



**HAL**  
open science

# Dynamique d'états électroniques excités à la surface d'un film

Dana Codruta Marinica

► **To cite this version:**

Dana Codruta Marinica. Dynamique d'états électroniques excités à la surface d'un film. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2004. Français. NNT : . tel-00008788

**HAL Id: tel-00008788**

**<https://theses.hal.science/tel-00008788>**

Submitted on 15 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 : 7533

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

**THÈSE**

présentée  
pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS 11, ORSAY**

par

Dana Codruta MARINICA

Sujet :

*Dynamique d'états électroniques excités à la surface d'un film  
ultra-mince d'Ar condensé sur un métal*

Soutenue le 10 juin 2004 devant la commission d'examen

M.	Alberto	BESWICK	Rapporteur
M.	Daniel	BORGIS	
M.	Henri	DUBOST	Président
M.	Jean-Pierre	GAUYACQ	
M.	Claude	HENRY	
M.	Daniel	SIMON	Rapporteur
Mme	Dominique	TEILLET-BILLY	Directeur de thèse



*A Elisa et à Cosmin*



Ce mémoire de thèse témoigne du travail de recherche que j'ai effectué entre octobre 2000 et mai 2004 au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires à Orsay. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Victor Sidis pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

J'adresse toute ma gratitude à M. Alberto Beswick et à M. Daniel Simon pour avoir accepté de juger ce travail de thèse en tant que rapporteurs. Je les remercie pour la lecture attentive et critique du manuscrit et pour les commentaires et suggestions très pertinents qu'ils m'ont apportés. Je remercie M. Henri Dubost de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse. Je remercie également les autres membres du jury, M. Daniel Borgis et M. Claude Henry de m'avoir fait l'honneur et le plaisir de participer activement à mon jury de thèse.

Mes remerciements les plus vifs vont à Dominique Billy et à Jean-Pierre Gauyacq pour avoir aiguillé ce travail mais surtout pour m'avoir appris à allier intuition, rigueur et ténacité dans le travail de recherche, pour m'avoir entourée avec beaucoup de disponibilité, d'enthousiasme et de chaleur. Sans leur appui constant et sans leur clairvoyance je n'aurais jamais réussi à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance et de mon amitié.

Je remercie chaleureusement Andrei Borissov d'avoir participé à une partie de ce travail. Ses idées, suggestions et conseils m'ont été plus que profitables et son soutien implicite m'a réconforté dans les moments de doutes.

Merci à Christophe Ramseyer de m'avoir accueillie pendant un mois dans son groupe au Laboratoire de Physique Moléculaire à Besançon où j'ai passé un excellent séjour, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Je remercie toutes les personnes du LCAM, l'atmosphère qu'elles ont su y créer m'a aidée à passer des moments très agréables tout au long de ma thèse. Merci à tous ceux qui m'ont soutenue, aidée ou encouragée durant ces années, je pense en particulier à Nathalie Rougeau, Solange Sandmeier, Roger Azria et François Aguillon. Je ne peux pas clôturer ce chapitre sans remercier les « poupons » qui ont participé, à un moment ou à un autre pendant ma thèse, à la vie de la pouponnière : Sabine, Momo, Magda, Jelena, Patrick, Mathieu. La complicité qui y régnait a été pour moi très remontante.

Merci Alina et Viorel, Gratiela et Bogdan, Jelena, Mathieu, Monica et Adrian, Ovidiu, Patou, Sabine, Sorin, Thérèse et Pierre d'être mes amis.

Merci à mes parents pour leur amour inconditionnel et pour la confiance qu'ils m'ont toujours montrée. Merci à mes beaux-parents pour la compréhension et le soutien précieux dont ils ont fait preuve durant ma dernière année de thèse.

Merci Cosmin pour la confiance que tu as en moi, pour ton enthousiasme, pour la patience avec laquelle tu as supporté mon humeur massacrant pendant la rédaction de la thèse. Merci à Elisa d'avoir changé ma vie et de ne pas avoir boudé pendant les périodes où je n'étais pas une maman très disponible.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Description Microscopique de la Couche Diélectrique</b>	<b>19</b>
2.1	Introduction . . . . .	19
2.2	Interaction électron - atome d'Ar . . . . .	21
2.3	Structure d'adsorption d'un film ultra-mince d'Ar sur un substrat de Cu . . . . .	26
2.3.1	Potentiels d'interaction interatomique . . . . .	28
2.3.2	Adsorption de 1 – 4 mono-couches d'Ar sur un substrat de Cu(100) . . . . .	30
2.4	Interaction électron-film d'Ar adsorbé sur métal . . . . .	34
2.5	Structure de bandes de l'Ar solide . . . . .	40
2.6	Conclusions . . . . .	45
2.7	Annexe :Calcul du potentiel électron - diélectrique solide . . . . .	47
2.8	Annexe : Méthode de recuit simulé . . . . .	49
<b>3</b>	<b>Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique</b>	<b>55</b>
3.1	Introduction . . . . .	55



## TABLE DES MATIÈRES

---

3.2	Propagation de paquets d'ondes . . . . .	58
3.2.1	Principe de la méthode . . . . .	59
3.2.2	Représentation spatiale . . . . .	60
3.2.3	La méthode de Fourier . . . . .	62
3.2.4	Remarques sur le choix de la base . . . . .	63
3.2.5	Evaluation de l'Hamiltonien . . . . .	64
3.2.6	Potentiel complexe absorbant . . . . .	66
3.2.7	Propagation temporelle . . . . .	67
3.2.8	Grille 3D . . . . .	68
3.2.9	Analyse du paquet d'ondes ; Extraction des énergies et des fonctions d'onde . . . . .	70
3.3	Modes angulaires couplés (CAM) . . . . .	73
3.3.1	Principe de la méthode . . . . .	75
3.3.2	La base des fonctions d'onde . . . . .	75
3.3.3	Interaction électron - molécule . . . . .	76
3.3.4	Interaction électron - substrat . . . . .	78
3.3.5	Les équations couplées . . . . .	79
3.3.6	Extraction de la position et de la largeur de la résonance . . . . .	80
3.4	Conclusions . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Etats image et résonances Ar/Cu</b>	<b>89</b>
4.1	Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100) . . . . .	90

## TABLE DES MATIÈRES

4.1.1	Généralités sur les états image . . . . .	90
4.1.2	Potentiel électron - système . . . . .	97
4.1.3	Fonctions d'ondes des états images à $k_{\parallel} = 0$ . . . . .	101
4.1.4	Energies et durées de vie à $k_{\parallel} = 0$ . . . . .	106
4.1.5	Masses effectives . . . . .	110
4.2	Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu à électrons libres . . . . .	112
4.2.1	Potentiel modèle électron - système . . . . .	113
4.2.2	Energies et durées de vie des résonances . . . . .	114
4.3	Ar(0-4ML)/Cu(100) . . . . .	118
4.3.1	Densité d'états projetée . . . . .	119
4.3.2	Fonctions d'onde des résonances . . . . .	123
4.3.3	Dispersion des énergies et largeurs de la résonance $n'=1$ . . . . .	127
4.4	Conclusions . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Effet de site d'adsorption sur la résonance <math>N_2^- (^2\Pi_g)</math></b> . . . . .	<b>139</b>
5.1	Introduction . . . . .	139
5.2	Généralités sur les résonances moléculaires des molécules physisorbées . . . . .	140
5.3	Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal . . . . .	147
5.4	Potentiel d'interaction électron-surface recouverte d'une monocouche d'Ar . . . . .	155
5.5	Diffusion d'un électron par le système . . . . .	157
5.5.1	Conditions du calcul et convergence . . . . .	162

## TABLE DES MATIÈRES

---

5.6	Résultats . . . . .	165
5.6.1	Effets de l'orientation de la molécule sur les caractéristiques de la résonance . . . . .	165
5.6.2	Comparaison au modèle de diélectrique continu . . . . .	176
5.6.3	Comparaison avec des résultats expérimentaux . . . . .	180
5.7	Conclusions . . . . .	183
<b>6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>189</b>

# Chapitre 1

## Introduction

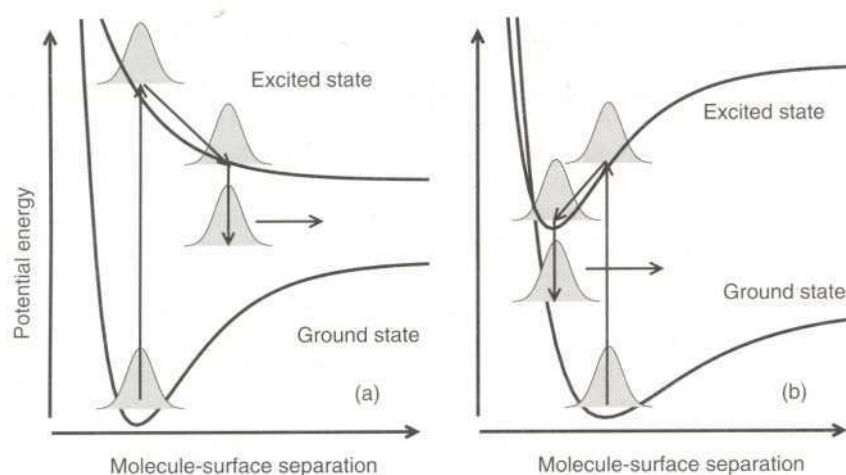
L'interface entre la surface d'un solide et un gaz est le siège de nombreux processus physico-chimiques, tels que adsorption d'atomes et de molécules, désorption, oxydation, passivation, etc... ainsi que de réactions catalysées par la surface conduisant à la synthèse de nouvelles molécules. Il est très important de connaître les mécanismes élémentaires à l'origine de la réactivité de surface, les différentes étapes et paramètres déterminants, afin d'éventuellement pouvoir agir sur l'étape limitante et contrôler ainsi ces réactions en surface. La démarche employée dans ce domaine a été d'étudier ces processus sur des surfaces parfaitement caractérisées du point de vue cristallographique où l'adsorption des espèces atomiques et moléculaires impliquées peut être connue et contrôlée.

Certaines réactions se produisent d'elles-mêmes sur la surface. Du fait de l'interaction des réactants (atomes ou molécules) avec le substrat, certaines liaisons intramoléculaires s'affaiblissent, de nouvelles liaisons entre les réactants et la surface sont créées, les réactants peuvent être amenés plus près les uns des autres qu'en phase gazeuse, les molécules sont alignées l'une par rapport à l'autre et par rapport au substrat, les espèces adsorbées peuvent diffuser sur la surface. L'interaction entre réactants peut ainsi être favorisée, conduisant à la formation de nouvelles liaisons et donc à la synthèse de nouvelles espèces. Il s'agit dans ce cas de la catalyse hétérogène. Comme exemple, la réaction de production d'ammoniac à partir des molécules d'azote et d'hydrogène, catalysée par le fer ou des métaux de transitions de la même colonne du système périodique, a été élucidée dans les années 1970 ( (Bozso et al., 1977a) et (Bozso et al., 1977b)), bien après la production à l'échelle industrielle de cette molécule qui remonte

## Chapitre 1: Introduction

au début du siècle dernier.

D'autres réactions pour se produire doivent être induites par une action extérieure (chaleur, photons ou électrons) et dans de nombreux cas c'est une excitation électronique initiale qui déclenche l'évolution du système. Les états électroniques excités des réactants sont des intermédiaires extrêmement efficaces des processus réactifs. Les particules lourdes se trouvent, suite à l'excitation, plongées dans une nouvelle énergie potentielle et se mettent à évoluer selon celle-ci. Ceci peut conduire à l'excitation vibrationnelle ou à la dissociation. Si la liaison molécule (atome) - surface est concernée, le mouvement adsorbat-surface peut être excité et conduire à la désorption de l'adsorbat. Dans le cas d'une liaison intramoléculaire, la vibration intramoléculaire peut être excitée et la rupture de cette liaison correspond à une dissociation ou fragmentation de la molécule adsorbée.



**FIG. 1.1:** Mécanisme de désorption induite par transitions électroniques : a) modèle Menzel-Gomer-Redhead ; b) modèle Antoniewicz

Le mécanisme par lequel le mouvement électronique se couple avec le mouvement nucléaire de la molécule peut être illustré par le modèle microscopique de Menzel-Gomer-Redhead (MGR) ((Menzel and Gomer, 1964), (Redhead, 1964)) proposé pour expliquer la désorption d'un adsorbat d'une surface métallique. Dans ce modèle, l'excitation génère une transition Franck-Condon de l'état fondamental du système adsorbat-surface vers un état antiliant qui mène à la désorption. L'adsorbat excité électroniquement subit une force qui l'éloigne de la surface et retombe dans l'état fondamental par une transition Franck-Condon. L'énergie cinétique accu-

---

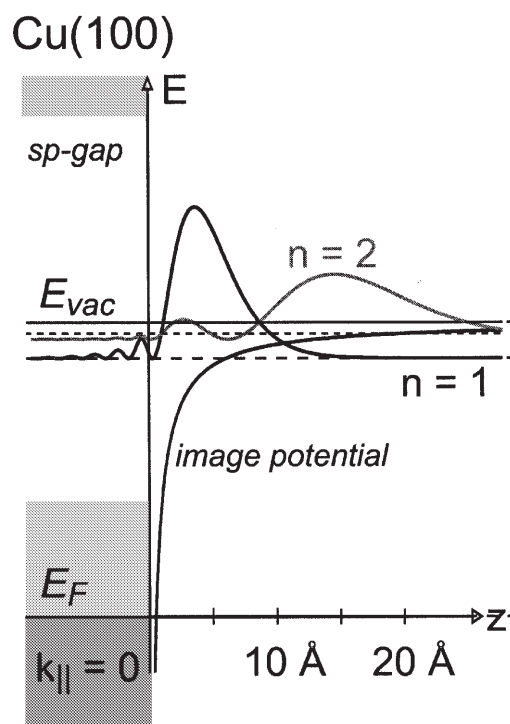
mulée peut suffire pour franchir la barrière de désorption. Un mécanisme fondamentalement similaire a été proposé par Antoniewicz (Antoniewicz, 1980) pour expliquer la désorption induite par transitions électroniques dans le cas où l'état excité correspond à un ion transitoire (résonance). L'adsorbat excité est d'abord accéléré vers la surface dans le potentiel image et ensuite rebondit. Comme dans le cas précédent, suite à l'excitation - désexcitation, l'énergie gagnée est transférée au mouvement du centre de masse de l'adsorbat et ceci peut mener à la désorption. Les deux mécanismes sont schématisés dans la figure 1.1.

## Etats excités en surface

Les états électroniques excités jouent un rôle important, tel que illustré par les mécanismes décrits ci-dessus, dans des processus physico-chimiques qui ont lieu sur une surface. Il est, par conséquent, très utile de connaître et de caractériser les propriétés de ces états en termes d'observables (énergie et durée de vie, par exemple). Le sujet de la thèse porte sur deux types d'états électroniques excités en surface : des états délocalisés (états image) et des états localisés sur des molécules adsorbées (ions négatifs transitoires ou résonances).

Les états image sur des métaux (Echenique and Pendry, 1978), (Desjonquères and Spanjaard, 1996) sont des états excités de surface qui correspondent à un électron piégé temporairement dans le potentiel de type Coulomb (potentiel image) créé par la charge de polarisation que l'électron induit dans le métal (charge image). Leur existence est conditionnée par la présence d'une bande interdite projetée sur la surface qui empêche l'électron de pénétrer dans le métal à des énergies situées aux alentours du niveau du vide (voir figure 1.2). L'électron image est localisé dans la direction normale à la surface (le premier état image se trouve typiquement à quelques *u.a.* du plan image du métal) et il est délocalisé dans la direction parallèle à la surface, ayant un mouvement quasi-libre dans cette direction. Du fait de la forme du potentiel image, les énergies de ces états correspondant à la quantification du mouvement électronique normal à la surface forment une série infinie de type Rydberg qui converge vers le niveau du vide.

Pour un métal dans son état fondamental, les états images sont non occupés. Ils peuvent être peuplés soit par des électrons chauds (électrons excités du métal, d'énergie négative par rapport au niveau du vide), soit par des électrons d'énergie positive qui, diffractés sur la surface du métal, se retrouvent avec une énergie négative dans la direction normale à la surface dû à des processus umklapp (changement de l'impulsion parallèle à la surface égal à un des



**FIG. 1.2:** Schéma du potentiel image et de la structure de bandes projetée de Cu(100), à  $k_{\parallel} = 0$ . La bande interdite projetée génère dans le potentiel image une série de Rydberg d'états non-occupés  $n = 1, 2, \dots$ , les états image. Les densités de probabilité des deux premiers états ( $n = 1$  et  $n = 2$ ) sont montrées sur le dessin.

vecteurs du réseau réciproque de surface). A basse température, les états image se désexcitent principalement via des collisions inélastiques avec les électrons du substrat métallique (processus multi-électroniques). Leur durée de vie est généralement comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de  $fs$ . Du point de vue expérimental, les états image sur des métaux ont été étudiés par photoémission inverse (Johnson and Smith, 1982), par photoémission à deux photons (Giesen et al., 1985), par microscopie à effet tunnel (Binning et al., 1985) et plus récemment la dynamique de ces états a été suivie directement en temps dans les expériences de photo-émission à deux photons résolue en temps (Schoenlein et al., 1991).

Le deuxième type d'états excités étudiés dans cette thèse, les ions négatifs moléculaires transitoires (résonances) (voir, par exemple, pour les molécules isolées les revues (Schulz, 1973), (Allan, 1989) et pour les molécules adsorbées (Sanche, 1990), (Palmer and Rous, 1992)), sont

---

des états électroniques correspondant au piégeage temporaire d'un électron par la molécule. Selon son énergie, l'électron peut s'attacher à la molécule dans son état électronique fondamental dans un état quasi-lié (processus monoélectronique, résonance de forme) ou à la molécule dans un état électronique excité lors d'une collision (processus bi-électronique), lié (résonance de Feshbach) ou quasi-lié (résonance de forme) par rapport à l'état parent. Après un certain temps (la durée de vie de la résonance), l'ion négatif se détruit par autodétachement, la molécule neutre pouvant se retrouver dans un état excité (électroniquement, vibrationnellement ou rotationnellement), dissociatif ou non. Dans certains cas, les noyaux de la molécule peuvent se séparer pendant la durée de vie de la résonance, ce qui implique la dissociation de l'ion négatif. Les ions négatifs des molécules adsorbées sur des surfaces ont été observés expérimentalement via les effets qu'ils produisent dans différents types de processus d'excitation, dont on peut citer quelques exemples :

- par impact direct d'électrons sur la surface, dans des processus d'excitation vibrationnelle ( (Demuth et al., 1981), (Sanche and Michaud, 1981)), de désorption stimulée par électrons (ESD) (exemple : ions  $O^-$  désorbés de l'oxygène condensé, (Azria et al., 1987)) ou dans des réactions induites par impact d'électrons (exemple : formation d'ozone (Lacombe et al., 1997))
- par des électrons chauds, produits par impact de photons sur le substrat, dans les expériences de photodésorption de molécules excitées vibrationnellement (e.g. :  $NO/Pt(111)$  (Buntin et al., 1988), (Gadzuk et al., 1990)) ou photodésorption d'ions négatifs produits par capture d'électrons (e.g. :  $Cl^-$  désorbé de  $CCl_4/Ag(111)$ , (Dixon-Warren et al., 1991))
- par des électrons tunnel injectés localement sur l'adsorbat par la pointe d'un microscope à effet tunnel (STM)(e.g. : dissociation de  $O_2/Ag(110)$  (Ho, 2002), excitation rotationnelle de  $O_2/Pt(111)$  (Stipe et al., 1998), (Teillet-Billy et al., 2000)).

Les états image sont situés dans la même région de l'espace que les molécules adsorbées et les deux types d'états excités, localisés et délocalisés, peuvent s'influencer mutuellement. Pour les résonances moléculaires, les états image représentent dans certains cas des voies d'excitation ou de désexcitation possibles, changeant ainsi les caractéristiques des ions négatifs transitoires ( (Hotzel et al., 1998), (Rous, 1995), (Nagesha and Sanche, 1998)). De même, les états image sont très sensibles à la présence d'adsorbats sur la surface . Les adsorbats modifient (dans le cas des adsorbats ordonnés) ou brisent (dans le cas des adsorbats isolés) la symétrie translationnelle des électrons image parallèlement à la surface. La relaxation des états image est alors modifiée



## Chapitre 1: Introduction

---

soit à cause du changement du potentiel exploré par les électrons image (dans le cas des adsorbats ordonnés), soit à cause de l'apparition de nouvelles voies de relaxation, élastiques (via la diffusion de l'électron image par les adsorbats, (Weinelt, 2001), (Borisov et al., 2003b), (Borisov et al., 2003a)) ou inélastiques (via le couplage avec le mouvement nucléaire des molécules adsorbées) (Hotzel et al., 2000).

Dans les mécanismes réactionnels, l'énergie électronique transférée vers l'énergie cinétique des noyaux dépend du temps que le système passe dans l'état excité, c'est à dire de sa durée de vie. Dans le cas de la diffusion électronique résonnante sur des molécules diatomiques, Gadzuk et Sunjic (Gadzuk and Sunjic, 1990) ont montré comment l'efficacité de l'excitation vibrationnelle induite par un électron diffusé est reliée à la durée de vie ( $\tau_R$ ) de l'ion négatif transitoire formé. Ils ont approximé les courbes d'énergie potentielle de la molécule neutre et de l'ion négatif par des potentiels d'oscillateurs harmoniques, caractérisés par la même constante de raideur ( $k$ ) et déplacés (de  $\Delta R$ ). La probabilité ( $P_0(\tau_R)$ ) de retrouver la molécule dans l'état vibrationnel fondamental après la collision prend une forme simple donnée par :

$$P_0(\tau_R) = \exp[-2\beta(1 - \cos \omega_0 \tau_R)] \quad (1.1)$$

où  $\omega_0$  est l'énergie d'un quantum de vibration,  $\beta = \Delta \epsilon_r / \omega_0$ ,  $\Delta \epsilon_r = k \Delta R^2 / 2$ . Si la durée de vie  $\tau_R$  est beaucoup plus courte que la période de vibration de l'ion négatif, alors la molécule a été très peu excitée vibrationnellement : la probabilité de la retrouver dans l'état fondamental de vibration après la collision est très proche de 1. Dans le cas de la photodésorption des molécules, Gadzuk (Gadzuk, 1995) a relié le taux de désorption aux temps caractéristiques du processus : période vibrationnelle de l'ion négatif formé, période de vibration molécule-surface et durée de vie de l'ion négatif. Ce résultat illustre très bien le fait que l'efficacité d'un intermédiaire résonnant dépend de façon cruciale de sa durée de vie : une trop courte durée de vie limite sévèrement l'efficacité.

La durée de vie des états électroniques excités en surface est donc un paramètre clé qui détermine l'efficacité des processus en surface impliquant des électrons. Pour arriver à contrôler ces processus il est tentant de chercher à ajuster la durée de vie des états excités et en particulier d'essayer de l'allonger. Ceci peut être réalisé en modifiant l'environnement de ces états, auquel les propriétés des états sont très sensibles. Le sujet de la thèse s'adresse à la modification de la durée de vie des états excités par l'environnement.

Sur les surfaces métalliques, les états électroniques excités ont en général des durées de

---

vie très courtes, de l'ordre de  $10^{-15}s$  si un transfert résonnant de charge (processus mono-électronique) peut avoir lieu entre les états excités et la surface. Si le transfert résonnant est absent, la relaxation des états excités vers la surface se fait par des processus non- résonnants impliquant plusieurs électrons (processus type Auger), qui sont moins rapides que les processus résonnants.

Un espaceur diélectrique interposé entre le métal et le vide modifie les propriétés électroniques à l'interface et en particulier il diminue considérablement la transmission d'électrons dans une certaine bande d'énergie. On peut donc espérer, à l'aide d'un tel espaceur, réduire le couplage entre le métal et les états excités en surface et rallonger ainsi la durée de vie de ces états.

Un tel effet de rallongement de durée de vie des états électroniques excités et ses implications sur des processus possibles ont été montrés récemment dans des expériences de type pompe-sonde résolues en temps. Ces expériences ont suivi la dynamique de localisation des états image sur des systèmes composés de quelques monocouches de molécules organiques polaires (diélectriques avec affinité électronique négative) condensées sur métal. Un électron image initialement délocalisé parallèlement à la surface devient, après un certain temps, localisé dans cette direction. L'électron est piégé dans le puits de potentiel qu'il induit autour de lui dans la couche diélectrique du fait du couplage avec les phonons optiques inter- et intramoléculaires de la couche adsorbée (formation d'un polaron localisé dans le cas de couches ultraminces d'alcanes/Ag(111), (Ge et al., 1998)) ou du fait de la réorientation des molécules (solvatation dans le cas des couches ultraminces de nitriles/Ag(111), (Miller et al., 2002)). Pour que cette localisation ait lieu il faut que la durée de vie des états image soit suffisamment longue, dans ce cas au moins de l'ordre de quelques centaines de *fs*.

Dans la thèse, je me suis intéressée à l'effet d'un isolant en couches ultraminces sur la dynamique des états électroniques excités. J'ai considéré le cas d'une couche atomique de gaz rare (Ar) et j'ai étudié deux exemples qui mettent en évidence un effet de l'environnement très fort.

## **Couches isolantes de gaz rare déposées sur métal**

Les solides massifs de gaz rare ont des propriétés relativement bien connues. Ils se condensent à très basse température dans une structure *cfc*. Du point de vue électronique, ce sont des isolants avec une bande interdite qui sépare la bande de valence de la première bande de conduction

## Chapitre 1: Introduction

---

très large (d'environ  $21\text{eV}$  pour le Ne à  $9\text{eV}$  pour le Xe, (Schwentner et al., 1985)). Le fond de la bande de conduction de ces solides est proche du niveau du vide, et situé soit au dessus du niveau du vide pour Ne et Ar, soit en dessous du niveau du vide pour Kr et Xe (Schwentner et al., 1985). Un électron en excès a une mobilité très grande dans ces solides.

Les couches de gaz rare ultraminces se physisorbent sur un substrat métallique dans une structure *cfc* dans la direction (111). Le couplage avec le substrat et la dimensionalité réduite de ces systèmes modifient légèrement les paramètres de leur structure cristallographique par rapport aux solides massifs.

Les propriétés électroniques des couches ultra-minces de gaz rare adsorbées sur métal sont très intéressantes, la transmission et la réflexion d'un électron diffusé par ces systèmes étant des paramètres clé dans les problèmes abordés. Le comportement des états électroniques étudiés peut par exemple être très différent selon que ces états tombent devant la bande interdite ou devant la bande de conduction de la couche isolante. On s'attend à ce que les propriétés électroniques des couches ultraminces soient différentes des propriétés du solide massif, ceci étant dû en grande partie à leur taille finie dans l'une des dimensions.

Les couches ordonnées de gaz rare ont été utilisées comme espaceurs dans trois situations physiques différentes : états image ( (Merry et al., 1993), (McNeill et al., 1996), (Wolf et al., 1996), (Wong et al., 1999) (Berthold et al., 2000), (Berthold et al., 2004)), diffusion résonnante des électrons sur des molécules adsorbées (Michaud and Sanche, 1990) et transfert de charge ( (Keller et al., 1998), (Akbulut et al., 1995)). Deux d'entre elles (états image et résonances) sont l'objet de cette thèse.

### Modèles théoriques

Jusqu'à présent, les films de diélectrique de quelques couches d'épaisseur déposés sur des métaux ont été décrits par des modèles de milieu diélectrique continu (Cole, 1971; McNeill et al., 1996; R. L. Lingle et al., 1996a; Hotzel et al., 1999; Nordlander and Modisette, 1997). Dans ce contexte, l'interaction entre un électron et un métal semi-infini recouvert d'un diélectrique d'épaisseur finie est représentée par un potentiel à une dimension dont la description est basée essentiellement sur des considérations d'électrostatique classique.

