111), which has a projected band gap in the direction normal to the surface, are very different from the results for Al, which is a prototype for free-electron metal. In the second part of this work, we study the RCT between the Rydberg atoms (Xe) and a metal surface, in an external electric field. The collision-induced transitions between different states of the projectile affect the RCT. Our results allow understanding of recent experimental results by the group of F.B. Dunning, Houston, USA.

The present work shows the importance of an explicit study of the dynamics of RCT in course of collision between an atom (ion) and a metal surface for the understanding of atom (ion) - surface interaction.

Key words : metal surface, collision, charge transfer, theoretical study, wave packet, Rydberg atom, alkali adsorbate, ion/atom