Schématiquement, un électron devant un métal induit des charges de polarisation à l'inter-

---

face vide-métal. Les charges de polarisation écrantent le champ de l'électron sur la surface du métal. L'effet de ces charges, dans le vide, peut être représenté par une charge image, de charge égale et opposée à celle de l'électron qui l'a induite, située symétriquement à l'électron par rapport à l'interface. Si l'on dépose un film diélectrique sur la surface métallique, l'effet des charges de polarisation induites par l'électron dans ce système à deux interfaces (métal - diélectrique et diélectrique - vide) peut être représenté par une série infinie de charges images (Cole, 1971). En électrostatique classique, le potentiel qui décrit l'interaction entre l'électron et le système formé par un film diélectrique sur un métal dépend de la distance de l'électron à la surface du métal et des caractéristiques macroscopiques du milieu diélectrique : épaisseur et constante diélectrique statique ( $\epsilon$ ) ; il est divergent près des deux interfaces. Physiquement, les charges de polarisation qui apparaissent aux interfaces sont réparties sur une certaine épaisseur et les potentiels qui en résultent sont "réguliers". Dans les modèles de milieu diélectrique continu utilisés et présentés dans la littérature, les divergences du potentiel aux interfaces sont enlevées par une procédure ad hoc et les potentiels au voisinage de l'interface restent finis. A l'intérieur du film diélectrique, l'électron subit, en dehors du potentiel électrostatique dû aux images électriques, le potentiel dû à l'interaction avec les atomes du solide. Celui-ci est pris en compte de manière moyennée par l'intermédiaire de l'affinité électronique ou énergie du fond de la bande de conduction électronique du diélectrique solide (R. L. Lingle et al., 1996a; Hotzel et al., 1999) et, dans certains cas (Hotzel et al., 1999) par la masse effective de l'électron dans le solide .

Le modèle de diélectrique continu s'est révélé très pertinent et a été utilisé avec succès dans de nombreuses études : états image sur des couches diélectriques ultra-minces adsorbées sur métaux (alkanes /Ag(111) ( R. L. Lingle et al., 1996a), (R. L. Lingle et al., 1996b)), Xe /Cu(111) (Hotzel et al., 1999)), diffusion résonnante des électrons sur des molécules adsorbées (N<sub>2</sub>) sur des films de diélectrique formés par plusieurs mono-couches (Ar, Xe) ((Marinica et al., 2001), voir l'article en Appendice), polarisation des agrégats( (Stampfli and Bennemann, 1988), (Stampfli, 1995)), transfert de charge (Nordlander and Modisette, 1997).

Physiquement, la présence d'une couche mince isolante entre métal et vide a pour effet d'isoler le métal et le vide et de rendre difficile le transfert électronique à travers la couche diélectrique. La forte diminution du transfert modifie fortement les caractéristiques des systèmes mentionnés ci dessus (voir les chapitres 4 et 5). Le modèle de diélectrique continu prend cet effet en compte, ce qui explique son succès dans quelques systèmes.

## Chapitre 1: Introduction

---

Cependant, ce modèle présente des faiblesses :

- Dans un certain nombre de cas, sa mise en oeuvre a nécessité l'ajustement de paramètres pour permettre de reproduire les résultats expérimentaux (Hotzel et al., 1999). Malgré cet ajustement, certains systèmes n'ont pas pu être décrits par un modèle de diélectrique continu ; Berthold et ses collaborateurs ((Berthold et al., 2002), (Berthold et al., 2004)) ont rencontré ce problème dans le cas des états image dans le système Ar/Cu(100), qui fait entre autres l'objet de cette thèse. Ces auteurs ont alors proposé un modèle monodimensionnel, avec des paramètres ajustables, qui combine les propriétés diélectriques du milieu continu et une structure atomique du film d'Ar le long de la normale à la surface.
- Pour le traitement des films ultra - minces (de quelques couches atomiques) posés sur métal, les effets d'écrantage diélectrique et les propriétés de bande de conduction peuvent ne pas être bien décrits par les paramètres qui caractérisent le solide massif (constante diélectrique, affinité électronique). On peut en effet penser qu'une taille minimale soit nécessaire pour que ces diverses propriétés atteignent leur valeur dans le solide massif. Une simple monocouche par exemple devrait avoir des propriétés d'écrantage différentes de celle du solide massif.
- Le potentiel à l'interface diélectrique-vide est rendu régulier avec une forme choisie arbitrairement près de cette interface ; ceci peut induire des effets qui, pour des films de quelques couches atomiques d'épaisseur, ne sont pas négligeables par rapport aux effets physiques recherchés. On peut se poser la question de la justification d'enlever la divergence, indépendamment de la justification du choix de la méthode de régularisation.
- A l'intérieur du diélectrique, le mouvement de l'électron est traité librement. Même le choix d'une masse effective différente de celle d'un électron libre ne peut pas reproduire correctement la propagation d'un électron dans ce diélectrique. La structure microscopique cristallographique et son effet sur le mouvement électronique ne sont absolument pas pris en compte. De plus, le choix d'une masse "effective" à l'intérieur du diélectrique souffre des mêmes problèmes que le choix des autres paramètres (différence entre couche mince et milieu massif).
- L'hypothèse d'un potentiel mono- dimensionnel limite l'étude à des cas où l'électron se déplace librement parallèlement à la surface, et, plus généralement, à des cas où les mouvements parallèle et perpendiculaire à la surface sont découplés.
- Dans certains processus, comme par exemple la diffusion des électrons par des molécules adsorbées sur des couches ultra - minces de diélectrique, l'environnement proche des mo-

---

lécules et le site d'adsorption jouent un rôle très important. On s'attend à distinguer entre des effets locaux (ou dépendants du site) et non-locaux dans la diffusion d'un électron par les couches de gaz rare.

Un traitement propre des propriétés électroniques du système, notamment de la transmission d'un électron de faible énergie à travers de telles couches, s'impose. Les propriétés électroniques sont sensibles à la structure cristallographique du gaz rare condensé et une description microscopique des couches ultraminces s'est avérée alors indispensable. Cette thèse est consacrée au développement d'une description microscopique de l'interaction d'un électron de faible énergie avec une couche ultramince de gaz rare adsorbée sur un substrat métallique. Cette description est ensuite utilisée pour étudier l'effet de la présence d'une couche diélectrique adsorbée sur un métal sur deux types d'états excités en surface : les états images et les ions négatifs moléculaires transitoires.

## **Organisation du manuscrit**

Ce manuscrit de thèse est conçu de la manière suivante :

Le Chapitre 2 présente le modèle microscopique "3D" développé pour décrire les couches atomiques d'Ar (1-4 monocouches (ML)). Le potentiel d'interaction entre l'électron et les monocouches est dérivé en trois étapes. Premièrement, un potentiel modèle qui reproduit la diffusion électron-atome d'Ar à basse énergie est construit. Dans un deuxième temps, la structure d'adsorption des couches d'Ar sur un substrat métallique est déterminée en minimisant l'énergie totale du système adsorbats+substrat. Finalement, le potentiel entre l'électron et le système est calculé en tenant compte de l'effet de polarisation à plusieurs corps des atomes d'Ar adsorbés. Le modèle est testé sur les propriétés électroniques de la bande de conduction du solide massif d'Ar.

Le Chapitre 3 présente le principe des méthodes utilisées dans la thèse pour traiter la dynamique de l'électron dans le système : la méthode de Propagation de Paquets d'Ondes (WPP) et la Méthode des Modes Angulaires Couplés. Ces méthodes permettent de déterminer quantitativement les observables associées aux états étudiés : énergies et durées de vie.

Le Chapitre 4 présente les résultats sur les états électroniques excités délocalisés qui se trouvent à l'extérieur (états image) ou à l'intérieur (résonances de puits quantique) de la couche diélectrique. Deux types d'états image sont considérés : le cas d'une couche d'Ar condensée

## Chapitre 1: Introduction

---

sur un métal à bande interdite projetée et celui d'une couche d'Ar condensée sur un métal à électrons libres. Les propriétés des états (énergie et durée de vie) sont analysées en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée au point  $\Gamma$  ( $k_{\parallel} = 0$ ). Le mouvement de l'électron parallèle à la surface est également étudié et la masse effective extraite de ce calcul. Dans le cas des états image sur Ar/Cu(100), les résultats sont comparés à des résultats expérimentaux (Marinica et al., 2002), (Berthold et al., 2002). Pour les résonances de puits quantique sur le même système, les résultats obtenus sont comparés à une étude expérimentale très récente (Höfer, 2003).

Le Chapitre 5 est consacré à l'étude de la diffusion résonnante d'un électron sur une molécule de  $N_2$  physisorbée sur le système formé par un métal recouvert d'une monocouche d'Ar adsorbée. L'effet de l'orientation et du site d'adsorption de la molécule sur le système sont discutés. Les propriétés de la résonances (énergie, largeur) sont analysées en fonction de la distance molécule -surface. Les résultats sont comparés au cas d'une molécule isolée et d'une molécule physisorbée sur un métal propre, ainsi qu'aux résultats obtenus dans une approche de milieu continu.

L'Appendice contient une étude de la dynamique de l'excitation vibrationnelle par impact d'électrons de la molécule de  $N_2$  adsorbée sur quelques couches de gaz rare (Ar ou Xe) condensées sur métal. Le gaz rare est traité dans ce cas par un modèle de diélectrique continu. L'effet de l'environnement sur l'excitation vibrationnelle est analysé via les probabilités d'excitation vibrationnelle. Les résultats théoriques (sections efficaces inélastiques) sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus dans le groupe du Prof. L. Sanche de Sherbrooke, Canada.

Résumé, conclusions et perspectives de ce travail de thèse sont ensuite exposés.

# Bibliographie

- M. Akbulut, N. J. Sack, et T. E. Madey. *Low energy ( $< 5$  eV)  $F^+$  and  $F^-$  ion transmission through condensed layers of water : enhancement and attenuation processes.* Phys. Rev. Lett., **75**, 3414, 1995.
- M. Allan. *Study of triplet states and short-lived negative ions by means of electron impact spectroscopy.* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **48**, 219, 1989.
- P. R. Antoniewicz. *Model for electron-stimulated desorption and photon-stimulated desorption.* Phys. Rev. B, **21**, 3811, 1980.
- R. Azria, L. Parenteau, et L. Sanche. *Dissociative attachment from condensed  $O_2$  : violation of the selection rule  $\Sigma^-$  to or from  $\Sigma^+$ .* Phys. Rev. Lett., **59**, 638, 1987.
- W. Berthold, P. Feulner, et U. Höfer. *Decoupling of image-potential states by Ar mono- and multilayers.* Chem. Phys. Lett., **358**, 502, 2002.
- W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, et D. Menzel. *Influence of Xe adlayer morphology and electronic structure on image-potential state lifetimes of Ru(0001).* Chem. Phys., **251**, 123, 2000.
- W. Berthold, F. Rebenrost, P. Feulner, et U. Höfer. *Influence of Ar, Kr and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100).* Appl. Phys. A, **78**, 131, 2004.
- G. Binning, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, et A. R. Williams. *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission : Image and Field States.* Phys. Rev. Lett., **55**, 991, 1985.
- A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, et A. K. Kazansky. *Effect of various adsorbates in dephasing and population decay of the Cu(100) image potential states.* Surf. Sci., **540**, 407, 2003a.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- A. G. Borisov, A. K. Kazansky, et J. P. Gauyacq. *Dephasing and population decay of the Cu(100) and (111) image potential states induced by scattering on low coverage alkali adsorbates*. Surf. Sci., **526**, 72, 2003b.
- F. Bozso, G. Ertl, et M. Weiss. *Interaction of Nitrogen with Iron surfaces. I. Fe(100) and Fe(111)*. J. Catal., **49**, 18, 1977a.
- F. Bozso, G. Ertl, et M. Weiss. *Interaction of Nitrogen with Iron surfaces. II. Fe(110)*. J. Catal., **50**, 519, 1977b.
- S. A. Buntin, L. J. Richter, R. R. Cavanagh, et D. S. King. *Optically driven surface reactions : evidence for the role of hot electrons*. Phys. Rev. Lett., **61**, 1321, 1988.
- M. W. Cole. *Electronic Surface States of a Dielectric Film on a Metal Substrate*. Phys. Rev. B, **3**, 4418, 1971.
- J. E. Demuth, D. Schmeisser, et Ph. Avouris. *Resonance scattering of electrons from N<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorbed on a silver surface*. Phys. Rev. Lett., **47**, 1166, 1981.
- M. C. Desjonquères et D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- St.-J Dixon-Warren, E. T. Jensen, et J. C. Polanyi. *Direct evidence for charge-transfer photo-dissociation at a metal surface : CCl<sub>4</sub>/Ag(111)*. Phys. Rev. Lett., **67**, 2395, 1991.
- P. M. Echenique et J. B. Pendry. *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*. J. Phys. C., **11**, 2065, 1978.
- J. W. Gadzuk. *Resonance-assisted, hot-electron-induced desorption*. Surf. Sci., **342**, 345, 1995.
- J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King, et R. R. Cavanagh. *Laser-excited hot-electron induced desorption : a theoretical model applied to NO/Pt(111)*. Surf. Sci., **235**, 317, 1990.
- J. W. Gadzuk et M. Sunjic. *Aspects of electron-molecule scattering and photo-ionisation, AIP Conference Proceedings, vol. 204*. A. Herzenberg, New-York, 1990.
- N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney, et C. B. Harris. *Femtosecond Dynamics of Electron Localization at Interfaces*. Science, **279**, 202, 1998.

- K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, et W. Steinmann. *Two-photon photoemission via image-potential states*. Phys. Rev. Lett., **55**, 300, 1985.
- U. Höfer. *communication personnelle*. 2003.
- W. Ho. *Single-molecule chemistry*. J. Chem. Phys., **117**, 11033, 2002.
- A. Hotzel, G. Hoos, K. Ishioka, M. Wolf, et G. Ertl. *Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model*. Appl. Phys. B, **68**, 615, 1999.
- A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf, et G. Ertl. *Can we control lifetimes of electronic states at surfaces by adsorbate resonances ?* Chem. Phys. Lett., **285**, 271, 1998.
- A. Hotzel, M. Wolf, et J. P. Gauyacq. *Phonon-mediated intraband relaxation of image state electrons in adsorbate overlayers :  $N_2/Xe/Cu(111)$* . J. Phys. Chem., **104**, 8438, 2000.
- P. D. Johnson et N. V. Smith. *Inverse photoemission observation of an unoccupied surface state on Pd(111)*. Phys. Rev. Lett., **49**, 290, 1982.
- C. Keller, M. Stichler, G. Comelli, F. Esch, S. Lizzit, D. Menzel, et W. Wurth. *Femtosecond dynamics of adsorbate charge-transfer processes as probed by high resolution core-level spectroscopy*. Phys. Rev. B, **57**, 11951, 1998.
- S. Lacombe, F. Cemic, K. Jacobi, M. N. Hedhili, Y. Le Coat, R. Azria, et M. Tronc. *Electron Induced Synthesis of Ozone in a Dioxygen Matrix*. Phys. Rev. Lett., **79**, 1146, 1997.
- D. C. Marinica, C. Ramseyer, A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, W. Berthold, P. Feulner, et U. Höfer. *Effect of an Atomically Thin Dielectric Layer on the Surface Electron Dynamics : Image-Potential States in the Ar/Cu(100) System*. Phys. Rev. Lett., **89**, 046802, 2002.
- D. C. Marinica, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, M. Michaud, et L. Sanche. *Resonant electron scattering by molecules adsorbed on rare - gas films :  $N_2$  vibrational excitation via the  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ )*. Phys. Rev. B, **64**, 085408, 2001.
- J. D. McNeill, Jr R. L. Lingle, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, et C. B. Harris. *Interfacial quantum well states of Xe and Kr adsorbed on Ag(111)*. J. Chem. Phys., **105**, 3883, 1996.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- D. Menzel et R. Gomer. *Desorption from metal surfaces by low-energy electrons*. J. Chem. Phys., **41**, 3311, 1964.
- W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, et C. B. Harris. *Electrons at metal-insulator interfaces I. The effect of Xe monolayers on the image potential states of Ag(111)*. Surf. Sci., **295**, 393, 1993.
- M. Michaud et L. Sanche. *The  $^2\Pi_g$  shape resonance of  $N_2$  near a metal surface and in rare gas solids*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **51**, 237, 1990.
- A. D. Miller, I. Bezel, K. J. Gaffney, S. Garret-Roe, S. H. Liu, P. Szymanski, et C. B. Harris. *Electron Solvation in Two Dimensions*. Science, **297**, 1163, 2002.
- K. Nagesha et L. Sanche. *Effects of Band Structure on Electron Attachment to Adsorbed Molecules : Cross Section Enhancements via Coupling to Image States*. Phys. Rev. Lett., **81**, 5892, 1998.
- P. Nordlander et J. P. Modisette. *Electron tunneling rates between atoms and surfaces covered by dielectric films*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, **125**, 305, 1997.
- R. E. Palmer et P. J. Rous. *Resonances in electron scattering by molecules on surfaces*. Rev. Mod. Phys., **64**, 383, 1992.
- Jr. R. L. Lingle, N. H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill, et C. B. Harris. *Femtosecond studies of electron tunneling at metal- dielectric interfaces*. Chem. Phys., **205**, 191, 1996a.
- Jr. R. L. Lingle, D. Padowitz, R. E. Jordan, J. D. McNeil, et C. B. Harris. *Two-Dimensional Localization of Electrons at Interfaces*. Phys. Rev. Lett., **72**, 2243, 1996b.
- P. A. Redhead. *Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen*. Can. J. Phys., **42**, 886, 1964.
- P. J. Rous. *Negative Ion Formation in Adsorbed Molecules : The Role of Surface States*. Phys. Rev. Lett., **74**, 1835, 1995.
- L. Sanche. *Low-energy electron scattering from molecules on surfaces*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., **23**, 1597, 1990.

- L. Sanche et M. Michaud. *Resonance-enhanced vibrational excitation in electron scattering from O<sub>2</sub> multilayer films*. Phys. Rev. Lett., **47**, 4008, 1981.
- R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, et T. W. Capehart. *Femtosecond relaxation dynamics of image-potential states*. Phys. Rev. B, **43**, 4688, 1991.
- G. J. Schulz. *Resonances in electron impact on diatomic molecules*. Rev. Mod. Phys., **45**, 423, 1973.
- N. Schwentner, E. E. Koch, et J. Jortner. *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases*. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- P. Stampfli. *Theory for the Electron Affinity of Clusters of Rare Gas Atoms and Polar Molecules*. Physics Reports, **255**, 1, 1995.
- P. Stampfli et K. H. Bennemann. *Theory of the electron affinity of clusters of rare gas atoms*. Phys. Rev. A, **38**, 4431, 1988.
- B. C. Stipe, M. A. Rezaei, et W. Ho. *Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy*. Science, **279**, 1907, 1998.
- D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, et M. Persson. *Molecular rotation induced by inelastic electron tunneling*. Phys. Rev. B, **62**, R13306, 2000.
- M. Weinelt. *Decay and dephasing of image-potential states studied by time-resolved two-photon photoemission*. Surf. Sci., **482-485**, 519, 2001.
- M. Wolf, E. Knoessel, et T. Hertel. *Ultrafast dynamics of electrons in image-potential states on clean and Xe-covered Cu(111)*. Phys. Rev. B, **54**, R5295, 1996.
- C. M. Wong, J. D. McNeill, K. J. Gaffney, N. H. Ge, A. D. Miller, S. H. Liu, et C. B. Harris. *Femtosecond studies of electron dynamics at dielectric-metal interfaces*. J. Phys. Chem .B, **103**, 282, 1999.

## **BIBLIOGRAPHIE**

---

## Chapitre 2

# Description Microscopique de la Couche Diélectrique

### 2.1 Introduction

Nous cherchons à traiter l'interaction entre un électron lent et un film diélectrique déposé sur un métal. Une approche immédiate du problème serait l'utilisation d'un modèle de milieu continu. Pour les raisons mentionnées dans le chapitre précédent, liées à l'épaisseur très fine du diélectrique (de l'ordre de quelques couches atomiques), nous voulons aller au-delà du modèle macroscopique de milieu continu et décrire l'interaction électron lent - diélectrique à partir d'un modèle microscopique.

En termes d'électrostatique classique, le champ de l'électron polarise les atomes du diélectrique et les dipôles atomiques qui en résultent interagissent aussi entre eux en se polarisant mutuellement. Le champ électrique à l'intérieur du diélectrique est alors différent du champ appliqué (le champ dû à l'électron), ce qui exprime la réponse du milieu. L'interaction de type électrostatique entre un électron et un solide diélectrique se traduit par l'interaction entre l'électron et la charge de polarisation que celui-ci induit dans le diélectrique. Pour calculer cette interaction il faut donc connaître la réponse du milieu à l'application d'un champ externe (celui de l'électron), ce qui est, en principe, un problème de polarisation à plusieurs corps.

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

Plusieurs solutions ont été proposées pour résoudre ce problème dans le cas des diélectriques de gaz rare. Très largement utilisée, l'approche macroscopique de milieu continu consiste à remplacer le champ microscopique à l'intérieur du diélectrique par un champ macroscopique (moyenne spatiale du premier) et la distribution discrète de charges de polarisation par une distribution continue. Cette approche est adéquate dans des cas où la relation entre la polarisation et le champ est connue, ce qui restreint l'applicabilité du modèle à des solides qui ont une certaine forme et une certaine symétrie microscopique (Kittel, 1996). Dans ces cas, la réponse du diélectrique à l'application d'un champ externe s'exprime à l'aide de la permittivité diélectrique du milieu,  $\epsilon$ . Les propriétés macroscopiques du système ( $\epsilon$ ) sont alors reliées à ses propriétés microscopiques intrinsèques (la polarisabilité électronique  $\alpha$ ) par une relation simple connue sous le nom de relation de Clausius-Mossotti (voir, par exemple (Kittel, 1996)).

Des modèles microscopiques ont été également utilisés pour décrire l'interaction entre un électron et un diélectrique de gaz rare. Une approche de champ effectif a été proposée par Lekner (Lekner, 1967) pour prendre en considération l'effet de polarisation à plusieurs corps dans un liquide diélectrique. Il a exprimé la relation entre le champ local qui agit sur un atome du liquide et le champ de l'électron par une fonction de la distance électron - atome qui tient compte de la structure atomique du liquide autour de l'atome en question, moyennée statistiquement. Cette fonction présente des oscillations autour d'une constante, le facteur de champ local de Lorentz, qui caractérise la réponse diélectrique des fluides sans structure. Les oscillations sont atténuées au fur et à mesure que la distance électron - atome augmente et à grande distance électron - atome la fonction tend vers le facteur de Lorentz. Le même esprit du champ effectif a été employé dans d'autres études sur des fluides ou solides diélectriques de gaz rare (Springett et al., 1968), (Plenkiewicz et al., 1991a), (Plenkiewicz et al., 1991b), (Lopez-Castillo et al., 1992), (Space et al., 1992), (Bowen and Space, 1997). Récemment Shah et al (Shah et al., 2000) ont déterminé l'interaction entre un électron et quelques couches atomiques de gaz rare en tenant compte de la structure microscopique du solide diélectrique dans le calcul de la polarisation induite par l'électron dans les couches.

Le modèle microscopique développé dans cette thèse prend en compte de manière explicite les propriétés microscopiques - structure cristallographique et électronique- d'un film ultra-mince d'Ar (1-4 monocouches (ML) ordonnées) adsorbé sur un substrat métallique de Cu. L'esprit a été de construire ces propriétés à partir de propriétés des sous-systèmes indépendants (interaction électron - atome isolé d'Ar, interaction interatomique Ar-Ar, interaction interato-

mique Ar-Cu).

Dans les applications présentées dans les chapitres suivants, les propriétés électroniques du film d'Ar condensé, à des énergies proches du fond de la bande de conduction, sont très importantes. Ces propriétés électroniques sont la signature de la diffusion d'un électron lent par le système. Il est alors essentiel de connaître l'arrangement géométrique des atomes d'Ar dans le film ainsi que les propriétés de diffusion de l'électron par chacun des atomes constituant le film.

L'approche microscopique implique plusieurs étapes : Dans un premier temps on a déterminé un potentiel modèle d'interaction entre un électron et un atome d'Ar. Pour la raison physique mentionnée ci-dessus, ce potentiel a été ajusté pour assurer les propriétés de diffusion à basse énergie d'un électron par un atome d'Ar isolé. La détermination de ce potentiel est présentée dans le paragraphe 2.2. Dans un deuxième temps, la structure géométrique du film atomique d'Ar adsorbé(1-4 monocouches (ML)) a été déterminée. Dû à la taille finie du système dans une direction, et à la présence du substrat, les distances entre les atomes constituant le film peuvent être différentes des distances entre les atomes d'un solide massif d'Ar. La détermination de ces propriétés d'adsorption est détaillée dans 2.3. Le calcul du potentiel électron -film d'Ar est un problème complexe même si le potentiel électron - atome isolé est connu. Du fait que l'effet de polarisation mutuelle entre les dipôles d'Ar doit être considéré, l'interaction entre l'électron et le film d'Ar n'est pas une simple superposition des interactions individuelles entre l'électron et les atomes d'Ar. Le traitement proposé est décrit dans 2.4. Ce traitement suit l'esprit du modèle de champ effectif de Lekner à la différence que, dans ce cas, la structure atomique du solide introduit une anisotropie dans la réponse du diélectrique au champ externe de l'électron. A cet égard, il ressemble à l'approche proposée par (Shah et al., 2000). L'originalité du présent traitement consiste à prendre aussi en compte l'effet du métal dans le calcul de la polarisation diélectrique.

## 2.2 Interaction électron - atome d'Ar

Le but est ainsi de trouver un potentiel d'interaction électron-atome d'Ar reproduisant bien l'interaction électron - Ar à basse énergie et que l'on puisse aisément utiliser dans la suite du calcul. Calculer le potentiel d'interaction entre un électron et les atomes d'Ar du film condensé



## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

en partant d'un traitement explicite de tous les électrons (électron diffusé +18 électrons par atome d'Ar) par une méthode *ab initio* devient très lourd.

Dans le cas de la diffusion d'un électron de faible énergie sur un atome à couches complètes, il est raisonnable de supposer que les électrons liés de l'atome ne sont pas excités lors de la collision (le premier état excité de l'Ar est à 11.5eV) et qu'ils contribuent seulement de manière effective au potentiel senti par l'électron diffusé.

Le potentiel électron - atome d'Ar peut être séparé en deux termes :

$$V_{e-Ar}(\vec{r}) = V_{CP}(\vec{r}) + V_{LP}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

Le terme  $V_{CP}$ , le potentiel à "courte portée", représente l'interaction entre l'électron et l'atome dans la zone où la densité des électrons liés de l'atome est importante. Il contient l'interaction Coulomb directe avec les électrons liés et le noyau de l'atome et les interactions d'échange et de corrélation à courte portée avec les électrons liés. La contribution d'échange, conséquence de l'application du principe de Pauli, est non - locale et dépend des fonctions d'onde des orbitales atomiques. Le terme  $V_{LP}$ , potentiel à "longue portée", domine l'interaction électron - atome à grandes distances de séparation entre l'électron et la cible atomique. Ce terme prend en compte l'effet de déformation de la distribution de charge électronique sous l'influence du champ électrique de l'électron et correspond à la polarisation de l'atome par ce champ.

Si on décrit le système électron diffusé + atome par une seule configuration, alors la fonction d'onde de l'électron diffusé est orthogonale aux orbitales atomiques occupées de l'Ar. Cette propriété traduit le principe d'exclusion de Pauli. L'électron diffusé étant le seul électron actif du système, on peut remplacer l'atome par un pseudo-atome à 0 électrons. L'interaction entre l'électron et le pseudo-atome peut être alors représentée par un potentiel effectif ajusté pour assurer les propriétés de diffusion électron - atome à basse énergie.

Jusqu'à présent, plusieurs formes de potentiels effectifs électron - atome de gaz rare, ajustés sur des données de diffusion à basse énergie, ont été proposées :

*Potentiels modèle* ((Valiron et al., 1979), (Philippe et al., 1979), (Chebanier de Guerra, 1982)). Ce sont des potentiels très attractifs dans la région proche du centre de l'atome, locaux (fonction de la position de l'électron par rapport à l'atome, indépendants de  $l$ , le moment cinétique de l'électron diffusé). Ils comportent des états liés qui représentent des états virtuels de coeur. La fonction d'onde de diffusion est alors automatiquement orthogonale à ces états liés, assurant

ainsi en partie les exigences du principe de Pauli, dans la mesure où les états liés du potentiel modèle représentent les états liés de l'atome. Dans les exemples cités ci-dessus, les potentiels sont utilisés dans des calculs spectroscopiques de molécules formées d'atomes d'alcalin et de gaz rare. Les états virtuels peuvent générer des résultats non-physiques si leur énergie est proche de celle des états physiques étudiés. Pour contourner ce problème, les potentiels ont été accompagnés d'une condition d'orthogonalité explicite de la fonction d'onde de diffusion aux vrais états de coeur de l'atome de gaz rare.

*Pseudopotentiels* Ce sont des potentiels répulsifs près du centre de l'atome, à symétrie sphérique, locaux (fonction de la distance de l'électron par rapport à l'atome, indépendants de  $l$ ) (Peach, 1978) ou non-locaux (dépendant de  $l$ ) (Plenkiewicz et al., 1987), (Plenkiewicz et al., 1988a), (Duplaa and Spiegelmann, 1996)). Les fonctions d'ondes de diffusion sont "lisses" (ne présentent pas de noeuds) dans la région du coeur atomique et se raccordent dans la région externe aux fonctions d'ondes issues de calculs impliquant tous les électrons. Le potentiel répulsif empêche la pénétration de la fonction d'onde de diffusion dans la région de coeur, ce qui constitue une manière effective de prendre en compte le principe de Pauli.

Pour les applications ultérieures, un potentiel dépendant de  $l$  poserait de fortes contraintes sur le type de méthode utilisable pour le traitement de la dynamique électronique. D'autre part, un potentiel trop attractif peut également poser des problèmes numériques. Pour ces raisons, on a essayé d'ajuster un potentiel d'interaction électron - Ar local, c'est à dire indépendant de  $l$ , le moins attractif possible, avec une partie à courte portée représentée par une forme simple (peu de paramètres ajustables) et une partie à longue portée qui rejoint le potentiel de polarisation de l'atome à grandes distances électron - atome. La forme du potentiel électron - Ar proposée est la suivante :

$$V_{e-Ar}(r) = V_{CP}(r) + V_{LP}(r) \quad (2.2)$$

avec (les potentiels sont exprimés en unités atomiques (Hartree)) :

$$V_{CP}(r) = (A_0 + A_1 r) \exp(-A_2 r^2) \quad (2.3)$$

$$V_{LP}(r) = -\frac{\alpha_d}{2(r^2 + A_3)^2} \quad (2.4)$$

où  $A_0, A_1, A_2, A_3$  sont des paramètres ajustables et  $\alpha_d$  est la polarisabilité dipolaire statique de l'Ar,  $\alpha_d = 11.08a_0^3$ .

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{LP}(r) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} \quad (2.5)$$

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

On a supposé que les termes multipolaires supérieurs ( $> 2$ ) sont négligeables devant le terme dipolaire dans le potentiel de polarisation. Le paramètre  $A_3$  est introduit pour tenir compte de l'écrantage de la polarisation près du centre de l'atome.

Le potentiel (2.2) a été ajusté pour reproduire les déphasages  $s$ ,  $p$  et  $d$  de la diffusion électron - atome d'Ar pour des énergies comprises entre 0 et  $6eV$ . Les données de référence ont été les déphasages théoriques de Sienkiewicz et Baylis (Sienkiewicz and Baylis, 1987). Ces déphasages sont en bon accord avec des déphasages extraits de données expérimentales de diffusion ((Andrick and Bitsch, 1983), (Srivastava et al., 1981), (Williams, 1979)) cités dans la référence ci-dessus. Les paramètres  $A$  ont été obtenus en minimisant la fonctionnelle définie par :

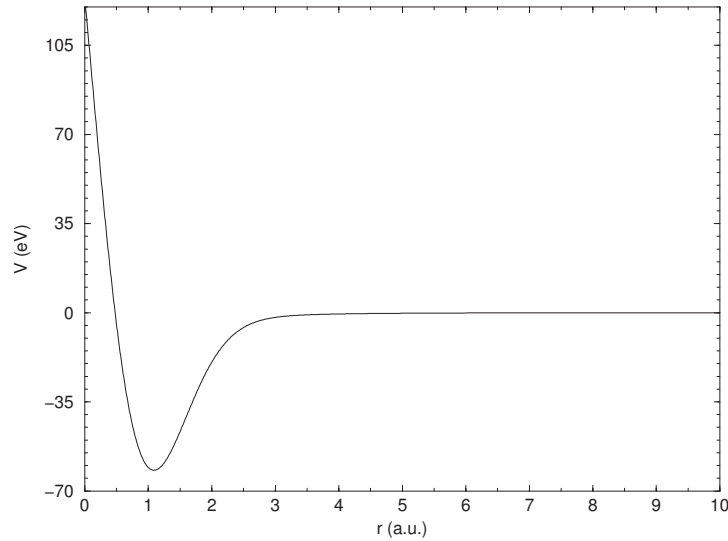
$$\chi^2(A_i, i = 0, \dots, 3) = \sum_{j=1}^{N_E} \left\{ \left[ \delta_0^{calc}(E_j) - \delta_0^{reel}(E_j) \right]^2 + \left[ \delta_1^{calc}(E_j) - \delta_1^{reel}(E_j) \right]^2 + \left[ \delta_2^{calc}(E_j) - \delta_2^{reel}(E_j) \right]^2 \right\} \quad (2.6)$$

pour un ensemble de points  $j$  en énergie ;  $\delta_0$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  représentent les déphasages de symétrie  $s$ ,  $p$  et  $d$ , respectivement, l'étiquette "calc" est attribuée aux déphasages calculés pour un certain jeu de paramètres et l'étiquette "réel" et attribuée aux déphasages qui proviennent de la littérature.

Les déphasages sont déterminés à un multiple de  $\pi$  près. Le théorème de Levinson prédit que, pour un potentiel local qui tend asymptotiquement vers zéro plus vite que  $1/r^2$ , la différence entre le déphasage à énergie nulle et celui à énergie infinie dans une symétrie donnée est égale à  $\pi$  fois le nombre d'états liés de même symétrie. En se limitant à une zone d'énergie pas trop étendue on peut espérer trouver un potentiel présentant peu d'états liés et permettant de reproduire les déphasages dans cette gamme d'énergie.

Un bon ajustement des données de diffusion a été obtenu pour l'ensemble de paramètres (en u.a.) :  $A_0 = 7.$ ,  $A_1 = -10.$ ,  $A_2 = 0.8$ ,  $A_3 = 1.5$ . Le potentiel qui y est associé est représenté dans la figure 2.1. Ce potentiel est répulsif très près du centre de l'atome et devient très attractif à distance moyenne du centre de l'atome. Il admet deux états liés (états de coeur), un de symétrie  $s$  à  $-26.2eV$  et un de symétrie  $p$  à  $-8.51eV$ . Ces états liés permettent de tenir compte de manière effective de l'orthogonalité de la fonction d'onde de diffusion aux orbitales  $3s$  et  $3p$  de l'atome d'Ar. Ils sont suffisamment profonds pour ne pas apparaître parmi les états physiques que je calculerai par la suite.

Les déphasages obtenus avec ce potentiel sont présentés sur la figure 2.2, comparés aux

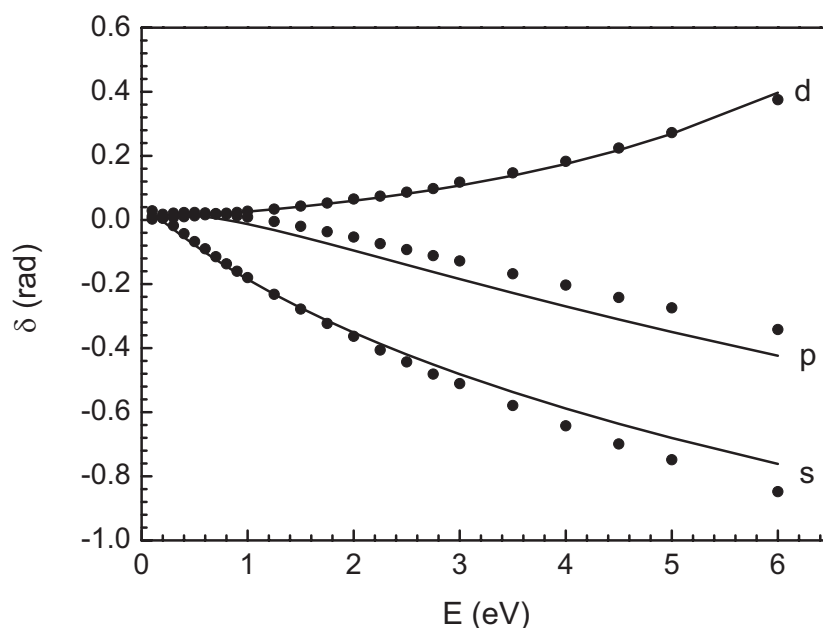


**FIG. 2.1:** Potentiel modèle électron - atome d'Ar libre en fonction de la distance électron - atome. Le potentiel est très répulsif au centre de l'atome et attractif autour de 1 u.a. du centre de l'atome.

déphasages pris pour référence dans l'ajustement. Pour l'onde  $d$  l'accord est très bon pour toute la gamme d'énergie, pour les ondes  $s$  et  $p$  l'accord est très bon à basse énergie, il se dégrade au fur et à mesure qu'on monte en énergie (surtout pour l'onde  $p$ ), tout en restant satisfaisant.

Les essais pour obtenir un potentiel moins attractif, sans états de coeur, n'ont pas abouti. Ceci peut s'expliquer par la forme du déphasage  $d$  dans la zone d'énergie où on a réalisé l'ajustement. La variation de ce déphasage avec l'énergie suggère la présence d'une résonance, donc d'un état quasi lié de très grande largeur. Un état quasi lié dans la symétrie  $d$  se traduit par l'existence (vraisemblable) d'un état lié (au moins) dans la symétrie  $p$ , puisque le potentiel centrifuge est alors moins répulsif, et a fortiori dans la symétrie  $s$  où le potentiel centrifuge est absent. Ce potentiel présente moins d'états liés que les potentiels modèle de l'Ar existant dans la littérature, comme ceux proposés, par exemple, par A. Chebanier de Guerra (Chebanier de Guerra, 1982). Néanmoins, on peut penser que les états de coeur les plus externes, effectivement présents avec le potentiel modèle (2.2), sont les plus importants pour la description de la diffusion à basse énergie.

Le même type d'approche a été utilisé pour l'interaction électron-atome de Ne. Le potentiel électron-Ne obtenu suite à l'ajustement est représenté dans la figure 2.3. Ce potentiel correspond

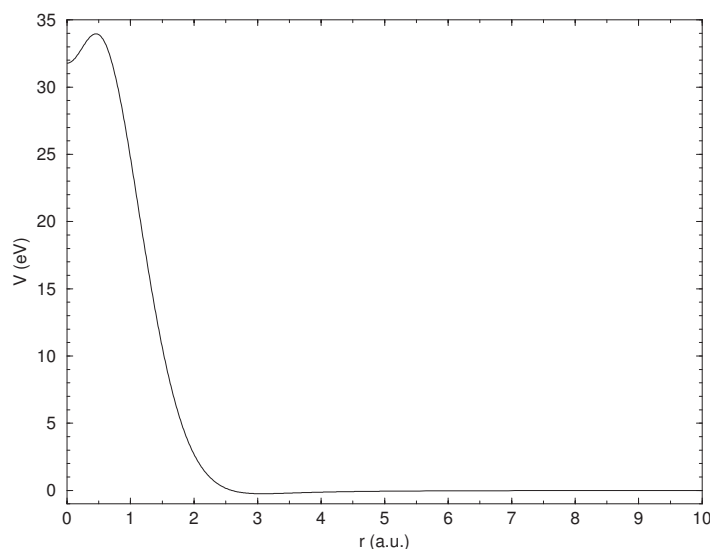


**FIG. 2.2:** Déphasages  $s$ ,  $p$  et  $d$  de la diffusion électronique - Ar : — les résultats présents, • (Sienkiewicz and Baylis, 1987)

à l'ensemble de paramètres  $A_0 = 10.$ ,  $A_1 = 0$ ,  $A_2 = 0.7$ ,  $A_3 = 1.$ . Dans ce cas, il a été possible de représenter l'interaction électron - atome de gaz rare avec un potentiel peu attractif, qui ne comporte pas d'états liés. Les déphasages calculés électron-Ne à basse énergie sont présentés sur la figure 2.4, comparés à des déphasages existants dans la littérature dans la même gamme d'énergie.

### 2.3 Structure d'adsorption d'un film ultra-mince d'Ar sur un substrat de Cu

L'adsorption d'atomes de gaz rare sur un substrat métallique représente le prototype des systèmes physisorbés (Bruch et al., 1997), (Zeppenfeld, 2001). Nous cherchons à trouver la structure d'adsorption de quelques couches d'Ar physisorbées sur un substrat de Cu(100). Pour cela j'ai utilisé la méthode et le code développés à Besançon dans le groupe du Prof. C. Girardet.



**FIG. 2.3:** *Potentiel électron - atome de Ne libre en fonction de la distance électron - atome. Ce potentiel est répulsif à courte portée et très peu attractif partout ailleurs*

Les résultats présentés dans cette section ont été obtenus lors d'un séjour à Besançon où j'ai travaillé en collaboration avec C. Ramseyer. La méthode utilisée avait prouvé son efficacité pour de nombreux systèmes dont je cite à titre d'exemple les monocouches de  $N_2$  physisorbées sur  $Cu(110)$  (Marmier et al., 1997).

S'agissant d'un système physisorbé, les structures électroniques des adatoms et du substrat sont très peu modifiées lors de l'adsorption. Ceci justifie l'utilisation de potentiels de paires pour décrire les interactions interatomiques. Ces potentiels et les paramètres utilisés sont présentés dans (2.3.1). La structure d'adsorption des monocouches d'Ar sur Cu a été déterminée en minimisant l'énergie totale du système par une méthode de recuit simulé, brièvement décrite dans l'annexe 2.8. Dans la deuxième partie de cette section, les résultats concernant l'adsorption d'une monocouche d'Ar sur  $Cu(110)$  et de 1 à 4 monocouches d'Ar sur  $Cu(100)$  sont présentés. Des comparaisons avec des résultats expérimentaux sont faits lorsque ceci est possible.

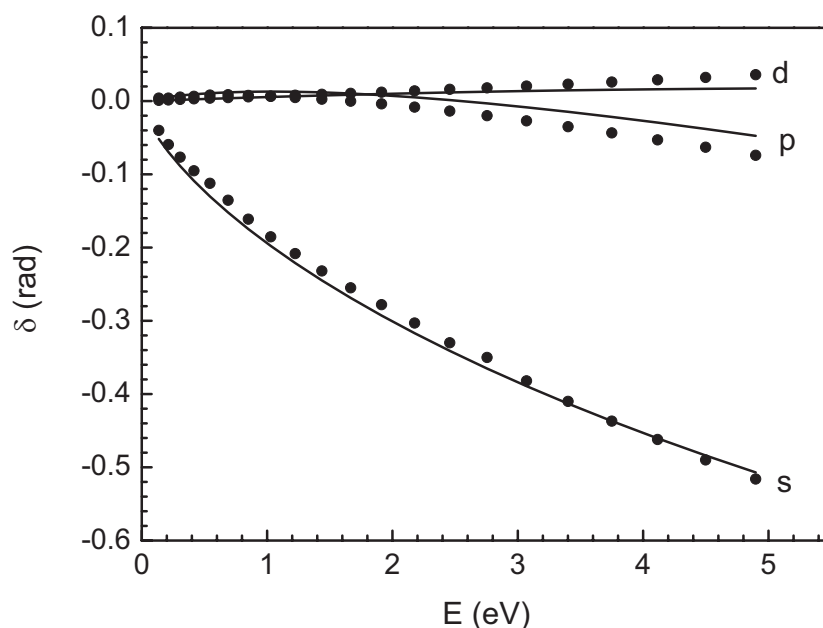


FIG. 2.4: Déphasages  $s$ ,  $p$  et  $d$  de la diffusion électron - Ne : — les résultats présents, • résultats expérimentaux

### 2.3.1 Potentiels d'interaction interatomique

Afin de déterminer la géométrie d'adsorption de quelques mono-couches d'Ar (1-4 mono-couches) on doit d'abord connaître les interactions entre les différents constituants du système. Le problème qui se pose est de trouver des potentiels additifs simples qui fournissent des résultats en accord avec les données expérimentales (type de structure, distance entre les plus proches voisins, énergie d'adsorption, etc.).

L'énergie potentielle totale pour le système formé d'un film d'Ar adsorbé sur un substrat de Cu est séparée en deux contributions :

$$V = V_{AA} + V_{AS} \quad (2.7)$$

où  $V_{AA}$  est la contribution des interactions entre les atomes de l'adsorbat (Ar) et  $V_{AS}$  la contribution des interactions entre les atomes de l'adsorbat et ceux du substrat. Habituellement,  $V_{AA}$

### Section 2.3: Structure d'adsorption d'un film ultra-mince d'Ar sur un substrat de Cu

est décrit par une superposition de potentiels de paires du type Lennard-Jones :

$$V_{AA} = 4\epsilon_{Ar-Ar} \sum_{i \neq j} \left[ \left( \frac{\sigma_{Ar-Ar}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{Ar-Ar}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.8)$$

où la somme est faite sur toutes les paires d'atomes d'Ar,  $r_{ij}$  est la distance entre deux atomes d'Ar différents.

Le terme attractif du potentiel représente, à grande distance interatomique, l'interaction de type van der Waals entre deux dipôles non-permanents. Le terme répulsif représente l'effet de l'application du principe d'exclusion de Pauli aux atomes à couches complètes. Les paramètres  $\epsilon$  et  $\sigma$  sont obtenus à partir des données en phase gazeuse (Kittel, 1996). Dans nos applications on a utilisé les paramètres de Verlet (Verlet, 1967) pour l'Ar,  $\epsilon_{Ar-Ar} = 10.32 \text{meV}$  et  $\sigma_{Ar-Ar} = 6.44 a_0$ , qui reproduisent correctement les propriétés expérimentales de l'Ar solide telles que la densité d'atomes en fonction de la pression (Valle and Venuti, 1998). Le minimum de l'énergie totale de l'Ar solide, de structure *cfcc*, correspond à une distance entre les atomes d'Ar les plus proches de  $7.01 a_0$  et une énergie d'interaction par atome de  $89 \text{meV}$ , comparés avec les valeurs expérimentales ( $7.09 a_0$  et  $80 \text{meV}$ , respectivement)

On a proposé de décrire l'interaction adsorbat-substrat par un potentiel qui est la superposition de potentiels de paires Lennard-Jones Ar-Cu.

$$V_{AS} = 4\epsilon_{Ar-Cu} \sum_{i,k} \left[ \left( \frac{\sigma_{Ar-Cu}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{Ar-Cu}}{r_{ik}} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Les paramètres  $\epsilon_{Ar-Cu}$  et  $\sigma_{Ar-Cu}$  ne sont pas connus. Ils peuvent être déterminés avec les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot (Maitland et al., 1981). Ces règles empiriques permettent d'obtenir les paramètres  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  du potentiel interatomique qui gouverne l'interaction entre deux atomes d'espèces différentes ( $i$  et  $j$ ) à partir des paramètres des potentiels analogues des deux paires d'atomes identiques  $\epsilon_{ii}$ ,  $\sigma_{ii}$ ,  $\epsilon_{jj}$ ,  $\sigma_{jj}$  :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.10)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2.11)$$

La première de ces règles de combinaison s'est révélée une approximation utile dans de nombreuses situations (Maitland et al., 1981). En ce qui concerne la deuxième règle, l'énergie



## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

d'interaction entre les deux espèces atomiques est en général surestimée par la moyenne géométrique des deux énergies d'interactions entre les atomes identiques (Maitland et al., 1981).

A titre d'exemple d'utilisation de ces règles on peut citer le système Xe/Cu. Un potentiel de paire de type Lennard-Jones Xe-Cu obtenu par règles de combinaison a été employé pour traiter l'adsorption d'une mono-couche de Xe sur Cu(110) (Ramseyer et al., 1994). Les structures d'adsorption de la couche de Xe trouvées, en fonction de la température, sont en très bon accord avec des résultats expérimentaux.

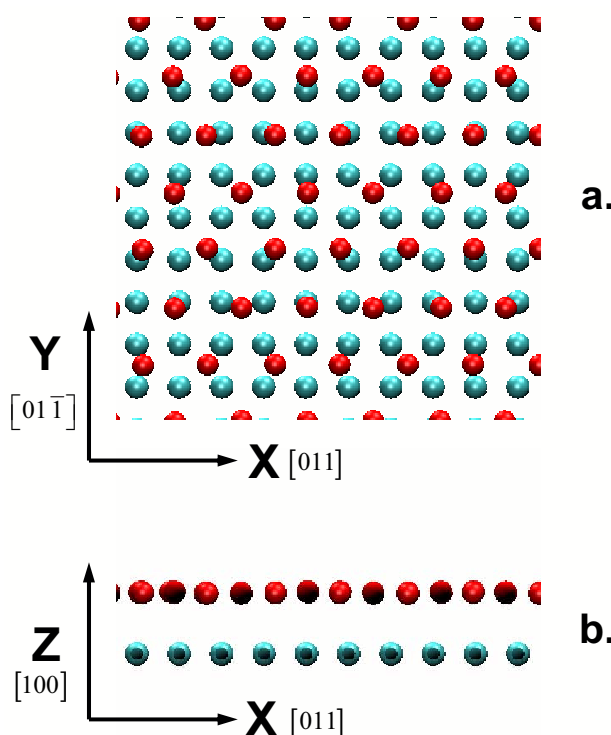
En prenant pour Cu-Cu les paramètres  $\epsilon_{Cu-Cu} = 3.40meV$  et  $\sigma_{Cu-Cu} = 7.91a_0$  (Marmier et al., 1997), on obtient pour Ar-Cu les paramètres  $\epsilon_{Ar-Cu} = 5.92meV$  et  $\sigma_{Ar-Cu} = 7.17a_0$

### 2.3.2 Adsorption de 1 – 4 mono-couches d'Ar sur un substrat de Cu(100)

La structure de quelques couches d'Ar sur Cu(100) a été obtenue en minimisant l'énergie totale du système par une méthode de recuit simulé (voir annexe 2.8). Les positions des atomes d'Ar d'une super-cellule de 121 atomes par couche ont été optimisées en gardant les atomes de Cu figés dans leurs positions d'équilibre dans le solide. Chaque atome d'Ar de la super-cellule interagit avec les atomes de Cu des 6 premiers plans du substrat, avec les autres atomes d'Ar de la cellule et avec les atomes d'Ar des super-cellules voisines construites par périodicité.

Les résultats de la minimisation montrent que les atomes d'une monocouche s'adsorbent sur la surface du Cu(100) dans une structure hexagonale, incommensurable par rapport au substrat, comme représenté sur la figure 2.5a. On peut remarquer sur le dessin que la monocouche d'Ar présente néanmoins un ordre orientationnel, dit autrement il y a des rangées d'atomes d'Ar parallèles à des axes de hautes symétrie du substrat, comme par exemple l'axe  $OX$  sur le dessin (la direction  $[011]$  du cristal de Cu). Du fait de l'incommensurabilité de la monocouche d'Ar par rapport au Cu, la hauteur d'adsorption des atomes d'Ar est corruguée, comme montré sur la figure 2.5b. L'écart quadratique moyen de la distance d'adsorption des atomes d'Ar par rapport à la hauteur moyenne d'adsorption de la monocouche est de l'ordre de  $0.14a_0$ , ce qui donne une estimation quantitative de la corrugation.

La distance moyenne entre les atomes d'Ar les plus proches dans la couche est de  $7.52a_0$ , légèrement plus grande que la même distance dans l'Ar solide ( $7.01a_0$ ). Cette différence peut



**FIG. 2.5:** *a.* Structure d'adsorption d'une monocouche d'Ar adsorbée sur Cu(100), vue prise au-dessus de la surface. Les atomes d'Ar sont représentés par des sphères rouges, les atomes de Cu par des sphères bleues. La monocouche présente une structure hexagonale incommensurable avec le substrat ; il y a des rangées d'adatoms d'Ar parallèles à la direction [011] du Cu (la monocouche présente un ordre orientationnel).

*b.* idem, vue prise du côté. On peut remarquer la très faible corrugation de la hauteur d'adsorption des atomes d'Ar

être attribuée en partie à la relaxation due au passage d'un système 3D à un système 2D. En effet, l'équilibre d'un plan libre d'atomes d'Ar disposés en structure hexagonale est réalisée avec une distance entre les plus proches voisins de  $7.15a_0$ . La raison principale de l'augmentation de la distance entre plus proches voisins dans la couche d'Ar provient toutefois de l'interaction entre la couche adsorbée et le substrat, qui force les atomes d'Ar à adapter leur géométrie de surface pour essayer de réduire l'écart entre les paramètres des réseaux du substrat et de la couche adsorbée. La compétition entre les interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-substrat est d'ailleurs à l'origine des particularités des structures d'adsorption des mono-couches sur des substrats métalliques (Zeppenfeld, 2001).

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

Les mono-couches suivantes croissent dans un cristal de type *cfcc* dans la direction [111] (voir plus loin le schéma 2.7 d'empilement des couches), avec une densité dans chaque couche pratiquement indépendante de l'épaisseur du film. La distance moyenne d'adsorption de chaque couche par rapport au dernier plan atomique du Cu est présentée dans le tableau 2.1, en fonction de l'épaisseur du film. De ce tableau on peut relever que les distances interplans s'échelonnent de  $5.48a_0$  (entre les premiers plans d'Ar) à  $5.61a_0$  (entre les derniers) et sont donc toutes plus petites que la distance interplan selon la direction [111] dans l'Ar massif ( $5.74a_0$ ), alors que les distances entre les plus proches voisins dans une couche sont plus grandes. Globalement, la densité d'Ar dans la couche adsorbée est légèrement plus faible que dans le solide massif.

	1 ML	2ML	3 ML	4 ML
1 <sup>st</sup> layer	$6.94a_0$	$6.88a_0$	$6.86a_0$	$6.86a_0$
2 <sup>nd</sup> layer	-	$12.41a_0$	$12.34a_0$	$12.34a_0$
3 <sup>rd</sup> layer	-	-	$17.91a_0$	$17.88a_0$
4 <sup>th</sup> layer	-	-	-	$23.49a_0$

**TAB. 2.1:** Distances d'adsorption de différentes monocouches d'Ar sur Cu(100) (en unités atomiques, par rapport au dernier plan atomique de Cu), fonction de l'épaisseur de la couche (en monocouches, ML)

Malheureusement, il n'y a pas, à ma connaissance, de données expérimentales concernant les distances d'adsorption Ar-Cu. Les seules données sont les résultats théoriques obtenus par Chizmeshya et Zaremba (Chizmeshya and Zaremba, 1992) et par Tang et Toennies (Tang and Toennies, 1992) pour un atome d'Ar unique adsorbé sur un substrat métallique de Cu. Ces auteurs ont traité la partie répulsive de l'interaction adsorbat-métal par des approches Hartree-Fock ou de pseudopotentiels et la partie attractive par une interaction de type van der Waals à longue portée. Le métal a été approximé par un modèle de jellium. Ces résultats peuvent être comparés avec la distance d'adsorption d'un seul atome d'Ar sur Cu(100) obtenue en prenant pour *Ar - Cu* le potentiel de paires qu'on a utilisé et en minimisant l'énergie d'interaction entre l'atome d'Ar et les atomes du substrat de Cu pour des positions de l'adatome qui balayent une cellule unité de la surface. Le minimum absolu de l'énergie potentielle pour un seul atome d'Ar correspond à une position de coordination maximale, en site "hollow". Les distances d'adsorption sont données dans le tableau 2.2. Typiquement, il y a une différence de  $0.5a_0$  entre la distance obtenue par ce calcul et les calculs cités ci-dessus. Cette différence peut être due au fait

### Section 2.3: Structure d'adsorption d'un film ultra-mince d'Ar sur un substrat de Cu

que dans notre modèle le métal a une structure cristallographique, ce qui n'est pas le cas dans le modèle de "jellium".

On peut comparer à ce point les distances d'adsorption obtenues avec notre modèle à celles considérées dans l'approche de milieu continu (voir l'article en Appendice). Dans ce dernier, la monocouche de gaz rare plus proche du substrat est située à une distance par rapport au plan image du métal égale à la mi-distance entre les plans (111) de l'Ar solide,  $2.87a_0$  en l'occurrence. Dans notre modèle, la première monocouche s'adsorbe à  $4.67a_0$ , soit à  $1.8a_0$  plus loin du substrat. Si l'on compare ces distances pour d'autres systèmes formés d'une monocouche de gaz rare adsorbée sur métal, notamment Kr et Xe, pour lesquels les distances d'adsorption monocouche - substrat issues de l'expérience sont connues (Zeppenfeld, 2001), on retrouve systématiquement une différence de 1 à  $1.5a_0$  entre les valeurs expérimentales et les valeurs considérées par l'approche de milieu continu. On peut en conclure que la hauteur d'adsorption de la monocouche d'Ar est nettement sousestimée dans l'approche de milieu diélectrique continu, ce qui insiste de nouveau sur la nécessité d'un traitement plus élaboré de l'adsorption de la monocouche de gaz rare.

	calcul présent	(Chizmeshya and Zaremba, 1992)	(Tang and Toennies, 1992)
$Z_{ads}(a_0)$	6.84	6.31	6.37

**TAB. 2.2:** Distance d'adsorption d'un adatome unique d'Ar sur la surface du Cu(100) par rapport au dernier plan atomique de Cu de la surface

Pour tester notre approche on a étudié le cas d'une monocouche d'Ar adsorbée sur Cu(110). Pour ce système il existe des données expérimentales (Horn et al., 1982) concernant la structure d'adsorption, obtenues par diffraction d'électrons lents (LEED). La structure trouvée dans nos calculs est hexagonale, incommensurable par rapport au substrat et avec un ordre orientationnel le long de la direction [001] du substrat (les rangées d'adatomes parallèles à l'un des axes de haute symétrie de la structure hexagonale sont parallèles à cette direction du substrat), en accord avec les observations expérimentales. La distance moyenne entre les plus proches voisins de la monocouche est de  $7.6a_0$ , légèrement plus grande que la même distance pour la monocouche adsorbée sur Cu(100). La structure rapportée par Horn et al. présente deux types de voisins du premier ordre, caractérisés par des distances de  $7.33 \pm 0.13a_0$  et de  $7.37 \pm 0.13a_0$ . Ces distances sont aussi nettement plus grandes que la distance entre les plus proches voisins

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

dans le solide ( $7.01a_0$ ) et dans une structure hexagonale  $2D$  ( $7.15a_0$ ). Nos résultats reproduisent donc très bien la structure de la couche adsorbée observée expérimentalement. La distance entre les atomes dans la couche est cependant très légèrement surestimée. Dans nos calculs, la distance moyenne d'adsorption des atomes de la couche par rapport au dernier plan d'atomes de Cu est de  $6.43a_0$ , un peu plus petite que celle de la monocouche adsorbée sur Cu(100). Ceci reflète le caractère plus ouvert de la surface (110).

Une donnée très récente dont on ne disposait pas à l'époque à laquelle on a mis en place la modélisation des interactions interatomiques concerne les spectres de désorption programmée (TPD) de monocouches d'Ar adsorbées sur un substrat de Cu(100) (Berthold et al., 2004). De ces spectres on peut extraire l'énergie de désorption des atomes d'Ar constituant les monocouches qui, à basse température (conditions expérimentales) est très proche de l'énergie d'adsorption des adatoms d'Ar. La valeur de cette énergie pour les atomes d'Ar constituant une monocouche, obtenue expérimentalement, est de 90meV par atome d'Ar (Berthold et al., 2004), alors que notre valeur théorique est légèrement plus grande, 107meV.

### 2.4 Interaction électron-film d'Ar adsorbé sur métal

On va s'intéresser à présent à l'interaction entre un électron et le film d'Ar composé de quelques monocouches, construit dans la section 2.3.

La partie courte portée de l'interaction entre un électron et un atome d'Ar isolé est très localisée autour du centre de l'atome. Sa portée est beaucoup plus petite que les distances Ar-Ar intra- et inter- couches. Il est donc naturel de considérer que, en rassemblant plusieurs atomes dans un film de quelques monocouches, l'interaction électron - film qui en résulte soit une superposition simple (somme) des interactions individuelles à courte portée électron - atome.

$$V_{e-couche}^{CP} = \sum_{j=1}^{N_{at}} V_{CP} \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_j \right| \right) \quad (2.12)$$

Le terme longue portée du potentiel électron - atome unique correspond à l'interaction entre l'électron collisionnel et le dipôle électrique qu'il induit dans l'atome, dirigé selon l'axe électron- centre de l'atome. Lorsqu'on introduit dans le champ de l'électron et à proximité de l'atome d'Ar pris pour référence d'autres atomes d'Ar et une surface métallique, la valeur et

## Section 2.4: Interaction électron-film d'Ar adsorbé sur métal

l'orientation du dipôle sur l'atome en question sont modifiées. Dit autrement, un atome dans une couche adsorbée sur un métal est polarisé par le champ de l'électron, celui de l'image électrique de l'électron et ceux créés par les autres atomes de la couche. On ne peut pas, par conséquent, superposer de manière simple les interactions longue portée entre l'électron et chaque atome d'Ar. Pour le traitement correct de l'interaction électron - monocouches d'Ar déposées sur métal on a fait appel à des considérations d'électrostatique classique. En pratique, il faut calculer le champ électrique au niveau de chaque Ar adsorbé créé par l'ensemble des charges et des dipôles du système.

Pour commencer on va exprimer la réponse d'un atome d'Ar unique (le dipôle induit sur l'atome) à l'application d'un champ électrique. On veut qu'elle soit cohérente avec notre potentiel de polarisation électron - Ar saturé à courte portée.

On suppose que le champ  $\vec{E}$  dû à l'électron induit sur l'atome d'Ar un dipôle  $\vec{p} = \alpha(E)\vec{E}$ . Le champ électrique produit par ce dipôle sur l'électron est :

$$\vec{E}_d = \frac{2\vec{p}}{r^3} = \frac{2\alpha(E)\vec{E}}{r^3} = \frac{2\alpha(r)\vec{e}_r}{r^5} \quad (2.13)$$

où  $r$  est la distance entre l'électron et le centre de l'atome,  $\vec{e}_r$  est le vecteur unité orienté le long de l'axe qui unit l'électron et l'atome, de l'atome vers l'électron.

Le travail effectué pour amener l'électron de l'infini à la distance  $R$  dans le champ du dipôle est

$$\mathcal{L} = \int_{\infty}^R \frac{2\alpha(r)}{r^5} dr = -[V(\infty) - V(R)], \text{ avec } V(\infty) = 0. \quad (2.14)$$

Donc le potentiel (énergie potentielle) est :

$$V(R) = \int_{\infty}^R \frac{2\alpha(r)}{r^5} dr \quad (2.15)$$

Si  $\alpha(r)$  est une constante, on retrouve la forme habituelle du potentiel de polarisation en  $-\alpha/2R^4$ . Dans notre modèle, nous avons pris une forme écrantée du potentiel que l'on doit exprimer sous la forme d'une polarisabilité saturée  $\alpha(r)$  ou  $\alpha(E)$

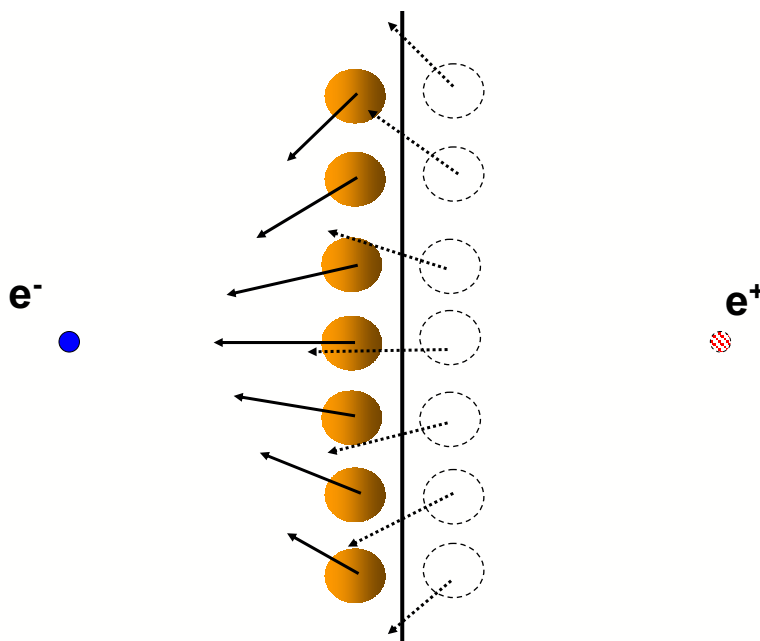
$$V(R) = -\frac{\alpha_d}{2(R^2 + a)^2} \quad (2.16)$$

En dérivant par rapport à  $R$  les deux expressions du potentiel (2.15) et (2.16) on obtient pour la polarisabilité dipolaire :

$$\alpha(R) = \frac{\alpha_d}{(1 + a/R^2)^3} \quad (2.17)$$

ou, en fonction du champ appliqué

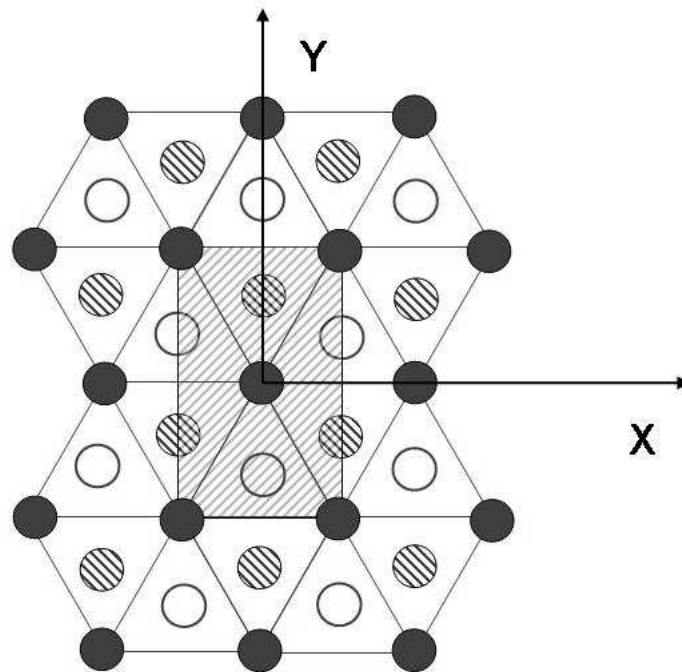
$$\alpha(E) = \frac{\alpha_d}{\left(1 + a|\vec{E}|\right)^3} \quad (2.18)$$



**FIG. 2.6:** Schéma présentant le plan image du métal, l'électron et son image, les dipôles induits sur les atomes d'Ar d'une monocouche par l'électron et leurs images dans le métal

On va calculer maintenant le champ senti par un électron qui interagit avec le système film d'Ar/métal. L'électron induit un dipôle sur chacun des atomes d'Ar et une distribution de charge de polarisation à la surface du métal. Les dipôles d'Ar induits interagissent entre eux et contribuent aussi à la redistribution de la densité de charge à l'intérieur du métal. Un système équivalent (qui produit à l'extérieur du métal le même potentiel électrostatique) est composé de l'électron, de sa charge image par rapport à la surface métallique (plan image), des dipôles sur les atomes et des images de ces dipôles (dipôles image) par rapport à la surface métallique (figure 2.6).

La couche d'Ar est infinie dans un plan parallèle à la surface. En pratique il serait impossible à la fois de prendre en compte le nombre infini d'atomes et d'échantillonner le champ senti par l'électron dans tout l'espace. Le film ultra-mince d'Ar construit dans la section 2.3



**FIG. 2.7:** *Vue du dessus selon la direction [111] d'un cristal cfc. Les couches se succèdent avec une organisation des atomes représentés par des cercles pleins (première monocouche), puis cercles hachurés (deuxième monocouche), puis cercles creux (troisième monocouche), etc. La répétition de la zone grisée permet de paver tout l'espace XY, quel que soit le nombre de couches d'Ar considéré. Cette zone a une surface deux fois plus grande que la maille élémentaire.*

possède toutefois des propriétés de symétrie qu'on peut utiliser. L'une de ces propriétés est l'invariance par translation selon un jeu de vecteurs 2D choisis convenablement. Le film d'Ar peut être pavé avec des cellules de taille finie, équivalentes, et il suffit alors de calculer le champ électrique senti par l'électron à l'intérieur de la zone délimitée par une telle cellule pour avoir le champ partout dans l'espace. Le choix de la cellule n'est pas unique. Pour des raisons liées à la méthode de calcul employée (voir par la suite la méthode de propagation de paquets d'ondes) on a préféré une cellule rectangulaire dans les plans parallèles à la surface et "infinie" dans la direction perpendiculaire à la surface, représentée dans la figure (2.7). Cette cellule reproduit la périodicité 2D du film diélectrique quel que soit le nombre de monocouches prises en compte.

Soit un système de coordonnées avec l'axe  $Oz$  perpendiculaire à la surface métallique, avec l'origine  $z=0$  au niveau du plan image du métal. Dans ce référentiel, l'électron est défini par  $\vec{r}_e =$



## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

$(x_e, y_e, z_e)$ , la charge image de l'électron par  $\vec{r}'_e = (x_e, y_e, -z_e)$ , la position du dipôle d'un atome  $j$  quelconque par  $\vec{R}_j = (x_j, y_j, z_j)$  et celle du dipôle image par  $\vec{R}'_j = (x_j, y_j, -z_j)$ . Si le dipôle  $j$  est donné par  $\vec{p}_j = (p_{jx}, p_{jy}, p_{jz})$ , le dipôle image correspondant est  $\vec{p}'_j = (-p_{jx}, -p_{jy}, p_{jz})$ . Dans les calculs détaillés ci-dessous on a pris en compte tous les atomes d'Ar situés dans un rayon d'environ  $60u.a.$  autour de l'axe  $Oz$  (169 atomes par couche) et on a déterminé le champ senti par l'électron à l'intérieur d'une zone délimitée par la cellule la plus proche de l'axe  $Oz$ , minimisant ainsi tout effet de bord.

A l'ordre zero d'approximation, le dipôle sur l'atome  $j$  est produit par le champ de l'électron et celui de la charge image (on se place toujours en unités atomiques) :

$$\vec{E}_j^{(0)} = \frac{\vec{r}_e - \vec{R}_j}{|\vec{r}_e - \vec{R}_j|^3} - \frac{\vec{r}'_e - \vec{R}'_j}{|\vec{r}'_e - \vec{R}'_j|^3} \quad (2.19)$$

$$\vec{p}_j^{(0)} = \alpha \left( \left| \vec{E}_j^{(0)} \right| \right) \vec{E}_j^{(0)} \quad (2.20)$$

où  $\vec{E}_j^{(0)}$  est le champ résultant à l'ordre zéro au point où est localisé l'atome  $j$  et  $\vec{p}_j^{(0)}$  est, à l'ordre zéro, le dipôle produit sur l'atome  $j$ .

Au premier ordre d'approximation, le dipôle sur l'atome  $j$  est produit par le champ de l'électron, de la charge image, de tous les dipôles et dipôles images calculés à l'ordre zéro :

$$\begin{aligned} \vec{E}_j^{(1)} = & \vec{E}_j^{(0)} + \sum_{i=1, i \neq j}^{N_{at}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}_i^{(0)} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \right] (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^5} - \frac{\vec{p}_i^{(0)}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^3} \right\} \\ & + \sum_{i=1}^{N_{at}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}'_i^{(0)} \cdot (\vec{R}'_i - \vec{R}_j) \right] (\vec{R}'_i - \vec{R}_j)}{|\vec{R}'_i - \vec{R}_j|^5} - \frac{\vec{p}'_i^{(0)}}{|\vec{R}'_i - \vec{R}_j|^3} \right\} \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\vec{p}_j^{(1)} = \alpha \left( \left| \vec{E}_j^{(1)} \right| \right) \vec{E}_j^{(1)} \quad (2.22)$$

En généralisant à l'ordre  $n$  et en écrivant sous une forme plus compacte, on obtient :

$$\vec{E}_j^{(n)} = \vec{E}_j^{(0)} + \sum_{i, i \neq j} T_{ji} \vec{p}_i^{(n-1)} + \sum_i T'_{ji} \vec{p}'_i^{(n-1)} \quad (2.23)$$

Les solutions de ce système d'équations couplées sont convergées quand  $\vec{E}_j^{(n)} \simeq \vec{E}_j^{(n-1)}$ . Le système devient dans ce cas :

$$\vec{E}_j = \vec{E}_j^{(0)} + \sum_{i \neq j} T_{ji} \vec{p}_i + \sum_i T'_{ji} \vec{p}'_i \quad (2.24)$$

avec  $\vec{p}_i = \alpha \left( |\vec{E}_i| \right) \vec{E}_i$ . Ces équations relient le champ  $\vec{E}_j$  ressenti par chacun des atomes  $j$  du film au champ externe appliqué sur l'atome  $j$ ,  $\vec{E}_j^{(0)}$ . La relation entre les deux champs fournit une généralisation de la constante diélectrique  $\epsilon$  pour notre système et dans ce sens joue un rôle similaire à la relation de Clausius-Mossotti (Ashcroft and Mermin, 1988) pour un milieu homogène.

Si les dipôles  $\vec{p}_j$  étaient linéaires en champ  $\vec{E}_j$  on pourrait résoudre simplement le système d'équations couplées linéaires (2.24) en inversant la matrice qui y est associée. Dans notre cas où les dipôles sont non- linéaires en champ (2.18), on peut, néanmoins, trouver les solutions du système 2.23 par itérations successives. Dans la pratique, pour l'Ar, la convergence des solutions est assurée au bout de 5 itérations.

Le champ auquel est soumis l'électron de la part du système correspond à la somme des champs créés par chacun des dipôles et de leurs images :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{el}(\vec{r}_e) = & \sum_{i=1}^{N_{at}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}_i \cdot (\vec{R}_i - \vec{r}_e) \right] (\vec{R}_i - \vec{r}_e)}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^5} - \frac{\vec{p}_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^3} \right\} \\ & + \sum_{i=1}^{N_{at}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}'_i \cdot (\vec{R}'_i - \vec{r}_e) \right] (\vec{R}'_i - \vec{r}_e)}{|\vec{R}'_i - \vec{r}_e|^5} - \frac{\vec{p}'_i}{|\vec{R}'_i - \vec{r}_e|^3} \right\} \end{aligned} \quad (2.25)$$

On a laissé à part le champ produit par l'image de l'électron qui ne dépend que de la distance entre l'électron et la surface et qu'on peut rajouter indépendamment dans les applications suivantes.

L'énergie potentielle de l'électron en tout point  $\vec{R}$  de l'espace peut être calculée par deux méthodes. Dans la première méthode, l'énergie potentielle est obtenue en intégrant le champ 2.25 de l'infini jusqu'à la position souhaitée. L'intégrale ne dépend pas du chemin, on choisit par commodité un chemin le long de l'axe  $Oz$ , avec  $x_e = \text{constante}$  et  $y_e = \text{constante}$ .

$$\mathcal{L} = \int_{\infty}^{z_e} E_{el,z}(x_e, y_e, z) dz = - [V(\infty) - V(\vec{r}_e)], \text{ avec } V(\infty) = 0. \quad (2.26)$$

$$V(\vec{r}_e) = \int_{\infty}^{z_e} E_{el,z}(x_e, y_e, z) dz \quad (2.27)$$

La deuxième méthode de calcul de l'énergie potentielle électronique, décrite dans l'annexe 2.7, suit le raisonnement de Jackson (Jackson, 1975, p. 158). La différence par rapport à ce

dernier est que l'on ne fait pas de suppositions concernant la linéarité de la réponse du milieu diélectrique au champ appliqué. Le potentiel de l'électron est alors donné par :

$$V(\vec{r}_e) = \frac{\alpha_d}{2} \sum_j \frac{\vec{E}_j \cdot (\vec{E}_j - \vec{E}_j^0)}{(1 + a|\vec{E}_j|)^3} - \frac{\alpha_d}{2} \sum_j \frac{\vec{E}_j^2}{(1 + a|\vec{E}_j|)^2} \quad (2.28)$$

où  $\vec{r}_e$  est la coordonnée de l'électron. Les champs électriques  $\vec{E}_j, \vec{E}_j^0$  dans l'équation (2.28) sont donnés par les équations 2.24 et 2.19, respectivement.

Cette description de l'interaction entre un électron et un film diélectrique prend en compte de manière exacte la réponse du milieu au champ électrique imposé par la présence de l'électron et de la surface métallique.

## 2.5 Structure de bandes de l'Ar solide

L'interaction électron-atome d'Ar isolé a été ajustée sur des données obtenues en phase gazeuse où la densité d'atomes d'Ar est faible. Dans une couche d'Ar ou dans le solide d'Ar, la densité d'atomes d'Ar est beaucoup plus grande. Le traitement microscopique développé ici prend en compte l'ensemble des effets de polarisation dus à l'électron, son image et aux atomes de la couche. Une des questions qui se posent est de savoir si ce traitement élaboré est nécessaire. Pour se faire une idée sur ce point et de manière plus générale pour tester notre description de l'interaction électron-Ar, nous présentons ci-dessous un calcul de structure électronique de la bande de conduction de l'Ar solide dans deux conditions :

1. l'interaction électron - solide d'Ar est la somme des interactions individuelles, non - perturbées (c'est à dire sans prendre en compte la dépolarisation mutuelle des atomes d'Ar), entre l'électron et les atomes d'Ar qui constituent le solide ;
2. l'interaction électron - solide d'Ar est obtenue en tenant compte de la réponse du milieu diélectrique au champ appliqué, d'une façon similaire à celle présentée en section 2.4

Le calcul de la structure électronique de bandes implique la résolution de l'équation de Schrödinger aux valeurs propres :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.29)$$

avec le Hamiltonien donné par :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (2.30)$$

où  $V(\vec{r})$  est le potentiel effectif ressenti par l'électron dans le solide. Ce potentiel est périodique :

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.31)$$

où  $\vec{R}$  est un vecteur arbitraire de réseau de Bravais.

Plusieurs méthodes existent pour résoudre ce problème. La plus utilisée d'entre elles en physique du solide est le développement de la fonction d'onde sur une base finie d'ondes planes. L'avantage de cette méthode est sa simplicité, son inconvénient est que, pour assurer la convergence des solutions, une base très grande est nécessaire, surtout dans ce cas où le potentiel présente des variations fortes autour des atomes. La méthode que j'ai utilisée pour le calcul de la structure électronique de bandes de l'Ar solide est une méthode dépendant du temps, la propagation de paquets d'ondes. Elle consiste à étudier l'évolution temporelle de la fonction d'onde de l'électron  $\Psi(\vec{r}, t)$  avec le hamiltonien  $H$  :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt} |\Psi_0\rangle \quad (2.32)$$

où  $\Psi_0(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}, t = 0)$  est la fonction initiale de l'électron, choisie convenablement pour le problème étudié. La description détaillée de cette méthode fait l'objet du chapitre 3. Avec cette méthode, la convergence des résultats est atteinte rapidement.

Il nous reste à ce point la détermination du potentiel électron - solide d'Ar. Si on se place dans l'hypothèse selon laquelle les atomes d'Ar interagissent avec l'électron de manière indépendante (condition 1), le potentiel total s'écrit simplement :

$$V_{e^- - solide}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_{at}} V_{e^- - atome}(|\vec{r} - \vec{R}_j|) \quad (2.33)$$

Pour le calcul du potentiel dans la situation où l'interaction mutuelle entre les atomes d'Ar modifie la réponse de ceux-ci au champ de l'électron on a utilisé les équations 2.28 et 2.52 de l'annexe 2.7. Il suffit, grâce aux propriétés de périodicité de l'Ar solide, de calculer le potentiel à l'intérieur d'une cellule cubique qui contient 4 atomes d'Ar. (Pour reproduire par périodicité le solide, on peut choisir aussi une cellule de volume quatre fois plus petit, mais qui n'est pas orthorhombique, et de ce fait plus difficile à employer dans des calculs).

Pour l'Ar solide, le nombre d'atomes à prendre en compte explicitement pour décrire les effets d'interaction mutuelle est très grand. Pour accélérer le calcul j'ai développé un traitement

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

spécifique. Les atomes d'Ar traités explicitement dans le calcul, en nombre fini, sont séparés en deux zones, une zone proche de l'électron, à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_{int} = 2a_{Ar}$  autour de l'origine du système de coordonnées, et une zone lointaine comprise entre la zone proche et la sphère de rayon  $R_{ext} = 8a_{Ar}$  ( $a_{Ar}$  est le coté de la maille cubique du solide *cfc* d'Ar,  $a_{Ar}=10.03a_0$ ).

Pour calculer le champ sur les atomes de la zone proche on a recouru à la même procédure que dans 2.4. A l'ordre  $n$ , le champ produit sur l'atome  $j$  est dû à l'électron, aux dipôles de la zone proche à l'ordre  $(n-1)$  et aux dipôles de la zone lointaine :

$$\begin{aligned} \vec{E}_j^{(n)} = \vec{E}_j^0 + \sum_{i=1}^{N_{int}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}_i^{(n-1)} \cdot (\vec{R}_i - \vec{r}_e) \right] (\vec{R}_i - \vec{r}_e)}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^5} - \frac{\vec{p}_i^{(n-1)}}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^3} \right\} \\ + \sum_{i=1}^{N_{ext}} \left\{ \frac{3 \left[ \vec{p}_i \cdot (\vec{R}_i - \vec{r}_e) \right] (\vec{R}_i - \vec{r}_e)}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^5} - \frac{\vec{p}_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_e|^3} \right\} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Pour traiter le champ induit sur les atomes de la zone lointaine par l'électron et par les autres dipôles d'Ar du solide, on a utilisé l'approximation de champ moyen effectif de Lekner (Lekner, 1967) valable à grande distance électron- atome du diélectrique. On a ainsi considéré que le champ local  $\vec{E}_j$  produit sur l'atome  $j$  du diélectrique est relié au champ que l'électron aurait produit sur l'atome  $j$ ,  $\vec{E}_j^0$ , en l'absence du diélectrique par une relation de proportionnalité :

$$\vec{E}_j = f_L \vec{E}_j^0 \quad (2.35)$$

où  $f_L$  est le facteur de champ local de Lorentz, donné dans ce cas par :

$$f_L = \left( 1 + \frac{8\pi n \alpha_d}{3} \right)^{-1} \quad (2.36)$$

avec  $n$  la densité de l'Ar et  $\alpha_d$  la polarisabilité dipolaire de l'Ar. Pour l'Ar solide  $f_L = 0.731$ .

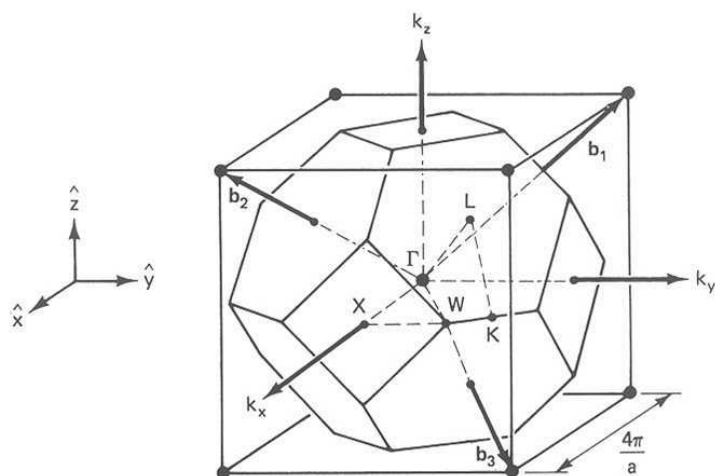
On aurait pu penser appliquer ce traitement pour un film diélectrique d'Ar d'épaisseur finie, déposé sur métal. Etant donné que dans ce cas la symétrie du système (à grande échelle, où la structure microscopique du système peut être remplacée par une moyenne macroscopique) n'est pas sphérique, il est plus difficile à trouver une fonction (ou une constante  $f_L$ ) qui donne la relation entre le champ appliqué et la réponse du milieu à ce champ. Dans ce cas, les effets de taille finie et de bords ainsi que l'effet des images des dipôles font que la réponse du milieu

à un champ extérieur doit être calculée explicitement et on ne peut pas admettre que le champ local est proportionnel au champ appliqué.

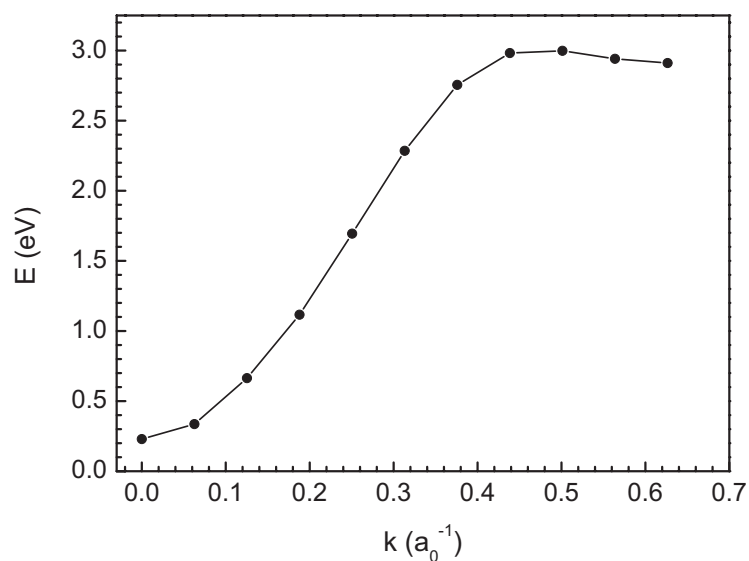
Un paramètre important dans les applications ultérieures est la valeur de l'énergie du fond de la bande de conduction de l'Ar solide. Si on se place dans la condition où les atomes d'Ar répondent de manière indépendante au champ de l'électron (condition 1), on trouve le fond de la bande de conduction à une énergie de  $-0.25\text{eV}$ . Avec le traitement qui tient compte du caractère diélectrique de l'Ar solide (condition 2), cette valeur est de  $+0.23\text{eV}$ . Ces valeurs sont à comparer avec les valeurs expérimentales de  $0.4\text{eV}$  (Schwentner et al., 1975),  $0.25/0.3\text{eV}$  (Bader et al., 1984) et  $0.25\text{eV}$  (Perluzzo et al., 1985). On peut conclure sans aucun doute que la réponse du milieu à l'application d'un champ externe (condition 2) doit être prise en compte correctement. On verra plus loin dans la discussion des états images dans Ar/Cu(100) la grande importance de la position relative en énergie des états images et du fond de la bande de conduction de l'Ar. Un fond de la bande de conduction localisé sous le niveau du vide donnerait des états qualitativement différents de ceux que nous avons obtenus avec le calcul complet (voir dans le chapitre 4). Dans la discussion qui suit, les valeurs quantitatives données concernent le calcul complet (condition 2).

On a calculé la relation de dispersion de l'énergie de l'électron dans la bande de conduction en fonction de  $\vec{k}$ , vecteur de l'espace réciproque situé à l'intérieur de la première zone de Brillouin de l'Ar solide (figure 2.8). La dispersion dans la direction  $\Gamma X$  est représentée sur la figure 2.9. En ajustant la courbe de dispersion à proximité du point  $\Gamma$  à une parabole, on obtient une masse effective de  $0.47m_e$ . Cette valeur est très proche des valeurs expérimentales les plus récentes rapportées dans la littérature ( (Perluzzo et al., 1985), (Reininger et al., 1984)) qui la situent entre  $0.53$  et  $0.55m_e$  ou des valeurs plus anciennes situées dans le domaine ( $0.47-0.7m_e$ ). Des résultats théoriques ont donné des masses effectives de  $0.54m_e$  (Baroni et al., 1984) et de  $0.64m_e$  (Plenkiewicz et al., 1988b) pour l'Ar solide, et  $0.54m_e$  pour un fluide d'Ar avec la densité de l'Ar solide (Plenkiewicz et al., 1991a).

On a pu également comparer l'énergie de points de haute symétrie de la bande de conduction de l'Ar solide obtenue avec notre modèle, à des énergies calculées par Bacalis et al. (Bacalis et al., 1988) par DFT (Density Functional Theory). La structure de bande de l'Ar solide obtenue par Bacalis est représentée dans la figure ( 2.10). Les points choisis pour comparaison, situés dans une gamme d'énergie assez basse (dans laquelle notre modèle est pertinent) sont donnés



**FIG. 2.8:** La première zone de Brillouin d'un solide cfc. Les vecteurs primitifs du réseau réciproque sont  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ . Les points de haute symétrie  $\Gamma, X, W, K, L$  sont montrés aussi sur la figure.

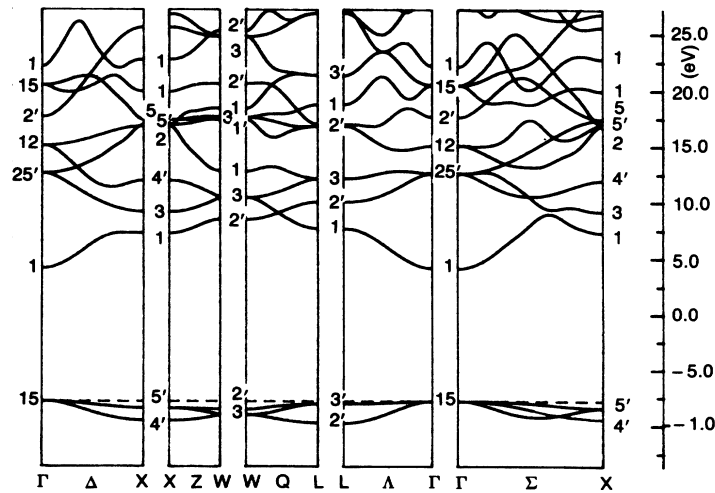


**FIG. 2.9:** Dispersion de l'énergie de la bande de conduction de l'Ar massif dans la direction  $\Gamma X$  obtenue avec notre potentiel modèle

dans le tableau (2.3). L'accord est très satisfaisant, ce qui renforce encore une fois la validité de notre modèle.

Point	LDA (Bacalis et al., 1988)	QPC (Bacalis et al., 1988)	Ce calcul
$X_1$	2.63	3.10	2.91
$X_3$	4.27	4.98	4.48
$X_{4'}$	6.85	7.82	7.59
$\Gamma_{25'}$	7.43	8.43	8.27
$L_1$	2.96	3.49	2.92
$L_{2'}$	5.11	5.92	6.06
$L_3$	7.00	7.98	6.96

**TAB. 2.3:** Energies de quelques points de haute symétrie de la bande de conduction de l'Ar (par rapport au fond de la bande de conduction,  $\Gamma_1$ )



**FIG. 2.10:** La structure de bandes de l'Ar solide (Bacalis et al., 1988)

## 2.6 Conclusions

Le système auquel nous nous sommes intéressés est formé de quelques couches de gaz rare adsorbées sur une surface métallique dans le but d'étudier les états électroniques excités. Dans ce chapitre, j'ai présenté sur quelles bases nous nous sommes appuyés pour déterminer les propriétés structurales du système et décrire ses propriétés électroniques. Les ingrédients de base sont les potentiels de paires gaz rare - gaz rare et gaz rare - atome du métal pour la



## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

détermination de la structure cristallographique et le potentiel effectif électron - atome isolé de gaz rare. Nous avons décrit le cas d'Ar sur la surface de Cu(100).

La structure d'adsorption de l'Ar sur Cu(100) correspond à un empilement des monocouches de gaz rare dans une structure *cfc* dans la direction (111), autrement dit chaque monocouche est caractérisée par une symétrie hexagonale. Les propriétés de la structure du film d'Ar, trouvées dans notre calcul, montrent une incommensurabilité de l'adsorbat avec le substrat et un ordre orientationnel. La densité d'Ar dans les couches est plus faible que dans l'Ar massif et la distance interplan dans la direction [111] est plus petite que dans l'Ar massif. La distance entre la première monocouche d'Ar et le dernier plan atomique de Cu est plus grande dans le cas présent que la même distance dans le cadre du modèle de diélectrique continu (la différence dans ce cas est d'environ  $1.8a_0$ ). Ce résultat se retrouve dans des données expérimentales rapportées sur d'autres systèmes de gaz-rare condensés sur métal (Zeppenfeld, 2001). Le manque de données expérimentales concernant l'adsorption sur le système formé de monocouches d'Ar adsorbées sur Cu(100) ne nous a toutefois pas permis de tester davantage la structure obtenue. En particulier, parmi les ingrédients de base utilisés, la donnée la plus contestable concerne le potentiel de paire Ar-Cu dont l'incidence sur la détermination de la structure est inconnue. Notre objectif a été surtout de valider la démarche elle-même où aucun paramètre n'est ajusté pour reproduire les propriétés des états électroniques excités étudiés. La structure d'adsorption d'une monocouche d'Ar sur Cu(110) - système très proche qualitativement du nôtre - a été mesurée expérimentalement (Horn et al., 1982). Nous l'avons calculée et les résultats trouvés sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'étude des caractéristiques électroniques du système composé de quelques monocouches d'Ar sur métal est l'un des objectifs de la thèse. J'ai présenté dans ce chapitre l'approche microscopique que nous avons développée pour décrire les couches de diélectrique. L'étude de la structure de bandes de l'Ar massif permet d'une part de tester la validité du potentiel électron - atome d'Ar déterminé dans ce travail. D'autre part, elle répond à la question sur la nécessité ou du moins l'incidence de la prise en compte des interactions mutuelles entre les atomes d'Ar polarisés par l'électron en excès. La détermination de l'énergie du fond de la bande de conduction de l'Ar massif montre sans aucun doute que cet effet de polarisation du diélectrique doit être considéré. Les interactions mutuelles sont donc prises en compte dans tous les développements présentés dans la thèse. Il est également très satisfaisant de trouver une masse effective près du fond de la bande de conduction en accord avec les autres déterminations expérimentales et théo-

riques. L'ensemble de ces différents tests sur l'Ar massif donne confiance dans la modélisation microscopique proposée.

## 2.7 Annexe : Calcul du potentiel électron - diélectrique solide

Ce calcul consiste en une généralisation au cas d'atomes avec une polarisabilité saturée de la démonstration présentée par Jackson (Jackson, 1975). On considère le changement d'énergie  $\delta W$  dû au changement  $\delta\rho$  de la densité macroscopique de charge  $\rho$  présente dans l'espace :

$$\delta W = \int d\vec{r} \delta\rho(\vec{r}) \Phi(\vec{r}) \quad (2.37)$$

où  $\Phi(\vec{r})$  est le potentiel créé par la distribution de charge  $\rho(\vec{r})$ . En différenciant l'équation de Maxwell qui relie le déplacement électrique  $\vec{D}$  et la densité de charge  $\rho$ ,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 4\pi\rho$ , on obtient :

$$\delta\rho = \frac{1}{4\pi} \vec{\nabla} \cdot (\delta\vec{D}) \quad (2.38)$$

$$\delta W = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \vec{\nabla} \cdot (\delta\vec{D}) \Phi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \vec{E}(\vec{r}) \delta\vec{D} \quad (2.39)$$

On a tenu compte dans cette intégration par parties de ce que  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi(\vec{r})$  et que  $\Phi(\vec{r})$  s'annule sur la frontière de l'espace.

L'énergie électrostatique totale s'écrit formellement :

$$W = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \int_0^D \vec{E} \cdot \delta\vec{D} = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \int [\delta(\vec{E} \cdot \vec{D}) - \vec{D} \cdot \delta\vec{E}] = \quad (2.40)$$

$$= \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left[ \vec{E} \cdot \vec{D} - \int_0^E \vec{D} \cdot \delta\vec{E} \right] \quad (2.41)$$

Le champ électrique  $\vec{E}$  est relié au déplacement électrique et à la densité de polarisation  $\vec{P}$  par la relation :

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} \quad (2.42)$$

L'énergie totale devient alors :

$$W = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left\{ \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + 4\pi \left[ \frac{\vec{E} \cdot \vec{P}}{2} - \int_0^E \vec{P} \cdot \delta\vec{E} \right] \right\} \quad (2.43)$$

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

On suppose maintenant que les sources du champ sont fixes et que l'on introduit dans leur champ le diélectrique. L'énergie totale avant l'introduction du diélectrique est :

$$W_0 = \frac{1}{8\pi} \int \delta\vec{r} \vec{E}_0 \cdot \vec{D}_0 \quad (2.44)$$

avec  $\vec{E}_0 = \vec{D}_0$ . La différence en énergie due à l'introduction du diélectrique est :

$$\Delta W = W - W_0 = \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r} \left\{ \left[ \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} - \frac{\vec{E}_0 \cdot \vec{D}_0}{2} \right] + 4\pi \frac{\vec{E} \cdot \vec{P}}{2} - 4\pi \int_0^E \vec{P} \cdot \delta\vec{E} \right\} \quad (2.45)$$

La première partie de l'équation (2.45) peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{1}{8\pi} \int d\vec{r} (\vec{E} \cdot \vec{D} - \vec{E}_0 \cdot \vec{D}_0) &= \frac{1}{8\pi} \int d\vec{r} (\vec{E} \cdot \vec{D}_0 - \vec{E}_0 \cdot \vec{D}) \\ &\quad + \frac{1}{8\pi} \int d\vec{r} (\vec{E} + \vec{E}_0) (\vec{D} - \vec{D}_0) \end{aligned} \quad (2.46)$$

Le deuxième terme de cette expression qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \int d\vec{r} (\vec{E} + \vec{E}_0) (\vec{D} - \vec{D}_0) &= - \int d\vec{r} \vec{\nabla} \Phi'(\vec{r}) (\vec{D} - \vec{D}_0) \\ &= \int d\vec{r} \Phi'(\vec{r}) \vec{\nabla} \cdot (\vec{D} - \vec{D}_0) \end{aligned} \quad (2.47)$$

est nul du fait que la densité de charge source n'est pas perturbée par la présence du diélectrique et par conséquent  $\vec{\nabla} \cdot (\vec{D} - \vec{D}_0) = 0$ .  $\Delta W$  devient :

$$\Delta W = \int d\vec{r} \frac{\vec{P} \cdot (\vec{E} - \vec{E}_0)}{2} - \int d\vec{r} \int_0^E \vec{P} \cdot \delta\vec{E} \quad (2.48)$$

Dans notre cas  $\vec{P}$  s'écrit sous la forme d'une somme discrète :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^{N_{at}} \alpha(E_j) \vec{E}_j, \text{ avec } \alpha(E_j) = \frac{\alpha_d}{(1 + a|\vec{E}_j|)^3} \quad (2.49)$$

$\Delta W$  est alors donné par :

$$\Delta W = \frac{\alpha_d}{2} \sum_j \frac{\vec{E}_j \cdot (\vec{E}_j - \vec{E}_{0j})}{(1 + a|\vec{E}_j|)^3} - \frac{\alpha_d}{2} \sum_j \frac{\vec{E}_j^2}{(1 + a|\vec{E}_j|)^2} \quad (2.50)$$

On peut regrouper l'équation 2.50 autrement :

$$\begin{aligned} \Delta W &= \sum_j \left[ \frac{1}{2} \vec{P}_j \cdot (\vec{E}_j - \vec{E}_{0j}) - \frac{1}{2} \vec{P}_j \cdot \vec{E}_j (1 + aE_j) \right] \\ &= \sum_j \left[ -\frac{1}{2} \vec{P}_j \cdot \vec{E}_{0j} - \frac{1}{2} \vec{P}_j \cdot \vec{E}_j (aE_j) \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

et la dernière forme montre bien que en l'absence de saturation ( $a = 0$ ) on retrouve la forme simple  $(-1/2\vec{P} \cdot \vec{E}_0)$  obtenue par Jackson (Jackson, 1975).

En prenant pour référence d'énergie zéro la situation dans laquelle l'électron est à l'infini par rapport aux atomes d'Ar, l'énergie d'interaction entre l'électron et les atomes d'Ar déposés sur le métal est :

$$V(\vec{r}_e) = \Delta W \quad (2.52)$$

où  $\vec{r}_e$  est la coordonnée de l'électron par rapport à un système de coordonnées.

## 2.8 Annexe : Méthode de recuit simulé

La recherche pour un système physique des états les plus bas en énergie est l'analogue d'un processus d'optimisation combinatoire. A température nulle, on peut faire évoluer le système à partir d'une configuration vers les configurations d'énergie plus basse par une méthode de type gradient. La configuration atteinte dans ce cas est souvent un état métastable, le système étant piégé dans un minimum local du potentiel. A température non-nulle, le caractère probabiliste des changements de configurations peut permettre au système de ressortir d'un minimum relatif pour accéder à un autre minimum relatif et ainsi au minimum absolu.

Le recuit simulé consiste à simuler numériquement un processus de recuit thermique. Il a été développé par (Kirkpatrick et al., 1983) à partir de l'algorithme proposé par (Metropolis et al., 1953). L'algorithme de Metropolis permet de simuler un système composé d'un grand nombre d'atomes en équilibre à température fixe  $T$ . A chaque pas de cet algorithme on donne à un atome un déplacement aléatoire et on calcule la variation d'énergie du système  $\Delta E$  qui en résulte. Si  $\Delta E \leq 0$ , le déplacement est accepté et la configuration avec l'atome déplacé est retenue comme point de départ pour le pas suivant. Le cas  $\Delta E > 0$  est traité de façon probabiliste : la probabilité pour que la configuration soit acceptée est  $P(\Delta E) = \exp(-\Delta E/k_B T)$ . Un nombre dans l'intervalle  $(0, 1)$  est tiré au hasard et comparé avec  $P(\Delta E)$ . Si ce nombre est plus petit que  $P(\Delta E)$ , la nouvelle configuration est acceptée (mais pas l'énergie), sinon la configuration originale est utilisée comme point de départ pour le pas suivant. La probabilité  $P(\Delta E)$  joue le rôle d'une probabilité de transition entre deux états. En répétant plusieurs fois ces étapes on simule le mouvement thermique des atomes en contact avec un thermostat de température

## Chapitre 2: Description Microscopique de la Couche Diélectrique

---

$T$ . Le choix de  $P(\Delta E)$  a pour conséquence que le système "évolue" selon une distribution de Boltzmann.

Le processus de recuit simulé consiste à faire "fondre" le système optimisé à une température haute, et ensuite à le "refroidir" doucement jusqu'au "gel". A chaque température la simulation doit durer suffisamment longtemps pour que le système atteigne un état stationnaire. Dit autrement, l'itération se poursuit tant que l'énergie du système diminue. Lorsque l'énergie reste constante, on diminue un peu la température et on reprend le processus de décroissance de l'énergie. On arrête quand les diminutions de température deviennent inefficaces (Dans le cas présent on a démarré le recuit simulé à une température effective  $k_B T_0 = 10^5$  et on a "refroidi" le système jusqu'à une température effective  $k_B T_{min} = 10^{-12}$  en diminuant à chaque pas la température d'un facteur  $\alpha = 0.9$ . A haute température, la convergence vers l'état stationnaire est atteinte vite, à basse température elle est beaucoup plus lente car le système n'arrive que difficilement à sortir des états métastables.)

L'emploi de l'algorithme de Metropolis présente l'avantage de retenir non seulement les configurations avec  $\Delta E \leq 0$ , mais aussi des configurations avec  $\Delta E > 0$ . Ceci prévient le "refroidissement" rapide du système qui peut mener au gel dans des états métastables.

# Bibliographie

- D. Andrick et A. Bitsch. *private communication*. cité dans Sienkiewicz and Baylis, 1987, 1983.
- N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Washington, 1988.
- N. C. Bacalis, D. A. Papaconstantopoulos, et W. E. Pickett. *Systematic calculations of the band structures of the rare-gas crystals neon, argon, krypton, and xenon*. Phys. Rev. B, **38**, 6218, 1988.
- G. Bader, G. Perluzzo, L. G. Caron, et L. Sanche. *Structural-order effects in low-energy electron transmission spectra of condensed Ar, Kr, Xe, N<sub>2</sub>, CO and O<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, **30**, 78, 1984.
- S. Baroni, G. Grosso, et G. Pastori Parravicini. *Many-body effects on the electron states of solid argon*. Phys. Rev. B, **29**, 2891, 1984.
- W. Berthold, F. Rebentrost, P. Feulner, et U. Höfer. *Influence of Ar, Kr and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Appl. Phys. A, **78**, 131, 2004.
- H. F. Bowen et B. Space. *The effective mass of excess electrons in condensed xenon : Toward methods for modelling metal-dielectric interfaces*. J. Chem. Phys., **107**, 1922, 1997.
- L. W. Bruch, M. W. Cole, et E. Zaremba. *Physical Adsorption : Forces and Phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- A. Chebanier de Guerra. *Thèse 3<sup>me</sup> cycle*. Orsay, France, 1982.
- A. Chizmeshya et E. Zaremba. *The interaction of rare gas atoms with metal surfaces : a scattering theory approach*. Surf. Sci., **268**, 432, 1992.
- P. Duplaa et F. Spiegelmann. *A pseudopotential hole-particle treatment of neutral rare gas excimer systems. I. Formalism*. J. Chem. Phys., **105**, 1492, 1996.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- K. Horn, C. Mariani, et L. Cramer. *Krypton and Argon on Cu(110) : Geometric and electronic structure*. Surf. Sci., **117**, 376, 1982.
- J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, New York, 1975.
- S. Kirkpatrick, Jr. C. D. Gelatt, et M. P. Vecchi. *Optimization by Simulated Annealing*. Science, **220**, 671, 1983.
- C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley, New York, 1996.
- J. Lekner. *Motion of Electrons in Liquid Argon*. Phys. Rev., **158**, 130, 1967.
- J. M. Lopez-Castillo, Y. Frongillo, B. Plenkiewicz, et J. P. Jay-Gerin. *Path-integral molecular dynamics calculation of the conduction band energy minimum  $V_0$  of excess electrons in fluid argon*. J. Chem. Phys., **96**, 9092, 1992.
- G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, et W. A. Wakeham. *Intermolecular Forces : Their Origin and Determination*. Clarendon Press, Oxford, 1981.
- A. Marmier, C. Ramseyer, P. N. M. Hoang, C. Girardet, J. Goerge, P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David, et G. Comsa. *Adsorption and structure of  $N_2$  on copper(110)*. Surf. Sci., **383**, 321, 1997.
- N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, et E. Teller. *Equations of state calculations by fast computing machines*. J. Chem. Phys., **21**, 1087, 1953.
- G. Peach. *Low-energy scattering of excited helium atoms by rare gases I. The model potentials*. J. Phys. B, **12**, 2107, 1978.
- G. Perluzzo, G. Bader, L. G. Caron, et L. Sanche. *Direct determination of Electron Band Energies by Transmission Interference in Thin Films*. Phys. Rev. Lett., **55**, 545, 1985.
- M. Philippe, F. Masnou-Seeuws, et P. Valiron. *Model -potential method for the calculation of atom-rare gas interactions : applications to the Na-Ne system*. J. Phys. B, **12**, 2493, 1979.
- B. Plenkiewicz, Y. Frongillo, P. Plenkiewicz, et J. P. Jay-Gerin. *Calculation of the effective mass of excess electrons in fluid argon, krypton and xenon*. J. Chem. Phys., **94**, 6132, 1991a.

- B. Plenkiewicz, Y. Frongillo, P. Plenkiewicz, et J. P. Jay-Gerin. *Density dependence of the conduction-band energy and of the effective mass of quasifree excess electrons in fluid neon and helium*. Phys. Rev. A, **43**, 7061, 1991b.
- B. Plenkiewicz, P. Plenkiewicz, P. Baillargeon, et J. P. Jay-Gerin. *Pseudopotential approach to low-energy 0-3 eV elastic electron-argon scattering*. Phys. Rev. A, **36**, 2002, 1987.
- B. Plenkiewicz, P. Plenkiewicz, et J. P. Jay-Gerin. *Pseudopotential calculations for elastic scattering of slow electrons (0-20 eV) from noble gases. I. Argon*. Phys. Rev. A, **38**, 4460, 1988a.
- P. Plenkiewicz, B. Plenkiewicz, et J. P. Jay-Gerin. *Conduction-band density of states of solid argon*. Solid State Commun., **65**, 1227, 1988b.
- C. Ramseyer, C. Girardet, P. Zeppenfeld, J. George, H. Buchel, et G. Comsa. *Systematic calculations of the band structures of the rare-gas crystals neon, argon, krypton, and xenon*. Surf. Sci., **313**, 251, 1994.
- R. Reininger, I. T. Steinberg, S. Bernstorff, V. Saile, et P. Laporte. *Extrinsic photoconductivity in xenon-doped fluid argon and krypton*. Chem. Phys., **86**, 189, 1984.
- N. Schwentner, F. J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinman, et E. E. Koch. *Photoemission from rare-gas solids : electron energy distribution from the valence bands*. Phys. Rev. Lett., **34**, 528, 1975.
- V. Shah, H. F. Bowen, et B. Space. *An atomically detailed description of metal-dielectric interfaces : The crossover from surface to bulk conducting properties of Ag-Xe*. Chem. Phys., **112**, 10998, 2000.
- J. E. Sienkiewicz et W. E. Baylis. *A relativistic approach to the elastic scattering of electrons by argon*. J. Phys. B : At. Mol. Phys., **20**, 5145, 1987.
- B. Space, D. F. Coker, Z. H. Liu, B. J. Berne, et G. Martyna. *Density dependence of excess electronic ground state energies in simple atomic fluids*. J. Chem. Phys., **97**, 2002, 1992.
- B. E. Springett, J. Jortner, et M. H. Cohen. *Stability Criterion for the Localization of an Excess Electron in a Nonpolar Fluid*. J. Chem. Phys., **48**, 2720, 1968.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- S. K. Srivastava, H. Tanaka, A. Chutjian, et S. Trajmar. *Elastic scattering of intermediate-energy electrons by Ar and Kr*. Phys. Rev. A, **23**, 2156, 1981.
- K. T. Tang et J. P. Toennies. *The damping function of the van der Waals attraction in the potential between rare gas atoms and metal surfaces*. Surf. Sci. Lett., **279**, L203, 1992.
- P. Valiron, R. Gayet, R. Mc Caroll, F. Masnou-Seeuws, et M. Philippe. *Model potential method for the calculation of atom-rare gas interactions : applications to the HHe system*. J. Phys. B, **12**, 53, 1979.
- R. Guido Della Valle et E. Venuti. *Quasiharmonic lattice-dynamics and molecular-dynamics calculations for the Lennard-Jones solids*. Phys. Rev. B, **58**, 206, 1998.
- L. Verlet. *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*. Phys. Rev., **159**, 98, 1967.
- J. F. Williams. *A phaseshift analysis of experimental angular distributions of electrons elastically scattered from He, Ne and Ar over the range 0 – 5 to 20eV*. J. Phys. B : At. Mol. Phys., **12**, 265, 1979.
- P. Zeppenfeld. *Physics of Covered Solid Surfaces, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 42 : Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Subvol. A : Adsorbed Layers on Surfaces, p.67*. Springer-Verlag, Berlin, 2001.

# Chapitre 3

## Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique

### 3.1 Introduction

Un électron excité en surface interagit et peut échanger de l'énergie avec les électrons et les noyaux atomiques situés dans le solide ou à la surface du solide. Dans les modèles utilisés dans cette thèse, certaines de ces interactions sont négligées, d'autres sont approximées par des potentiels effectifs et le problème complexe multi-corps peut être réduit à un problème mono-électronique. Les états excités sont alors décrits par des solutions de l'équation de Schrödinger pour l'électron actif, sous l'une des deux formes : dépendant ou indépendante du temps. Ces solutions correspondent soit à des états liés, soit à des états résonants.

La détermination des propriétés des états liés ne pose en général pas de problèmes du point de vue numérique. Les méthodes les plus utilisées reposent sur le développement de la fonction d'onde électronique recherchée sur une base finie de fonctions ou sur une base définie sur les points d'une grille. Dans le cas du problème aux valeurs propres, les solutions sont trouvées par diagonalisation de la matrice du Hamiltonien dans la base choisie. S'il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps, les solutions sont obtenues par propagation temporelle à l'aide d'un propagateur à partir d'une condition initiale. La convergence des solutions des états liés est conditionnée par un choix pertinent de la base et/ou du propagateur. Dans le cas

### Chapitre 3: Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique

---

où des bases trop grandes sont nécessaires, la diagonalisation de la matrice du Hamiltonien est difficile ou même impossible du point de vue numérique et le choix d'une méthode dépendant du temps peut permettre de contourner ce problème.

En ce qui concerne les résonances, la situation est différente. Un état résonant correspond à un état discret couplé à un continu d'états. La diffusion résonante implique la formation d'un état quasilié qui, après un certain temps, se détruit vers le continu d'états disponibles. La dynamique d'un tel état est caractérisée par deux paramètres : l'énergie de résonance ( $E_R$ ) et la largeur de résonance ( $\Gamma$ ) qu'on se propose de déterminer. Le calcul de ces paramètres implique la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire ou dépendant du temps avec des conditions à la limite propres aux résonances, c'est à dire onde sortante (onde diffusée) loin de la zone où la résonance est localisée. En pratique, le calcul des fonctions d'ondes résonantes demande plus de précautions car ces fonctions ne sont pas de carré sommable. Dans la littérature il y a deux types d'approches utilisées pour le calcul des résonances. D'une part, les méthodes qui adoptent le point de vue d'un état continu font appel à la théorie de diffusion. L'énergie et la largeur de la résonance sont alors obtenues en termes du comportement asymptotique exact d'une fonction d'onde du continu représentant un état de diffusion. D'autre part, des méthodes spécifiques aux fonctions d'onde de carré sommable ont été développées pour le calcul des résonances. L'idée de départ dans ces développements a été d'exploiter le fait que, pour les résonances de longue durée de vie, la fonction d'onde ressemble à une fonction d'onde d'état lié, localisée dans une région de l'espace.

Ci-dessous je vais présenter brièvement quelques méthodes dépendant ou indépendantes du temps, employées dans l'étude des résonances dans des problèmes électroniques de surface.

Dans la méthode de dilatation complexe (Complex Scaling) ((Moiseyev et al., 1985), (Nordlander and Tully, 1988), (Nordlander and Tully, 1990)), les fonctions d'onde résonantes sont transformées en fonctions d'onde d'état lié par une transformation de coordonnées et d'impulsions du type  $r \rightarrow re^{i\theta}$   $p \rightarrow pe^{i\theta}$ . Le Hamiltonien du système n'est alors plus hermitien et les valeurs propres complexes obtenues par diagonalisation dans une base finie sont associées aux résonances. Cette méthode est limitée à des potentiels qui ont une continuation analytique dans la région du plan complexe d'intérêt et à des bases centrées sur un seul centre.

La méthode des Modes Angulaires Couplés (Coupled Angular Modes, CAM), introduite par D. Teillet-Billy et J. P. Gauyacq ((Teillet-Billy and Gauyacq, 1990b), (Teillet-Billy and

Gauyacq, 1992)), est une approche indépendante du temps qui traite des problèmes de diffusion d'un électron par un atome (ou une molécule) plongé dans un environnement anisotrope. La base utilisée pour le développement de la fonction d'onde électronique est centrée sur un centre (l'atome ou la molécule étudiés). La méthode CAM va être décrite en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

La méthode de stabilisation, introduite par Hazi et Taylor (Hazi and 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. Le procédé de diagonalisation est répété plusieurs fois en changeant un paramètre de calcul (taille de la base ou taille de la boîte de calcul ou un paramètre dont les fonctions de base dépendent) 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 à la variation du paramètre de calcul. 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 résonant de charge atome -surface avec une base de fonctions centrée sur un centre ((Deutscher et al., 1995), (Deutscher et al., 1997)) ou sur plusieurs centres (Martin and Politis, 1996).

La première utilisation d'une approche dépendant du temps de type paquet d'ondes pour le transfert de charge atome - surface a été réalisée par Bringer et Harris (Bringer and Harris, 1992) sur un système modèle monodimensionnel pour l'électron. Plus récemment, Ermoshin et Kazansky (Ermoshin and Kazansky, 1996) ont développé une méthode de propagation de paquets d'ondes tridimensionnels pour traiter les résonances dans des problèmes électroniques en surface. Le principe de cette méthode est détaillé dans la première partie de ce chapitre. Il faut noter que cette méthode n'est pas beaucoup plus compliquée dans le cas des résonances que dans celui d'états liés.

Une autre approche dépendant du temps a été utilisée dans des études des résonances atom/ion -surface métallique ((Burgdörfer et al., 1987), (Kürpick et al., 1997b), (Kürpick et al., 1997a)). 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. Plus récemment, cette approche "close coupling"

a été utilisée avec une base de fonctions de type "paquets d'onde de Weyl" localisés près de la surface du métal. (Bahrim and Thumm, 2002)

Les calculs regroupés dans cette thèse concernent deux situations :

1. L'électron est diffusé par une molécule unique adsorbée sur un métal recouvert d'adsorbats atomiques. Lors de la diffusion, il peut être piégé dans une orbitale moléculaire pour un temps fini, donnant lieu à la formation d'un ion négatif transitoire (résonance). Dans ce cas, la symétrie principale du système est fournie par l'interaction électron - molécule et par conséquent une base de fonctions de type moléculaire est un choix astucieux. Ceci permet d'introduire des fonctions de symétrie très bien adaptée au système (en pratique des harmoniques sphériques) et la convergence du résultat avec le nombre de fonctions de base peut être atteinte très rapidement. Pour extraire les énergies et les durées de vie de la résonance on a utilisé la méthode CAM.
2. L'électron est dans un état lié ou quasi-lié devant une surface métallique recouverte d'adsorbats ordonnés. La symétrie la plus haute du système est la translation par des vecteurs de Bravais parallèles à la surface. L'utilisation d'une méthode de propagation de paquets d'ondes s'est avérée très efficace pour extraire les énergies, durées de vie et fonctions d'onde des états étudiés. Le choix de coordonnées cartésiennes est apparu dans ce cas le mieux adapté.

Dans la suite de ce chapitre je vais décrire le principe des deux méthodes utilisées et la manière dont j'ai extrait les observables correspondant aux états étudiés.

### 3.2 Propagation de paquets d'ondes

La propagation de paquets d'ondes est un outil pour résoudre l'équation de Schrödinger dépendant du temps. L'utilisation de cette méthode a connu ces derniers temps un intérêt accru, d'une part à cause du développement des ordinateurs et de méthodes numériques spécifiques, et d'autre part dû à la mise au point de techniques expérimentales qui permettent de suivre l'évolution temporelle des systèmes quantiques dans le domaine des femtosecondes. Comme illustration, la méthode de paquets d'ondes a été utilisée pour étudier la dynamique des particules lourdes dans des problèmes tels que les processus photoinduits dans des molécules, les collisions réactives, mais aussi pour étudier la dynamique électronique, dans des problèmes

tels que le transfert de charge atome-surface et la dynamique des états électroniques excités en surface.

Dans ce sous-chapitre nous allons décrire la méthode de propagation de paquets d'ondes dans la version utilisée pour étudier les états électroniques excités en surface, développée au laboratoire par A. Borisov. Il s'agit d'une approche pseudospectrale basée sur une représentation Fourier sur grille et d'une propagation en temps à l'aide d'un opérateur 'split'. Pour faciliter la lecture, la méthode est décrite d'abord pour le cas monodimensionnel et le passage au cas 3-dimensionnel est ensuite discuté, avec la symétrie particulière du problème à traiter. A la fin du chapitre, l'extraction et l'analyse du spectre de valeurs et vecteurs propres du Hamiltonien sont proposées pour deux types d'états différents : états liés et états résonants.

### 3.2.1 Principe de la méthode

Le principe de la méthode repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

où  $|\Psi(t)\rangle$  est la fonction d'onde de l'électron actif. Dans les problèmes traités dans cette thèse le Hamiltonien du système  $H$  ne dépend pas explicitement du temps. L'équation 3.1 peut dans ce cas se résoudre formellement :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt} |\Psi(t=0)\rangle \quad (3.2)$$

La résolution de cette équation comprend le choix d'une fonction d'onde initiale et la propagation temporelle de celle-ci. A la fin de la propagation, l'évolution temporelle est analysée pour extraire les grandeurs physiques souhaitées. Du point de vue numérique pour atteindre ces objectifs il faut d'abord choisir une représentation spatiale et construire la fonction d'onde initiale dans cette représentation, ensuite effectuer la propagation en temps. L'opérateur d'évolution temporelle  $e^{-iHt}$  ne peut être utilisé simplement que dans la représentation diagonale du Hamiltonien qui est a priori inconnue. La résolution de l'équation de Schrödinger nécessite alors une approximation de cet opérateur. Cette approximation implique l'évaluation de l'action de l'opérateur  $H$  sur la fonction d'onde.

### 3.2.2 Représentation spatiale

Les différentes représentations spatiales possibles peuvent être classées selon le type d'approximation de la fonction d'onde. Il existe des approches locales, où la fonction d'onde est approximée par des polynômes définis localement (méthode des différences finies) ou sur des sous-domaines de la grille (méthode d'éléments finis), et des approches globales, où la fonction d'onde est approximée par des polynômes ou plus généralement par des fonctions analytiques, connues sous le nom de méthodes de collocation (par exemple la méthode DVR (Discrete Variable Representation) (Light et al., 1984), (Lill et al., 1982), la méthode de Fourier, etc..) Puisque la méthode de Fourier que nous avons utilisée en fait partie nous allons donner un bref aperçu de la méthode de collocation. Des descriptions plus détaillées sont données par exemple par Kosloff (Kosloff, 1992)

Dans la méthode pseudospectrale ou de collocation, la fonction d'onde  $\Psi(r)$  est approximée par un développement sur une base finie de  $N$  fonctions globales :

$$\Psi(r) \simeq \bar{\Psi}(r) \equiv \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(r) \quad (3.3)$$

Les fonctions  $\{g_n(r)\}$  sont analytiques et satisfont les conditions à la limite spécifiques au problème étudié. Dans cette représentation finie la fonction d'onde est donnée par les coefficients  $\{a_n\}_{n=0, \dots, N-1}$ .

On impose à la relation 3.3 d'être exacte sur une grille de points  $r_j, j = 1, \dots, N$  :

$$\Psi(r_j) \equiv \bar{\Psi}(r_j) \equiv \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(r_j), \quad j = 1, \dots, N \quad (3.4)$$

La relation 3.3 donne alors une interpolation de la fonction d'onde à condition que celle-ci soit connue aux points de la grille.

Sous forme matricielle, la relation 3.4 s'écrit :

$$\Psi = \mathbf{G}\mathbf{a} \quad (3.5)$$

avec  $\Psi_j = \langle r_j | \Psi \rangle = \Psi(r_j)$  et  $G_{j,n} = \langle r_j | g_n \rangle = g_n(r_j)$ . Si la matrice  $\mathbf{G}$  peut être inversée, les coefficients  $\{a_n\}_{n=0, \dots, N-1}$  sont donnés par :

$$\mathbf{a} = \mathbf{G}^{-1}\Psi \quad (3.6)$$

On obtient ainsi deux représentations équivalentes de la fonction d'onde  $\Psi$  : l'une donnée par les valeurs de la fonction d'onde sur les points de grille, l'autre par les coefficients du développement de la fonction d'onde dans la base  $\{g_n\}_{n=0,\dots,N-1}$ . La matrice  $\mathbf{G}$  fait le lien entre les deux représentations.

Supposons que les fonctions  $\{g_n\}$  obéissent à la relation de fermeture sur la grille :

$$\sum_{n=0}^{N-1} g_n^*(r_j) g_n(r_i) = \delta_{i,j} \quad (3.7)$$

Dans ce cas, les coefficients  $\{a_n\}$  sont donnés par :

$$a_n = \sum_{j=1}^N \Psi(r_j) g_n^*(r_j) \quad (3.8)$$

Si la base  $\{g_n\}$  est orthonormale, on a

$$\int_{\mathcal{D}} g_n^*(r) g_m(r) dr = \delta_{n,m} \quad (3.9)$$

Le produit scalaire de deux fonctions d'onde

$$\begin{aligned} \Psi(r) &= \sum_{n=0}^{N-1} a_n g_n(r) \\ \Phi(r) &= \sum_{n=0}^{N-1} b_n g_n(r) \end{aligned}$$

est

$$\langle \Psi | \Phi \rangle = \sum_{j=1}^N \Psi^*(r_j) \Phi(r_j) \quad (3.10)$$

On construit ainsi l'espace vectoriel linéaire discret des fonctions d'ondes définies sur la grille. Dû à la relation d'orthogonalité des fonctions de base, le passage entre les fonctions définies sur la grille et les coefficients de développement  $\{a_n\}$  se fait par une transformation unitaire (la matrice  $\mathbf{G}$  est unitaire).

Une manière d'obtenir directement les coefficients de développement  $a_n$  est le choix des fonctions de base  $g_n(r)$  tel que  $a_n = \Psi(r_n)$ . Cette représentation est générée par une fonction globale  $U_N(r)$  qui s'annule aux points de la grille :  $U_N(r_j) = 0$ . La fonction d'onde est alors donnée par la relation d'interpolation (Schwartz, 1985) :

$$\Psi(r) \simeq \sum_j \Psi(r_j) \frac{U_N(r)}{(r-r_j)(U_N'(r_j))} \quad (3.11)$$

La fonction de base,  $g_j(r) = U_N(r)/((r-r_j)U_N'(r_j))$  est égale à 1 pour  $r = r_j$  et à 0 aux autres points de la grille.



### 3.2.3 La méthode de Fourier

La méthode de Fourier ((Feit and Fleck, 1982), (Kosloff and Kosloff, 1983)) est une méthode de représentation des fonctions d'ondes sur une grille de points équidistants par des fonctions orthogonales exponentielles du type :

$$g_k(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\frac{2\pi kr}{L}} \quad (3.12)$$

avec  $k = (-N/2 + 1, \dots, 0, \dots, N/2)$ . Les points  $r_j$  équidistants de la grille  $[r_{min}, r_{max}]$  sont donnés par  $r_j = r_{min} + (j - 1)\Delta r$ ,  $j = 1, \dots, N$ .  $\Delta r$  et  $L$  sont le pas et la longueur de la grille, respectivement ;  $L = N\Delta r = r_{max} - r_{min}$ . La relation de fermeture donnée par l'équation (3.7) devient dans ce cas

$$\begin{aligned} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} g_k^*(r_l) g_k(r_j) &= \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{i\frac{2\pi kr_j}{L}} e^{-i\frac{2\pi kr_l}{L}} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{i\frac{2\pi k(j-l)}{N}} = \\ &= \frac{1}{N} \exp\left[i\frac{2\pi}{N}(j-l)(1-N/2)\right] \frac{1 - e^{i2\pi(j-l)}}{1 - e^{i\frac{2\pi(j-l)}{N}}} = \delta_{j,l} \end{aligned} \quad (3.13)$$

La relation d'orthogonalité est aussi satisfaite :

$$\sum_{j=1}^N g_l^*(r_j) g_k(r_j) = \delta_{k,l} \quad (3.14)$$

La fonction d'onde  $\Psi(r)$  est approximée par le développement dans la base  $\{g_k(r_j)\}$  par

$$\Psi(r) \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{i\frac{2\pi kr}{L}} \quad (3.15)$$

Les coefficients de développement  $\{a_k\}$  peuvent être obtenus en utilisant la relation 3.8 :

$$a_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N \Psi(r_j) e^{-i\frac{2\pi kr_j}{L}} \equiv \bar{\Psi}(k) \quad (3.16)$$

Les relations (3.15) et (3.16) sont les analogues discrets des transformations de Fourier continues qui font le passage entre les représentations de la position  $|r\rangle$  et de l'impulsion  $|p\rangle$  :

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \bar{\Psi}(p) e^{ipr} dp \quad (3.17)$$

$$\bar{\Psi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int \Psi(r) e^{-ipr} dr \quad (3.18)$$

Le coefficient discret  $a_k$  est interprété comme la valeur de la fonction d'onde dans la représentation de l'impulsion au  $p_k = 2\pi k/L$ ,  $k = -N/2 + 1 \dots, N/2$ .

Les fonctions  $\{\exp(-i2\pi kr/L)\}_{k=-N/2+1 \dots N/2}$  constituent une base finie dans l'espace des impulsions. La discrétisation de l'espace des coordonnées mène à une discrétisation automatique de l'espace des impulsions. La grille qui lui correspond s'étend de  $-p_{max}^g$  à  $+p_{max}^g$  ou  $p_{max}^g = \pi/\Delta r$ , avec un pas  $\Delta p = 2\pi/L$ . La méthode de Fourier fournit donc une représentation duale. La transformation discrète assure la transformation unitaire entre l'espace des coordonnées et l'espace des impulsions.

### 3.2.4 Remarques sur le choix de la base

1. La décomposition (3.15) en série finie d'exponentielles est une approximation valable pour des fonctions périodiques. A première vue, la discrétisation ne semble s'appliquer qu'à des fonctions périodiques. On peut néanmoins considérer les fonctions d'ondes non-périodiques qui sont nulles à l'extérieur de la grille (fonctions à support borné  $[r_{min}, r_{max}]$ ) comme étant périodiques de période  $L$ .
2. La taille de la grille dans l'espace direct dépend du type de fonctions d'ondes recherchées. Pour les états liés, la grille doit s'étendre suffisamment loin dans les zones classiquement permise et interdite, de sorte que les caractéristiques de l'état ne soient pas affectées par l'approximation. Pour les états de diffusion la grille doit s'étendre jusque dans la zone asymptotique du potentiel.
3. L'impulsion maximale que l'on peut représenter sur la grille est reliée au pas de la grille  $p_{max}^g = \pi/\Delta r$ ; elle doit être supérieure à l'impulsion maximale  $p_{max}$  spécifique au problème étudié :

$$p_{max}^g > p_{max} = \sqrt{2m(E_{max} - V_{min})} \quad (3.19)$$

où  $E_{max}$  est l'énergie totale maximale et  $V_{min}$  le minimum du potentiel

4. Du point de vue mathématique, une fonction doit être confinée dans l'espace direct et dans l'espace réciproque pour être complètement déterminée par une représentation discrète (théorème de l'échantillonnage (Press et al., 1992)). En mécanique quantique, les fonctions d'ondes ne satisfont pas ces conditions. L'utilisation de paquets d'ondes, qui sont des fonctions presque localisées dans l'espace des coordonnées et des impulsions,

permet d'obtenir des représentations discrètes satisfaisantes.

5. La convergence de l'approximation de la fonction d'onde par la représentation discrète de Fourier est exponentielle en fonction du nombre de points  $N$  (Tadmor, 1986). Pour gagner en précision on peut augmenter le nombre de points et donc diminuer le pas  $\Delta r$ . 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 besoin dans le paquet d'ondes.
6. Le nombre de points de la grille peut être optimisé par la procédure de "mapping" ((Kosloff, 1992), (Fattal et al., 1996), (Gygi, 1993), (Borisov, 2001), (Kokoouline et al., 1999), (Lemoine, 2000)). Celle-ci consiste à transformer une grille de points équidistants en une grille à pas variable adaptée au système physique, par exemple une grille dont le pas suit le comportement local de la longueur d'onde de de Broglie.

### 3.2.5 Evaluation de l'Hamiltonien

Soit  $\hat{A}$  un opérateur quelconque. L'action de  $\hat{A}$  sur la fonction d'onde  $\Psi(r)$  aux points de la grille  $\{r_j\}$  est approximée par :

$$\hat{A}\Psi(r)\Big|_{r=r_j} = \sum_l A_{jl}\Psi(r_l) \quad (3.20)$$

où  $A_{jl} = \langle r_j|A|r_l\rangle$  est la matrice de l'opérateur dans la représentation discrète  $\{|r_j\rangle\}$ .

L'opérateur d'énergie potentielle est, dans les problèmes étudiés, un opérateur local dans l'espace des coordonnées. Il est donc diagonal dans la représentation  $\{|r_j\rangle\}_{j=1,\dots,N}$  :

$$\hat{V}\Psi(r)\Big|_{r=r_j} = V(r_j)\Psi(r_j) \quad (3.21)$$

L'opérateur d'énergie cinétique, qui contient des dérivées secondes et aussi parfois des dérivées du premier ordre par rapport aux coordonnées, est non-local dans l'espace direct. L'action

d'un opérateur dérivée d'ordre  $n$  sur la fonction d'onde dans le point  $r_j$  s'écrit (pour  $r_{min} = 0$ ) :

$$\begin{aligned}
 \Psi^{(n)}(r) \Big|_{r=r_j} &= \left( \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{ikr2\pi/L} \right)_{r=r_j}^{(n)} = \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} a_k e^{ikr_j2\pi/L} \left( ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \\
 &= \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \frac{1}{N} \sum_{l=1}^N \Psi(r_l) e^{-ikr_l2\pi/L} e^{ikr_j2\pi/L} \left( ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} \sum_{l=1}^N \Psi(r_l) e^{ik(j-l)2\pi/N} \left( ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \tag{3.22}
 \end{aligned}$$

Les éléments de matrice de cet opérateur sont, selon (3.20) :

$$\left\langle r_j \left| \frac{d^n}{dr^n} \right| r_l \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=-N/2+1}^{N/2} e^{ik(j-l)2\pi/N} \left( ik \frac{2\pi}{L} \right)^n \tag{3.23}$$

Ces éléments de matrice, dans les cas des dérivées du premier et second ordre, peuvent être calculés analytiquement (Tuvi and Band, 1997)

Pour connaître l'action de l'opérateur d'énergie cinétique sur la fonction d'onde on a à calculer le produit de la matrice de l'opérateur ( $N \times N$ ) et celle de la fonction d'onde sur la grille ( $N \times 1$ ). Sans tenir compte des propriétés particulières de la matrice de l'opérateur, ceci implique  $O(N^2)$  multiplications à chaque pas de propagation temporelle, ce qui devient vite très encombrant du point de vue numérique.

L'opérateur d'énergie cinétique est diagonal dans l'espace réciproque. On peut, par conséquent, évaluer son action sur la fonction d'onde de la façon suivante : on calcule d'abord la transformée de Fourier discrète  $\overline{\Phi}(p)$  de la fonction d'onde  $\Psi(r)$ , on multiplie le résultat par  $diag(p^2/2m)$  et ensuite, par transformée de Fourier inverse de  $diag(p^2/2m) \cdot \overline{\Phi}(p)$  on obtient l'évaluation souhaitée. L'avantage numérique de cette solution est l'utilisation de la routine FFT (Fast Fourier Transform) (Press et al., 1992) dont le temps de calcul augmente comme  $O(N \log_2 N)$ . Pour évaluer l'action de l'opérateur énergie cinétique sur la fonction d'onde on calcule deux FFT et  $N$  multiplications de scalaires. L'efficacité maximale de la FFT est atteinte pour un nombre de points égal à une puissance de 2.

### 3.2.6 Potentiel complexe absorbant

La méthode de Fourier "force" les fonctions d'ondes à être périodiques et, par conséquent, la partie du paquet d'ondes qui, lors de la propagation, atteint un bord de la grille, ressort à l'autre bord de la grille. La partie ainsi renvoyée est un artefact du calcul, elle n'est pas physique et elle perturbe le spectre de valeurs propres recherché. Pour éviter ce problème on peut soit construire une grille très large, de telle sorte que le paquet d'ondes n'atteigne pas les bords de la grille pendant la propagation, soit empêcher artificiellement le paquet d'onde d'arriver aux bouts de la grille. La première de ces solutions est très coûteuse du point de vue numérique. On a recouru à la deuxième de ces solutions en utilisant un potentiel imaginaire absorbant aux extrémités de la grille. Pour résoudre les problèmes liés aux conditions à la limite imposées aux solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps, plusieurs formes de potentiel complexe absorbant ont été proposées. ( (Kosloff and Kosloff, 1986), (Neuhauser and Baer, 1989), (Vibok and Balint-Kurti, 1992), (Riss and Meyer, 1996)). Leur efficacité a été discutée en termes de coefficients de réflexion et transmission. On peut remarquer que le potentiel complexe absorbant est censé empêcher la réflexion du paquet d'ondes sur les bords de la grille et donc le résultat du calcul dans la zone interne doit être identique à celui qui serait obtenu dans une boîte de taille infinie. Dans nos calculs on a pris en général un potentiel imaginaire du type :

$$V_I = \begin{cases} -iA_I(r - L_I)^2 & \text{pour } r > L_I \\ 0 & \text{pour } r < L_I \end{cases}$$

où  $L_I$  est la distance à partir de laquelle ce potentiel agit. Les paramètres  $A_I$  et  $L_I$  ont été déterminés en fonction du domaine d'énergie d'intérêt, ayant comme critères :

- la partie du paquet d'ondes qui rencontre la région du potentiel ne doit pas être réfléchie ; pour cela, la taille de la zone du potentiel doit être supérieure à quelques longueurs d'ondes maximales du paquet d'ondes physique, et la pente du potentiel absorbant ne doit pas être raide pour éviter les variations brusques de la fonction d'onde ;
- la partie du paquet d'ondes qui entre dans la région du potentiel absorbant est bien absorbée.

Des potentiels complexes absorbants ont été aussi utilisés dans des approches indépendantes du temps pour l'étude des résonances (voir, par exemple, (Jolicard and Austin, 1985), (Riss and Meyer, 1993)).

### 3.2.7 Propagation temporelle

La solution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps pour un Hamiltonien indépendant du temps s'écrit à l'aide de l'opérateur d'évolution  $\widehat{U}(t)$  :

$$|\Psi(t)\rangle = \widehat{U}(t,0)|\Psi(0)\rangle \quad (3.24)$$

avec

$$\widehat{U}(t,0) = e^{-i\widehat{H}t} \quad (3.25)$$

On peut considérer que l'évolution en temps de la fonction d'onde ne se fait pas continument mais qu'elle est discrétisée en  $N_t$  intervalles de durée finie  $\Delta t$ , avec  $\Delta t = \frac{t}{N_t}$  :

$$\widehat{U}(t) = \prod_{n=0}^{N_t-1} \widehat{U}[(n+1)\Delta t, n\Delta t] \quad (3.26)$$

Le propagateur entre les moments  $t$  et  $t + \Delta t$  est :

$$\widehat{U}(t + \Delta t, t) = e^{-i\widehat{H}\Delta t} \quad (3.27)$$

La fonction d'onde au moment  $t$  s'obtient par des applications successives de cet opérateur.

Une description détaillée de différentes méthodes de propagation temporelle avec une comparaison de leurs performances peut être trouvée dans (Leforestier et al., 1991) par exemple. Certaines de ces méthodes (Lanczos, Chebyshev) sont adaptées à la propagation temporelle de l'équation de Schrödinger pour particules lourdes. Ici on va présenter l'approximation appelée "*split operator*" (Feit and Fleck, 1982) que nous avons utilisée. Dans cette approximation, le Hamiltonien est décomposé en deux parties, par exemple l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, et l'opérateur d'évolution 3.27 est écrit sous une forme symétrique, telle que :

$$e^{-i\widehat{H}\Delta t} = e^{-i\widehat{V}\frac{\Delta t}{2}} e^{-i\widehat{T}\Delta t} e^{-i\widehat{V}\frac{\Delta t}{2}} + O(\Delta t^3) \quad (3.28)$$

Le premier terme négligé dans ce développement est :

$$\frac{i(\Delta t)^3}{24} \left[ \widehat{V} + 2\widehat{T}, [\widehat{V}, \widehat{T}] \right] \quad (3.29)$$

Le principal avantage de cette méthode est que les opérateurs peuvent être évalués dans des représentations où ils sont diagonaux : l'énergie potentielle dans la représentation des coordonnées et l'énergie cinétique dans la représentation des impulsions. A chaque pas de propagation

temporelle on calcule  $N$  multiplications par les facteurs exponentiels d'énergie potentielle, une transformée de Fourier,  $N$  multiplications par les facteurs exponentiels d'énergie cinétique, une transformée de Fourier inverse et  $N$  multiplications par les facteurs d'énergie potentielle.

Le propagateur "split" est unitaire (si l'on excepte le potentiel complexe absorbant aux bords de la grille) et donc la norme de la fonction d'onde se conserve. Par conséquent, cette méthode de propagation est stable indépendamment du pas  $\Delta t$ . Celui-ci est choisi en fonction de la précision désirée et du domaine d'énergie d'intérêt.

Cette méthode n'est pas limitée à la décomposition d'un opérateur en deux parties : on peut aller plus loin et le découper en plus de morceaux. L'approximation "split" peut aussi être combinée avec d'autres méthodes.

### 3.2.8 Grille 3D

Le potentiel qui décrit l'interaction entre l'électron et le système (métal recouvert de couches d'adsorbats ordonnés) a une dépendance explicite sur les trois coordonnées spatiales  $x$ ,  $y$ , et  $z$ . Dû aux propriétés de périodicité du système dans des plans parallèles à la surface métallique, le potentiel est invariant par translation par des vecteurs de Bravais  $2D$ ,  $\vec{R}_n^{\parallel}$  :

$$V(\vec{r} + \vec{R}_n^{\parallel}) = V(\vec{r}) \quad (3.30)$$

La fonction d'onde de l'électron est par conséquent une fonction de type Bloch :

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (3.31)$$

où  $\vec{k}_{\parallel}$  est un vecteur d'onde parallèle à la surface et  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$  est une fonction qui a la périodicité  $2D$  du système :

$$u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r} + \vec{R}_n^{\parallel}) = u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}) \quad (3.32)$$

$\vec{k}_{\parallel}$  est un bon nombre quantique.

Si l'on introduit (3.31) dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps (3.1), on obtient pour  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r})$  l'équation différentielle :

$$i \frac{du_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t)}{dt} = \left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}^2 - i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{k}_{\parallel}^2}{2} \right] u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t) + V(\vec{r}) u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t) \quad (3.33)$$

Soit  $\hat{H}' = \hat{T}' + \hat{V}$ , avec :

$$\hat{T}' = \left( -\frac{1}{2}\vec{\nabla}^2 - i\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{\nabla} + \frac{\vec{k}_{\parallel}^2}{2} \right) = \frac{1}{2} \left( -i\vec{\nabla} + k_{\parallel} \right)^2 \quad (3.34)$$

La solution de l'équation (3.33) est alors :

$$u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t) = e^{-i\hat{H}'t} u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, 0) \quad (3.35)$$

En appliquant la méthode de "split", à chaque pas de propagation temporelle on doit évaluer :

$$u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i\hat{T}'\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t) \quad (3.36)$$

$\hat{T}'$  est diagonal dans la représentation des vecteurs d'onde :

$$\hat{T}' \tilde{v}_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{k}, t) = \frac{(\vec{k} + \vec{k}_{\parallel})^2}{2} \tilde{v}_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{k}, t) \quad (3.37)$$

où  $\tilde{v}_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{k}, t)$  est la transformée Fourier de  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t)$ .

Les propriétés de périodicité de la fonction  $u_{\vec{k}_{\parallel}}(\vec{r}, t)$  permettent le choix d'une grille cartésienne 3D avec l'axe  $z$  perpendiculaire à la surface et restreinte dans le plan  $(x, y)$  à une cellule unité de la surface. L'espace 3D peut être pavé par des translations de cette grille avec les vecteurs de Bravais 2D.

Du point de vue de la périodicité de la surface, la cellule unité n'est pas définie de façon unique. Dans notre cas, celle-ci n'est pas la cellule primitive (avec un atome par cellule dans le cas d'une monocouche), mais la plus petite cellule rectangulaire qui génère la surface par périodicité. Cette cellule est deux fois plus grande qu'une cellule primitive ; elle a été explicitée au paragraphe 2.4 et sur la figure 2.7. Le choix d'une cellule rectangulaire est imposé par l'opérateur d'énergie cinétique. Une cellule non-rectangulaire impliquerait l'expression de la position de l'électron par rapport à des axes non-orthogonaux et donc un opérateur énergie cinétique qui contient des dérivées mixtes des coordonnées. Un tel opérateur n'est diagonal ni dans la représentation des positions, ni dans celle des impulsions, et il ne peut donc être évalué.

Pour une grille avec un nombre de points  $N = N_x \times N_y \times N_z$ , le temps de calcul de la FFT à 3D augmente avec le nombre de points comme  $O(N \log_2 N)$ . Le sous-programme est optimisé par rapport à l'application successive de trois FFT à 1D.



### 3.2.9 Analyse du paquet d'ondes ; Extraction des énergies et des fonctions d'onde

On cherche à trouver les énergies et les fonctions d'onde de certains des états propres liés ou résonants de l'Hamiltonien  $H$  du système.

Le paquet d'ondes initial  $|\Psi_0\rangle$  se développe sur les fonctions propres de l'hamiltonien (que l'on suppose orthonormées) :

$$|\Psi_0\rangle = \sum_j \langle \varphi_j | \Psi_0 \rangle |\varphi_j\rangle + \int d\vec{k} \langle \varphi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle |\varphi_{\vec{k}}\rangle \quad (3.38)$$

où  $|\varphi_j\rangle$  correspond à un état lié d'énergie  $E_j$  et  $|\varphi_{\vec{k}}\rangle$  à un état du continuum d'énergie  $E_{\vec{k}}$ . Suite à la propagation temporelle on obtient  $|\Psi(t)\rangle$  :

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t} |\Psi_0\rangle \quad (3.39)$$

ou, en développant sur les vecteurs propres

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_j \langle \varphi_j | \Psi_0 \rangle e^{-iE_j t} |\varphi_j\rangle + \int d\vec{k} \langle \varphi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle e^{-iE_{\vec{k}} t} |\varphi_{\vec{k}}\rangle \quad (3.40)$$

On définit l'amplitude de survie de l'électron dans l'état initial par la fonction  $A(t)$  :

$$A(t) = \langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle \quad (3.41)$$

Si l'on utilise dans (3.41) les relations (3.38) et (3.40) on obtient :

$$A(t) = \sum_j |\langle \varphi_j | \Psi_0 \rangle|^2 e^{-iE_j t} + \int d\vec{k} |\langle \varphi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle|^2 e^{-iE_{\vec{k}} t} \quad (3.42)$$

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

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{i(\omega+i\eta)t} A(t) \quad (3.43)$$

où  $\eta$  est un facteur de convergence associé à la propagation en temps positif. En remplaçant  $A(t)$  par sa forme (3.42) et en effectuant l'intégration en temps on obtient :

$$g(\omega) = \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left( \sum_j \frac{\langle \Psi_0 | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \Psi_0 \rangle}{\omega + i\eta - E_j} + \int d\vec{k} \frac{\langle \Psi_0 | \varphi_{\vec{k}} \rangle \langle \varphi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle}{\omega + i\eta - E_k} \right) \quad (3.44)$$

## Section 3.2: Propagation de paquets d'ondes

On peut réécrire cette expression à l'aide de l'opérateur de Green avancé  $G^+(\omega)$  défini par :

$$G^+(\omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\omega - \widehat{H} + i\eta} \quad (3.45)$$

comme :

$$g(\omega) = \langle \Psi_0 | G^+(\omega) | \Psi_0 \rangle \quad (3.46)$$

Si l'on tient compte de la relation :

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{x + i\eta} = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi \delta(x) \quad (3.47)$$

où  $\mathcal{P}$  est la partie principale, la partie réelle de  $g(\omega)$  devient :

$$\mathcal{R}eg(\omega) \equiv n(\omega) = \sum_j |\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_j) + \int d\vec{k} |\langle \phi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle|^2 \delta(\omega - E_{\vec{k}}) \quad (3.48)$$

Les coefficients devant les "fonctions delta" représentent les poids des états propres du système dans le paquet d'ondes initial. On reconnaît dans l'expression de  $n(\omega)$  la densité d'états projetée sur l'état initial. C'est à partir de celle-ci que l'on peut trouver les valeurs propres recherchées, à condition d'avoir un bon recouvrement spatial entre le paquet d'onde initial et les états propres en question.

Un état lié du système est repéré par un pic de "fonction delta" dans la partie discrète du spectre. En fait l'utilisation de la notation  $\delta(\omega - E_j)$  dans la partie discrète de 3.48 est abusive et son sens se précise si l'on tient compte du temps de propagation fini (l'intégration se fait entre 0 et  $T_{max}$ ). Dans ce cas la partie réelle de la partie discrète s'écrit  $\sum |\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle|^2 \left( \frac{T_{max}}{\pi} \right) \frac{\sin(\omega - E_j) T_{max}}{(\omega - E_j) T_{max}}$  et présente des pics à chaque état lié  $E_j$ , d'autant plus étroits que le temps de propagation est long. Pour avoir une bonne résolution il faut donc prendre garde à propager le paquet d'ondes suffisamment longtemps, surtout si les niveaux d'énergie recherchés sont proches les uns des autres.

Les résonances apparaissent dans la partie continue de la densité d'états projetée sous la forme de pics de largeurs égales à l'inverse de la durée de vie des résonances. Là encore, le temps de propagation utilisé dans le calcul doit être suffisamment long pour que la largeur d'un pic résonant donné dans  $\mathcal{R}eg(\omega)$  représente bien la largeur de la résonance. En pratique, il faut que le temps de propagation  $T_{max}$  soit bien supérieur à la durée de vie de la résonance. Le choix de la fonction  $\Psi_0$  joue aussi un rôle dans ce cas. En effet, les pics résonants dans la densité d'états projetée apparaissent sur un fond non - résonant. Le contraste entre fraction

### Chapitre 3: Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique

---

résonante et non - résonante dépend directement de la pertinence du choix de  $\Psi_0$ . Ce choix est plus important que dans le cas d'états liés où un fond continu est absent et le seul problème provient du recouvrement d'états proches.

Dans le cas où le choix du paquet d'onde initial conduit à un paquet d'ondes ne contenant qu'un nombre très restreint de composantes liées ou résonantes, il est possible d'extraire les énergies et largeurs des états en effectuant un ajustement de l'amplitude de survie  $A(t)$  à l'aide d'une somme d'exponentielles (Borisov et al., 1999) :

$$A(t) = \sum_k a_k e^{-iE_k t} e^{-\Gamma_k t/2} \quad (3.49)$$

Les termes associés à une grande amplitude  $|a_k|$ , permettent une détermination rapide et de bonne précision des énergies et largeurs. Généralement, dans un tel ajustement, un ou plusieurs termes peuvent représenter de manière effective la partie continue de la densité d'états. L'avantage de cette méthode est que la détermination des coefficients dans 3.49 peut être effectuée sur un intervalle de temps assez court, alors que le calcul de la transformée de Laplace 3.43 nécessite a priori de calculer  $A(t)$  jusque dans la zone asymptotique où il s'annule. On peut rappeler ici que pour le cas des problèmes avec beaucoup de résonances, une méthode spécifique appelée "diagonalisation filtrée" (filter diagonalisation) ((Wall and Neuhauser, 1995), (Mandelshtam and Taylor, 1997), (Narevicius et al., 1997)) a été développée.

Le calcul de propagation du paquet d'ondes permet également d'obtenir les fonctions d'onde associées aux énergies déterminées ci dessus. Soit  $E_R$  l'une de ces énergies et la transformée de Laplace de la fonction propagée  $G(E_R)$  donnée par :

$$G(E_R) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{i(E_R + i\eta)t} |\Psi(t)\rangle \quad (3.50)$$

$$= \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_R + i\eta - \widehat{H}} |\Psi_0\rangle \quad (3.51)$$

$$\equiv \frac{i}{\pi} G^+(E_R) |\Psi_0\rangle \quad (3.52)$$

Le facteur de convergence  $\eta$ , associé à la propagation en temps de 0 à  $\infty$ , sélectionne une fonction d'onde avec comportement asymptotique d'onde sortante. On remarque d'ailleurs qu'il agit sur la fonction d'onde comme un potentiel absorbant utilisé dans cette méthode dans le but de fixer le comportement asymptotique de la fonction d'onde propagée.

En développant  $|\Psi_0\rangle$  sur les fonctions propres de  $H$ , on peut mettre  $G(E_R)$  sous la forme :

$$G(E_R) = \frac{i}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left( \sum_j \frac{\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle \langle \phi_j |}{E_R + i\eta - E_j} + \int d\vec{k} \frac{\langle \phi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle \langle \phi_{\vec{k}} |}{E_R + i\eta - E_{\vec{k}}} \right) \quad (3.53)$$

Si l'on tient compte de la relation 3.47,  $G(E_R)$  devient :

$$G(E_R) = \frac{i}{\pi} \mathcal{P} \sum_j \frac{\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle \langle \phi_j |}{E_R - E_j} + \sum_j |\phi_j\rangle \langle \phi_j | \Psi_0 \rangle \delta(E_R - E_j) \quad (3.54)$$

$$+ \frac{i}{\pi} \mathcal{P} \int d\vec{k} \frac{\langle \phi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle \langle \phi_{\vec{k}} |}{E_R - E_{\vec{k}}} + \int d\vec{k} |\phi_{\vec{k}}\rangle \langle \phi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle \delta(E_R - E_{\vec{k}}) \quad (3.55)$$

Le Hamiltonien  $H$  étant réel, ses fonctions propres  $|\phi_j\rangle$  et  $|\phi_{\vec{k}}\rangle$  peuvent être choisies réelles, de sorte que si  $|\Psi_0\rangle$  est également choisi réel alors les coefficients  $\langle \phi_j | \Psi_0 \rangle$  et  $\langle \phi_{\vec{k}} | \Psi_0 \rangle$  dans 3.38 sont réels. Dans ce cas, la partie réelle de  $G(E_R)$  est proportionnelle à la fonction d'onde propre de  $H$  à cette énergie ( $|\phi_j\rangle$  ou  $|\phi_{\vec{k}}\rangle$ ). Dans le cas d'un état lié non-dégénéré, cette procédure fournit la fonction propre associée sans ambiguïté. Dans le cas d'une résonance, la procédure fournit un état de diffusion à l'énergie de la résonance. Lorsque le continuum est monodimensionnel (un seul vecteur d'onde  $\vec{k}$  correspond à l'énergie  $E_{\vec{k}}$ ), cette fonction contient toute l'information de diffusion. Dans le cas d'un problème continu multidimensionnel, 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).

### 3.3 Modes angulaires couplés (CAM)

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous allons décrire la méthode, indépendante du temps, que nous avons utilisée pour déterminer les caractéristiques des états transitoires localisés.

La méthode des modes angulaires couplés initiée en 1990 par Teillet-Billy et Gauyacq est une méthode de diffusion qui permet de traiter la diffusion d'un électron par une espèce atomique ou moléculaire placée dans un environnement anisotrope. Cette méthode privilégie la symétrie de l'interaction électron - centre atomique ou moléculaire par l'utilisation de coordonnées sphériques, la base de développement étant la base angulaire des harmoniques sphériques

### Chapitre 3: Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique

---

centrée sur l'atome ou sur la molécule. La présence du substrat et des interactions électron - substrat de symétrie non sphérique induit des couplages entre les éléments de la base angulaire choisie. L'approche de la méthode CAM est non perturbative. Cette méthode a jusqu'à présent été utilisée dans deux grands types de situations physiques correspondant à la diffusion d'électrons sur des systèmes physisorbés et au transfert de charge dans les interactions de particules lourdes avec des surfaces, dont les systèmes prototypes ont été le cas de  $N_2$  et de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  (Djamo et al., 1993) et de  $H^-$  (Borisov et al., 1992) sur une surface de jellium. Comme nous le verrons ci-après, cette méthode s'articule sur une description effective des interactions électron - atome ou molécule à courte portée et cela a permis également d'aborder l'étude de nombreux systèmes à couche ouverte (oxygène, azote, halogènes atomiques, oxygène moléculaire). Les développements les plus récents portent surtout sur les effets de substrat comme la présence d'adatoms et leur influence sur le transfert de charge ( (Goryunov et al., 1998), (Silva et al., 2002)) ou la présence d'une bande interdite projetée (Gauyacq et al., 2001). Le présent mémoire porte sur un autre développement : le traitement de l'effet d'une couche mince isolante soit dans le modèle du diélectrique continu (voir Appendice) soit dans une approche microscopique. Cette méthode permet d'étudier les caractéristiques des états électroniques quasi-liés d'atomes et de molécules plongés dans le quasi-continuum des états électroniques du substrat (CAM " statique ") mais aussi de décrire la dynamique des transferts d'énergie d'un électron vers un atome ou une molécule en calculant des grandeurs observables comme les sections efficaces des processus d'excitation induits par impact d'électrons lents sur des molécules physisorbées, comme l'excitation vibrationnelle de  $N_2$  physisorbée sur des couches épaisses de gaz rare (Marinica et al., 2001), voir l'article dans l'appendice ) et comme l'excitation électronique de  $O_2$  sur substrat métallique (Bahrim et al., 1996). Je vais présenter brièvement ci-après la méthode CAM dans sa version " statique ". Les résultats obtenus par cette méthode et permettant d'étudier les effets d'environnement pour une molécule d'azote physisorbée sur une couche mince de gaz rare sont présentés au chapitre 5. La description de la version permettant le traitement de la dynamique des transferts d'énergie peut être trouvée dans l'article donné en appendice.

### 3.3.1 Principe de la méthode

L'objectif de la méthode CAM dans sa version "statique" est de trouver l'énergie et la largeur d'une résonance de diffusion du système électron - molécule physisorbée pour une molécule à noyaux fixes.

L'Hamiltonien  $H$  de l'électron, si on fixe la position des noyaux de la molécule, est :

$$H = T + V_{e^{-}-mol} + V_{e^{-}-surf} \equiv H^0 + V_{e^{-}-surf} \quad (3.56)$$

où  $T$  est l'énergie cinétique de l'électron,  $\widehat{V}_{e^{-}-mol}$  est le potentiel d'interaction électron - molécule,  $\widehat{V}_{e^{-}-surf}$  est le potentiel d'interaction électron - surface ;  $\widehat{H}^0$  est l'Hamiltonien qui décrit la diffusion d'un électron par la molécule isolée.

Le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger stationnaire pour l'électron diffusé :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.57)$$

en utilisant la symétrie de  $H^0$

On considère que l'électron actif est diffusé par la superposition des deux potentiels d'interaction électron - surface et électron - molécule. L'applicabilité de cette méthode est limitée aux cas où les structures électroniques de la molécule et de la surface ne sont pas ou sont très peu perturbées suite à l'adsorption, autrement dit aux cas où la molécule est physisorbée sur la surface.

### 3.3.2 La base des fonctions d'onde

Le système étudié est composé de trois parties de symétries différentes : la molécule décrite dans notre approche par un axe de rotation et un potentiel à longue portée de symétrie sphérique, le métal de symétrie plane et l'adsorbat de symétrie hexagonale. Le but du calcul étant les propriétés de la résonance moléculaire, il est convenable de choisir une base finie d'harmoniques sphériques  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  centrée sur la molécule. Suivant le système utilisé et en particulier suivant le site d'adsorption de la molécule sur la couche d'Ar, la symétrie de l'environnement moléculaire change, ce qui influe sur le choix de la base d'harmoniques sphériques utilisée. Ce choix sera

explicité plus loin, dans le chapitre 5. Pour des raisons liées à la symétrie du potentiel électron - substrat, les angles  $\theta$  et  $\phi$  sont définis par rapport à un référentiel avec l'axe  $z$  perpendiculaire à la surface. Ce référentiel, appelé référentiel de calcul, peut être différent du référentiel moléculaire dans lequel l'axe  $z$  est l'axe moléculaire. La fonction d'onde de l'électron diffusé développée sur la base des harmoniques sphériques  $|Y_{lm}\rangle$  est :

$$|\Psi\rangle = \sum_{l=1}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{r} F_{lm}(r) |Y_{lm}\rangle \quad (3.58)$$

où  $F_{lm}(r)$  sont les fonctions radiales de l'électron.

### 3.3.3 Interaction électron - molécule

La résonance de diffusion  $N_2^- (^2\Pi_g)$  traitée dans cette thèse est associée à un électron  $d\pi$  ( $l = 2, m = \pm 1$  dans le référentiel de la molécule. Plus de détails seront donnés sur cette résonance dans le chapitre 5. On a considéré que seul l'état électronique fondamental de  $N_2$  est impliqué dans la diffusion électron - molécule dans le domaine d'énergie considéré. On a donc affaire à un problème mono-électronique.

L'interaction électron - molécule est décrite dans le cadre de l'approximation de la portée effective (Effective Range Theory (ERT), (Gauyacq, 1983), (Gauyacq, 1987)), adaptée à l'étude des collisions électron - molécule (ou atome) à faible énergie d'impact (quelques eV). Le principe de cette approche consiste à diviser l'espace autour de la molécule en deux régions : interne (de rayon  $r < r_c$ ) et externe (de rayon  $r > r_c$ ) qui sont traitées séparément, les solutions correspondantes étant raccordées sur la frontière  $r = r_c$ . Dans la zone interne, le potentiel d'interaction entre l'électron diffusé et la molécule est non-local, difficile à calculer et à employer par la suite dans les problèmes de diffusion. Mais, dans la limite des basses énergies de collision, on peut admettre que dans la région interne la fonction d'onde de l'électron diffusé ne dépend pas de l'énergie de collision : le potentiel subi par l'électron dans cette zone est beaucoup plus grand que son énergie asymptotique. Un traitement explicite de la région interne n'est alors pas indispensable. Cette zone peut être considérée comme une boîte noire, la seule information sur ce qui se passe à l'intérieur étant contenue dans une condition de raccord sur la fonction d'onde en  $r = r_c$ .

La théorie de la portée effective a pu être étendue à la description de systèmes multiélec-

### Section 3.3: Modes angulaires couplés (CAM)

troniques comme par exemple au cas des résonances de Feshbach (Teillet-Billy and Gauyacq, 1990a) et aux systèmes à couche ouverte tel que l'oxygène moléculaire ((Teillet-Billy et al., 1987), (Bahrim et al., 1996)). Notons que la méthode CAM n'est pas limitée par l'application de la méthode ERT, un potentiel modèle ou le potentiel exact peuvent aussi être utilisés, selon le cas.

Dans la zone externe, l'interaction électron - molécule est décrite explicitement par un potentiel local à longue portée qui est, dans le cas des molécules non-polaires telle que  $N_2$ , à symétrie sphérique si on néglige les termes quadrupolaires et d'ordre supérieur. Le potentiel électron - molécule est alors diagonal dans la base des harmoniques sphériques  $|Y_{lm}\rangle$  :

$$\langle lm|V_{e^- - mol}|l'm'\rangle = \delta_{ll'}\delta_{mm'}V_{e^- - mol}^{lm} \quad (3.59)$$

Le potentiel  $e^- - N_2$  utilisé est extrait d'une étude ab initio de Le Dourneuf et al. (Le Dourneuf et al., 1982) et complété à grande distance par un potentiel de polarisation (Djamo et al., 1995)

Pour une onde de  $l$  donné, le raccord entre les deux zones se fait sur la dérivée logarithmique de la partie radiale de la fonction d'onde de moment cinétique  $lm$  en  $r = r_c$  :

$$\left. \frac{1}{F_{lm}} \frac{dF_{lm}}{dr} \right|_{r=r_c} = f_{lm} \quad (3.60)$$

Les conditions limites  $f_{lm}$  dépendent paramétriquement de la distance internucléaire de la molécule. Ces conditions sont obtenues soit à partir de calculs ab initio de la fonction d'onde, soit ajustées afin de reproduire des données théoriques ou expérimentales de diffusion d'électrons (déphasages). Pour les ondes  $l \geq 3$  ces conditions correspondent à des ondes sphériques libres. En pratique, dans l'étude présentée ci dessous dans le chapitre 5, j'ai utilisé les conditions de raccord 3.60 déterminées par Djamo et al. (Djamo et al., 1993), (Teillet-Billy et al., 1992)). Elles permettent de reproduire très précisément les résultats expérimentaux sur l'excitation vibrationnelle résonante dans les collisions  $e^-$ -molécule  $N_2$  libre. Cette paramétrisation de l'interaction  $e^- - N_2$  a été utilisée pour traiter le cas de molécules physisorbées sur un jellium.



### 3.3.4 Interaction électron - substrat

Le substrat est composé dans notre cas d'une mono-couche atomique d'Ar physisorbée sur un métal. Le potentiel électron - substrat est alors la superposition des potentiels électron - métal  $V_{e-met}$  et électron - couche d'Ar  $V_{e-couche d'Ar}$  :

$$V_{e-sur f} = V_{e-met} + V_{e-couche d'Ar} \quad (3.61)$$

#### *Interaction électron - métal*

Le métal est considéré comme un jellium. Ceci implique que la distribution de charge électronique dans le métal est homogène, elle ne "voit" pas la structure cristallographique du métal. Le potentiel qui décrit l'interaction entre l'électron et le "jellium" est un potentiel local, fonction seulement de la distance  $z$  qui sépare l'électron de la surface du métal. On a pris la forme de potentiel proposée par Jennings et al. (Jennings et al., 1988), avec les paramètres donnés par ces auteurs pour une surface de *Cu* :

$$V_{e-mt}(z) = \begin{cases} -\frac{1-e^{-\lambda z}}{4z} & , \quad z > 0 \\ -\frac{V_0}{1+Ae^{Bz}} & , \quad z < 0 \end{cases}$$

où  $z = 0$  correspond au plan image du métal,  $z > 0$  définit l'extérieur du métal. Les constantes  $A$  et  $B$  sont déterminées en imposant des conditions de continuité du potentiel et de sa dérivée au point  $z = 0$ .

Dans le métal le potentiel tend vers une valeur constante, le fond de la bande de conduction du métal  $-V_0$ . Loin de la surface, dans le vide, le potentiel a une dépendance de type potentiel image en  $-1/4z$ . Le paramètre  $\lambda$  est relié à la densité électronique à la surface et traduit comment se fait le passage entre le potentiel image et le potentiel constant  $-V_0$ .

Comme dernière remarque sur le "jellium", on peut noter que le plan de référence de l'image électrique est déplacé par rapport au bord du "jellium" (localisé à une demi-distance entre les plans d'atomes du métal dans la direction perpendiculaire à la surface par rapport au dernier plan atomique).

#### *Interaction électron - mono-couche d'Ar*

Le potentiel qui décrit cette interaction a été construit dans le chapitre précédent. Il prend en compte la structure cristallographique de la mono-couche d'Ar et, par conséquent, il a une

dépendance sur les 3 coordonnées spatiales  $x$ ,  $y$  et  $z$ , il est périodique et de symétrie hexagonale pour les deux dimensions parallèles à la surface. Certaines de ces propriétés de symétrie vont être exploitées par la suite (voir chapitre 5).

### 3.3.5 Les équations couplées

En introduisant le développement 3.3.2 dans l'équation de Schrödinger (3.57) on obtient le système d'équations couplées pour les fonctions radiales dans la zone externe :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 F_{lm}(r)}{dr^2} + \left( \frac{1}{2} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{e^- - mol}^{lm} \right) F_{lm}(r) + \sum_{l'=1}^{l_{max}} \sum_{m'=-l'}^{l'} \langle Y_{lm} | V_{e^- - surf} | Y_{l'm'} \rangle F_{l'm'}(r) = E F_{lm}(r) \quad (3.62)$$

accompagné par les conditions à la limite (3.60).

Le couplage entre les différentes ondes partielles  $(l, m)$  est introduit par le potentiel électron-substrat. Les propriétés de symétrie du système dans son ensemble se manifestent par des règles de sélection sur les  $l$  et les  $m$

Pour  $r \simeq r_c$  les équations sont presque découplées, les termes non - diagonaux étant négligeables devant les différences entre les termes diagonaux de différents  $l$  à cause des potentiels centrifuges. Près de la molécule, en  $r \simeq r_c$ , une base finie d'harmoniques sphériques est ainsi très bien adaptée pour décrire la diffusion électron - molécule.

Loin de la molécule et du fait de la présence du substrat, les couplages entre harmoniques sphériques sont très forts entre les termes de différents  $l$  et  $m$  lorsqu'ils sont autorisés par la symétrie. Les termes diagonaux de la matrice du potentiel tendent vers une constante  $(-V_0/2)$ , correspondant à la moyenne du potentiel électron - surface sur une sphère de rayon  $r$  grand. L'électron diffusé est localisé à l'infini en général soit dans le vide où il ressent un potentiel asymptotique nul, soit dans le métal où le potentiel est  $-V_0$ . La base des harmoniques sphériques n'est donc pas la base adaptée à la description de la diffusion à grande distance de l'électron puisque l'on doit pouvoir séparer énergétiquement et angulairement les modes de diffusion de l'électron vers le vide ou dans le substrat. De manière équivalente, la base est couplée à l'infini. On fait alors un changement de base de sorte que la matrice du potentiel total soit diagonale. C'est dans cette nouvelle base appelée adiabatique que l'on va extraire la matrice de diffusion. Les vecteurs adiabatiques, combinaisons d'harmoniques sphériques, dépendent de

$r$ , il s'agit donc de modes angulaires locaux. Dans la zone asymptotique ( $r$  grand), les modes et les potentiels adiabatiques ne dépendent plus de  $r$ . La plupart des potentiels adiabatiques tendent vers une énergie proche de l'énergie du vide ou du fond de la bande de conduction du métal. Les modes adiabatiques associés sont localisés soit dans le vide soit dans le métal. Le critère énergétique d'appartenance à une des régions de l'espace est donc aussi associé à un critère angulaire et permet de séparer les modes adiabatiques du vide ou du métal. Quelques potentiels adiabatiques tendent vers une limite proche de  $-V_0/2$ , étant associés à l'interface métal - diélectrique ou à l'interface vide - diélectrique. Physiquement, il peut y avoir des états localisés à l'interface (états image, de surface, de puits quantique localisés dans la couche). A cause de leur symétrie, ces états ne sont pas bien décrits par les modes angulaires qui leur correspondent.

### 3.3.6 Extraction de la position et de la largeur de la résonance

Le système d'équations couplées (3.62) est résolu numériquement par un algorithme d'intégration de de Vogelaere (Launay, 1976). Partant de solutions indépendantes associées aux moments cinétiques  $lm$  et aux dérivées logarithmiques correspondantes connues en  $r = r_c$  on propage ces solutions jusqu'à une distance radiale  $r_M$  grande. En considérant une sommation jusqu'à un moment cinétique  $l = l_{max}$ , le nombre de vecteurs de base est égal à  $(l_M + 1)^2$  dans le cas le plus général, sans tenir compte des propriétés de symétrie du système.  $l_{max}$  et  $r_M$  sont choisis sur des critères de convergence des résultats.

A  $r = r_M$  les solutions peuvent être analysées dans la base adiabatique. Une combinaison linéaire de ces solutions donne la solution dont le comportement asymptotique a la forme recherchée en sinus et cosinus pour les voies énergétiquement ouvertes (correspondant à un électron libre à l'infini) (et en ondes évanescentes pour les voies fermées) :

$$\mathbf{F}^{ad} \longrightarrow \mathbf{A} (\mathbf{g}_1 + \mathbf{K}\mathbf{g}_2), \quad \text{pour, } r \rightarrow \infty \quad (3.63)$$

où  $\mathbf{F}^{ad}$  est la matrice des solutions dans la base adiabatique,  $\mathbf{A}$  est la matrice de coefficients de la combinaison,  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$  sont des matrices diagonales qui contiennent les termes  $\sin(kr)$  et  $\cos(kr)$  (et  $\exp(-\chi r)$ ) associés à chacune des voies adiabatiques et  $\mathbf{K}$  est la matrice de réaction.

La matrice de diffusion  $\mathbf{S}$  est donnée par :

$$\mathbf{S} = (\mathbf{1} + i\mathbf{K})(\mathbf{1} - i\mathbf{K})^{-1} \quad (3.64)$$

La matrice  $\mathbf{S}$  est définie seulement pour les voies ouvertes.

La matrice de retard  $\mathbf{Q}$  (Smith, 1960) s'obtient par la relation :

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{2i} \mathbf{S}^\dagger \frac{d\mathbf{S}}{dE} \quad (3.65)$$

C'est une matrice hermitienne dont les valeurs propres sont des retards. Parmi ces valeurs propres il y en a une ou plusieurs qui sont grandes, positives et qui présentent dans certaines zones d'énergie une forme lorentzienne en fonction de l'énergie de collision. Ces valeurs propres correspondent aux résonances de diffusion. Pour les reconnaître facilement il faut que la résonance ne soit pas trop large, et que le fond non-résonant ne perturbe pas les caractéristiques de la résonance. Ce fond est dû à la diffusion électron - surface qui serait bien décrite par des ondes planes mais n'est pas correctement décrite dans une base finie d'harmoniques sphériques. Dit autrement, pour les bases finies d'harmoniques sphériques utilisées ici, la convergence de cette partie non-résonante de la diffusion n'est pas atteinte. Pour supprimer l'effet du fond non-résonant, non-convergent dans cette base, sur les valeurs propres résonantes, on fait un deuxième calcul de matrice  $\mathbf{Q}$  pour un système fictif où la résonance moléculaire est déplacée artificiellement. La différence des traces des matrices obtenues par les deux calculs permet d'éliminer le fond non-résonant et nous donne la contribution des valeurs propres résonantes :

$$\text{Tr}[\mathbf{Q}_{\text{res}}](E) - \text{Tr}[\mathbf{Q}_{\text{nonres}}](E) \quad (3.66)$$

Les positions énergétiques et les largeurs des résonances sont obtenues en ajustant cette différence de traces par une somme de lorentziennes.

### 3.4 Conclusions

Dans ce chapitre on a présenté les méthodes utilisées dans cette thèse pour étudier des résonances et des états liés à la surface d'un film ultramine d'Ar adsorbé sur métal : la méthode de propagation de paquets d'onde et la méthode des modes angulaires couplés (version statique).

### **Chapitre 3: Méthodes théoriques pour le calcul de la dynamique électronique**

---

Les différences entre ces deux méthodes sont, d'une part, le choix des coordonnées et du mode de développement de la fonction d'onde (coordonnées sphériques et développement sur une base d'harmoniques sphériques dans la méthode CAM, coordonnées cartésiennes et représentation de la fonction d'onde sur une grille dans la méthode de propagation de paquets d'onde), et d'autre part la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire (dans le cas de CAM) ou dépendant du temps (dans le cas des paquets d'onde). Le choix de la méthode a été dicté par les symétries particulières du système étudié.

# Bibliographie

- B. Bahrim, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Electronic excitation by electron impact of the  $O_2$  molecule physisorbed on a metal*. J. Chem. Phys., **104**, 10014, 1996.
- B. Bahrim et U. Thumm. *Electron transfer and orbital hybridization in slow collisions between excited hydrogen atoms and aluminum surfaces*. Surf. Sci., **521**, 84, 2002.
- A. G. Borisov. *Solution of the radial Schrödinger equation in cylindrical and spherical coordinates*. J. Chem. Phys., **114**, 7770, 2001.
- A. G. Borisov, A. K. Kazansky, et J. P. Gauyacq. *Resonant charge transfer in ion-metal surface collisions : Effect of a projected band gap in the  $H^-$ -Cu(111) system*. Phys. Rev. B, **59**, 10935, 1999.
- A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Dynamical resonant electron capture in atom-surface collisions :  $H^-$  formation in  $H-Al(111)$  collisions*. Phys. Rev. Lett., **68**, 2842, 1992.
- A. Bringer et J. Harris. *Wavepacket study of a charge transfer system*. Surf. Sci., **274**, 403, 1992.
- J. Burgdörfer, E. Kupfer, et H. Gabriel. *Theory of resonant charge transfer in ion-surface collisions at grazing incidence at intermediate velocities*. Phys. Rev. A, **36**, 4963, 1987.
- S. A. Deutscher, X. Yang, et J. Burgdörfer. *Accurate calculation of atomic resonances near surfaces*. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Sect B, **100**, 336, 1995.
- S. A. Deutscher, X. Yang, et J. Burgdörfer. *Atomic resonances of hydrogen near aluminum surfaces : Adiabatic evolution of the ground state*. Phys. Rev. A, **55**, 466, 1997.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- V. Djamo, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Resonant vibrational excitation of adsorbed molecules by electron impact*. Phys. Rev. Lett., **71**, 3267, 1993.
- V. Djamo, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Low-energy electron scattering by  $N_2$  molecules physisorbed on Ag : study of the resonant vibrational excitation process*. Phys. Rev. B, **51**, 5418, 1995.
- V. A. Ermoshin et A. K. Kazansky. *Wave packet study of  $H^-$  decay in front of a metal surface*. Phys. Lett. A., **218**, 99, 1996.
- E. Fattal, R. Baer, et R. Kosloff. *Phase space approach for optimizing grid representations : the mapped Fourier method*. Phys. Rev. E, **53**, 1217, 1996.
- M. D. Feit et J. A. Fleck. *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II : Vibrational energy levels of triatomic molecules*. J. Chem. Phys., **78**, 301, 1982.
- J. P. Gauyacq. *Associative detachment and vibrational excitation in the  $e^-$ -HF system*. J. Phys. B, **16**, 4049, 1983.
- J. P. Gauyacq. *Dynamics of Negative Ions*. World Scientific, Singapore, 1987.
- J. P. Gauyacq, A. G. Borisov, et G. Raseev. *Lifetime of excited electronic states at surfaces :  $CO - (^2\Pi^*)$  resonance on Cu(111) and Cu(100) surfaces*. Surf. Sci., **490**, 99, 2001.
- D. G. Goryunov, A. G. Borisov, G. E. Makhmetov, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq.  *$Li^+$  neutralisation in back-scattering from alkali/Al(100) surfaces : Comparison between the various alkali*. Surf. Sci., **401**, 206, 1998.
- F. Gygi. *Electronic-structure calculations in adaptive coordinates*. Phys. Rev. B, **48**, 11692, 1993.
- A. U. Hazi et H. S. Taylor. *Stabilization Method for Calculating Resonance Energies : Model Problem*. Phys. Rev. A, **1**, 1109, 1970.
- P. J. Jennings, R. O. Jones, et M. Weinert. *Surface barrier for electrons in metals*. Phys. Rev. B, **37**, 6113, 1988.
- G. Jolicard et E. J. Austin. *Optical potential stabilisation method for predicting resonance levels*. Chem. Phys. Lett., **121**, 106, 1985.

- V. Kokoouline, O. Dulieu, R. Kosloff, et F. Masnou-Seeuws. *Mapped Fourier methods for long-range molecules : Application to perturbations in the  $Rb_2(O_u^+)$* . J. Chem. Phys., **110**, 9865, 1999.
- D. Kosloff et R. Kosloff. *A Fourier method solution for the time-dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics*. J. Comput. Phys., **52**, 35, 1983.
- R. Kosloff. *Pseudo-spectral Methods for Solving the Time Dependent Schrödinger Equation in Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, volume NATO ASI Ser. B 299, pages 97-116. J. Broeckhove and L. Lathouwers, editor, Plenum Press, New York, 1992.
- R. Kosloff et D. Kosloff. *Absorbing Boundaries for Wave Propagation Problems*. J. Comput. Phys., **63**, 363, 1986.
- P. Kürpick, U. Thumm, et U. Wille. *Close-coupling calculations for ion-surface interactions*. Nucl. Instr. Methods Phys. Res. Sect B, **125**, 273, 1997a.
- P. Kürpick, U. Thumm, et U. Wille. *Resonance formation of hydrogenic levels in front of metal surfaces*. Phys. Rev. A, **56**, 543, 1997b.
- J. M. Launay. *Body-fixed formulation of rotational excitation : exact and centrifugal decoupling results for CO-He*. J. Phys. B, **9**, 1823, 1976.
- M. Le Dourneuf, Vo Ky Lan, et J. M. Launay. *Accurate representation of molecular electrons by a few potential-adapted partial waves*. J. Phys. B, **15**, L685, 1982.
- C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H. D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, et R. Kosloff. *A comparison of different propagation schemes for the time-dependent Schrödinger equation*. J. Comput. Phys., **94**, 69, 1991.
- D. Lemoine. *Optimized grid representations in curvilinear coordinates : the mapped sine Fourier method*. Chem. Phys. Lett., **320**, 492, 2000.
- J. C. Light, I. P. Hamilton, et J. V. Lill. *Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics*. J. Chem. Phys., **82**, 1400, 1984.
- J. V. Lill, G. A. Parker, et J. C. Light. *Discrete variable representations and sudden models in quantum chemistry*. Chem. Phys. Lett, **89**, 483, 1982.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- V. A. Mandelshtam, T. R. Ravuri, et H. S. Taylor. *Calculation of the Density of Resonance States Using the Stabilization Method*. Phys. Rev. Lett., **70**, 1932, 1993.
- V. A. Mandelshtam et H. S. Taylor. *Harmonic inversion of time signals and its applications*. J. Chem. Phys., **107**, 6756, 1997.
- D. C. Marinica, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, M. Michaud, et L. Sanche. *Resonant electron scattering by molecules adsorbed on rare - gas films :  $N_2$  vibrational excitation via the  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ )*. Phys. Rev. B, **64**, 085408, 2001.
- F. Martin et M. F. Politis. *Multicenter-Gaussian representation of resonant charge transfer in atom-surface interaction*. Surf. Sci., **356**, 247, 1996.
- N. Moiseyev, T. Maniv, R. Elber, et R. B. Gerber. *Lifetimes of Rotational Resonances in Molecule-Surface Scattering : Quantum Versus Classical Results*. Mol. Phys., **55**, 1369, 1985.
- E. Narevicius, D. Neuhauser, H. J. Korsch, et N. Moiseyev. *Resonances from short time complex-scales cross-correlation probability amplitudes by the filter-diagonalization method*. Chem. Phys. Lett., **276**, 250, 1997.
- D. Neuhauser et M. Baer. *The time-dependent Schrödinger equation : Application of absorbing boundary conditions*. J. Chem. Phys., **90**, 4351, 1989.
- P. Nordlander et J. C. Tully. *Energy Shifts and Broadening of Excited Hydrogen-Atom Levels in the Vicinity of a Metal Surface*. Phys. Rev. Lett., **61**, 990, 1988.
- P. Nordlander et J. C. Tully. *Energy shifts and broadening of atomic levels near metal surfaces*. Phys. Rev. B, **42**, 5564, 1990.
- W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, et B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran*. Cambridge, New York, 1992.
- U. V. Riss et H. D. Meyer. *Calculation of resonance energies and widths using the complex absorbing potential method*. J. Phys. B, **26**, 4503, 1993.
- U. V. Riss et H. D. Meyer. *Investigation on the reflection and transmission properties of complex absorbing potentials*. J. Chem. Phys., **105**, 1409, 1996.

- C. Schwartz. *High-accuracy approximation techniques for analytic functions*. J. Math. Phys., **26**, 411, 1985.
- J. A. M. C. Silva, J. Wolfgang, A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, P. Nordlander, et D. Teillet-Billy. *Effect of a surface Al adatom on the resonant charge transfer between an  $H^-$  ion and an Al(111) surface*. Surf. Sci., **506**, 145, 2002.
- F. T. Smith. *Lifetime Matrix in Collision Theory*. Phys. Rev., **118**, 349, 1960.
- E. Tadmor. *The exponential Accuracy of Fourier and Chebyshev differencing methods*. SIAM J. Numer. Anal., **23**, 1, 1986.
- D. Teillet-Billy, V. Djamo, et J. P. Gauyacq. *Resonant electron scattering by molecules adsorbed on surface :  $N_2^-$  - Ag system*. Surf. Sci., **269/270**, 425, 1992.
- D. Teillet-Billy et J. P. Gauyacq. *Electronic excitation via a Feshbach resonance :  $e^-$  - He collisions*. Annales de Physique, **15**, 123, 1990a.
- D. Teillet-Billy et J. P. Gauyacq. *Position and width of a negative ion state in front of a surface : formation of  $C^- (^4S)$  ions by electron capture*. Surf. Sci., **239**, 343, 1990b.
- D. Teillet-Billy et J. P. Gauyacq. *Resonant electron capture in atom metal collisions : H-Al(111)*. Surf. Sci., **269/270**, 162, 1992.
- D. Teillet-Billy, L. Malegat, et J. P. Gauyacq. *Electronic excitation as a resonant process :  $e^-$  -  $O_2$  collisions*. J. Phys. B, **20**, 3201, 1987.
- I. Tuvi et Y. B. Band. *Hermiticity of the Hamiltonian Matrix in the Discrete Variable Representation*. J. Chem. Phys, **107**, 9079, 1997.
- A. Vibok et G. G. Balint-Kurti. *Parametrization of complex absorbing potentials for time-dependent quantum dynamics*. J. Phys. Chem., **96**, 8712, 1992.
- M. R. Wall et D. Neuhauser. *Extraction, through filter diagonalization, of general quantum eigenvalues or classical normal frequencies from a small number of residues or a short-time segment of a signal I. Theory and application to a quantum-dynamics model*. J. Chem. Phys., **102**, 8011, 1995.

## **BIBLIOGRAPHIE**

---

## Chapitre 4

# Etats image et résonances de puits quantique dans le système Ar(0-4 ML)/Cu

Dans ce chapitre, les résultats théoriques sur la dynamique des états électroniques excités à la surface de quelques couches d'Ar condensées sur métal sont présentés. Ces résultats ont été obtenus avec la modélisation du film diélectrique présentée dans le chapitre 2, et en utilisant la méthode de propagation de paquets d'ondes décrite dans le chapitre 3.

Le chapitre est organisé en trois parties. La première d'entre elles est consacrée à l'étude des états image dans le système Ar(0-4ML)/Cu(100). Après un passage en revue (le paragraphe 4.1.1) des résultats déjà existants concernant les états image sur métaux, en particulier recouverts d'adsorbats ordonnés, les résultats obtenus dans cette étude sont analysés : les fonctions d'ondes (4.1.3), les énergies et les durées de vie au point  $\bar{\Gamma}$  (4.1.4), et les masses effectives 4.1.5 des états image  $n = 1, 2, 3$ . Certains de ces résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de Berthold et al. (Marinica et al., 2002), (Berthold et al., 2004). Dans la deuxième partie du chapitre (le paragraphe 4.2) sont exposés les résultats regardant les résonances image sur un système composé de quelques couches d'Ar adsorbé sur un métal à électrons libres. Les énergies et les durées de vie de ces états sont comparées aux résultats obtenus dans le cas des états images. L'existence des résonances de puits quantique dans le système Ar/Cu(100) est démontrée dans le paragraphe 4.3 et les propriétés de ces états (énergies, largeurs, masses effectives) sont discutées. Ces résonances ont pu être observées expérimentalement sur le même système très récemment (Höfer, 2003) et les résultats théoriques ont pu être ainsi confirmés.

Une conclusion sur l'ensemble de ces résultats clôture le chapitre.

### 4.1 Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

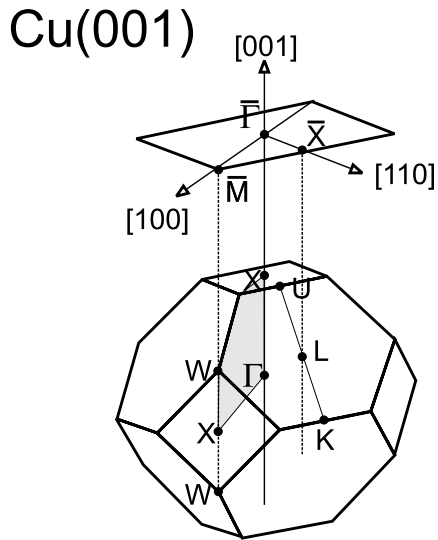
#### 4.1.1 Généralités sur les états image

Un électron situé à l'extérieur d'un solide est attiré vers la surface du solide à cause de l'interaction (de type Coulomb à longue portée) avec la charge de polarisation (ou charge image) qu'il induit dans le solide. Si à la surface du solide, une barrière empêche la pénétration de l'électron à des énergies proches du niveau du vide, l'électron peut être alors piégé dans le potentiel image devant la surface dans des états appelés états image. Le mouvement de l'électron dans un tel état est quantifié dans la direction normale à la surface et il est presque libre parallèlement à la surface, donnant lieu à un continuum d'états 2D. Du fait de la forme du potentiel image, les niveaux de quantification forment une série de Rydberg de type atome hydrogénoïde ( $l = 0$ ) qui converge vers le niveau du vide. L'existence des états images a été pour la première fois démontrée pour des matériaux avec affinité électronique négative (He, Ne et H<sub>2</sub>) par (Cole and Cohen, 1969) et utilisée pour expliquer le piégeage des électrons à la surface de l'hélium liquide observé expérimentalement. Les métaux à bande interdite projetée sur la surface située près du niveau du vide constituent des systèmes pour lesquels les conditions d'existence des états images sont réunies (Echenique and Pendry, 1978), (Desjonquères and Spanjaard, 1996). Un tel métal est par exemple le Cu(001) dont la structure électronique le long d'une direction de la surface est représentée sur la figure 4.2. La figure 4.1 montre la correspondance entre les points et directions de haute symétrie des premières zones de Brillouin du cristal *cf*c et de sa surface (001).

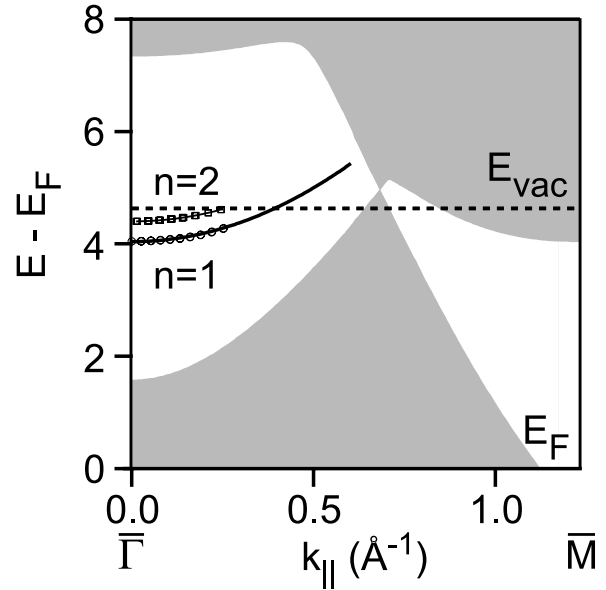
L'énergie d'un état image sur un métal à bande interdite projetée est donnée par rapport au niveau du vide par :

$$E(n, k_{\parallel}) = -\frac{1}{32(n+a)^2} + \frac{k_{\parallel}^2}{2m^*} \quad (4.1)$$

où  $n$  est un nombre entier positif,  $k_{\parallel}$  est le vecteur d'onde de l'électron parallèle à la surface,  $a$  est le défaut quantique et  $m^*$  est la masse effective de l'électron pour le mouvement parallèle à la surface. Le défaut quantique provient de la déviation du potentiel par rapport à un pur



**FIG. 4.1:** La première zone de Brillouin de la surface (001) d'un cristal cfc obtenue comme projection de la première zone de Brillouin du cristal 3D. Le point  $\bar{\Gamma}$  correspond à la projection de la direction  $\Gamma X$  du cristal sur la surface



**FIG. 4.2:** Structure électronique du Cu(001) le long de la direction  $\bar{\Gamma M}$ . La zone grise correspond à des valeurs d'énergie permises, la zone blanche à des valeurs d'énergie interdites. L'énergie est donnée par rapport au niveau de Fermi. La dispersion des deux premiers états image  $n = 1$  et  $n = 2$  près du point  $\bar{\Gamma}$  est représentée également (cercles creux)

potentiel de Coulomb. Puisque l'électron est localisé principalement dans le vide,  $m^*$  a des valeurs proches de la masse de l'électron libre ( (Hulbert et al., 1985), (Graß et al., 1993), (Weinelt, 2002)).

Les états images sur métaux, stables dans une vision mono-électronique, ont une durée de vie finie due aux interactions à plusieurs corps présentes dans le système telles que électron-électron, électron-défaut, électron-phonon. La désexcitation d'un électron image a lieu principalement via des collisions inélastiques avec les électrons du métal qui mènent à la formation de paires électron-trou. La durée de vie de l'état image est alors reliée à la partie imaginaire de la self-énergie de l'électron due aux interactions électron-électron.

Une première estimation de la durée de vie des états images (Echenique and Pendry, 1978) a prédit que celle-ci augmente comme le cube du nombre quantique associé à l'état  $n$  pour  $n$  grand ( $\tau \propto n^3$ ). Les premiers calculs de la durée de vie des états image (Echenique et al., 1985) ont fait appel à des fonctions d'onde de type atome d'hydrogène, sans pénétration dans le métal, et à un modèle de gaz d'électrons libres pour évaluer la self-énergie. Des fonctions d'onde plus réalistes ont été employées dans des calculs ultérieurs ((de Andres et al., 1987), (de Andres et al., 1989), (Uranga et al., 1993)). Ces auteurs ont montré que la largeur d'un état image  $n$  au point  $\bar{\Gamma}$  dépend fortement de la pénétration  $p_n$  de l'électron image dans le métal, définie par :

$$p_n = \int_{\text{métal}} dz \phi_n^*(z) \phi_n(z) \quad (4.2)$$

où  $\phi_n(z)$  est la fonction d'onde de l'état image  $n$ . Ceci n'est pas surprenant car le déclin de l'état a lieu principalement à l'intérieur du métal où la probabilité de présence des électrons est grande, dit autrement le couplage entre l'état image et les états du métal est responsable de la désexcitation de l'état. Partant de cette idée, Fauster et Steinmann (Fauster and Steinmann, 1995) ont proposé une approximation heuristique selon laquelle la largeur de l'état image est donnée par :

$$\Gamma(E_n) = p_n \Gamma_b(E_n) \quad (4.3)$$

où  $\Gamma_b(E_n)$  est la largeur d'un état électronique du métal à l'énergie  $E_n$ . Des calculs de la durée de vie des états image sur métaux utilisant un formalisme à plusieurs corps ont été rapportés récemment ((Chulkov et al., 1998), (Chulkov et al., 1999)). Dans ces calculs, les fonctions d'ondes et les énergies ont été obtenues comme solutions de l'équation de Schrödinger mono-électronique avec un potentiel modèle réaliste à une dimension et la self-énergie a été évaluée dans l'approximation connue sous le nom "GW". Ces résultats donnent des résultats en excellent accord avec l'expérience. Ils confirment la forte variation de la largeur avec la pénétration, tout en montrant les limites d'une simple relation de proportionnalité.

Les états image sur des métaux à bande interdite projetée ont été invoqués (Rundgren and Malmstrom, 1977) pour expliquer la structure fine observée dans l'intensité des électrons diffractés en fonction de l'énergie, dans les expériences de diffraction d'électrons de basse énergie (LEED) (McRae, 1971), (McRae, 1979). Echenique et Pendry (Echenique and Pendry, 1978) ont argumenté l'existence des états image dans le cadre de la théorie de la diffusion multiple, et ont discuté l'observabilité de ces états (en LEED) en terme de leurs largeurs finies. Les états images sur des métaux ont été depuis étudiés expérimentalement par des techniques de spectroscopie appropriées pour l'étude des niveaux non-occupés, comme la photo-émission inverse

## Section 4.1: Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

---

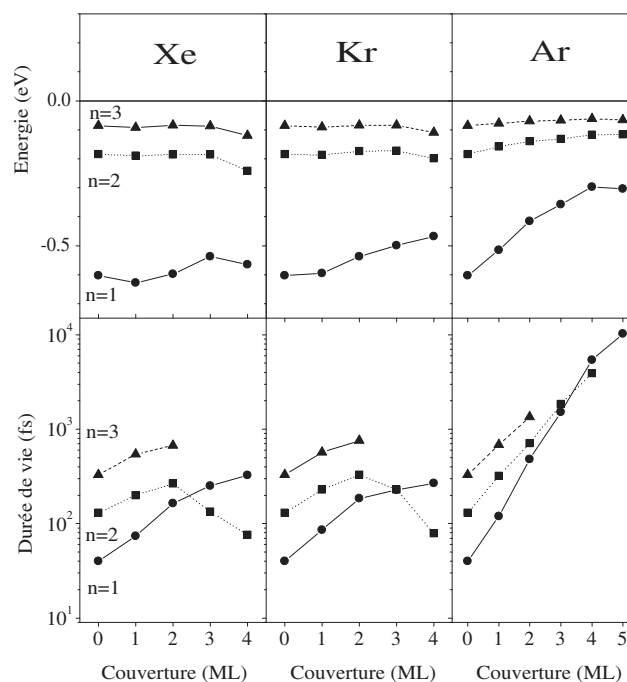
(e.g. (Dose et al., 1984), (Strauß and Himpsel, 1984), (Smith, 1988)) et la photoémission à deux photons (Giesen et al., 1985), (Steinmann, 1989), (Haight, 1995) et aussi par STM (Binnig et al., 1985). Plus récemment, la photoémission à deux photons résolue en temps (TR-2PPE) ((Schoenlein et al., 1991), (Weinelt, 2002)) s'est montrée une technique expérimentale très puissante pour l'étude des états image. Dans ces expériences, un premier photon d'une impulsion laser courte appelée "pompe" excite un électron qui se trouve dans un état en dessous du niveau de Fermi vers un niveau non-occupé situé en dessous du niveau du vide. Cet électron est ensuite promu au dessus du niveau du vide par l'action d'un deuxième photon appelé "sonde". Le spectre d'énergie des photoélectrons peut fournir les énergies de liaison des états image. En faisant varier le retard entre la sonde et la pompe, la dynamique de l'état intermédiaire peut être étudiée directement en temps.

Etant localisés dans le vide, à la surface d'un métal, les états image sont très sensibles à la présence d'adsorbats et de défauts sur la surface métallique (Fauster and Steinmann, 1995). Deux types d'adsorbats peuvent être rencontrés sur la surface, ayant des effets différents sur les états image : les adsorbats isolés (faible taux de couverture de la surface par des adsorbats atomiques ou moléculaires) et les adsorbats ordonnés qui forment des monocouches complètes sur la surface.

Un adsorbat isolé peut diffuser efficacement un électron d'un état image et ceci peut mener à deux processus élastiques (avec conservation d'énergie) différents : des transitions inter-bandes, où l'électron image est relaxé vers d'autres bandes électroniques et des transitions intra-bande, à l'intérieur du continuum  $2D$  de l'état image en question, transitions qui mènent à la perte de cohérence de l'électron image. Ces processus de diffusion ont été invoqués pour la première fois par Kevan (Kevan, 1983) pour expliquer la largeur du pic de photoémission de l'état de surface de Cu(111), attribuée dans ce cas aux diffusions de l'électron dans l'état de surface par des défauts ou impuretés. De nombreuses études expérimentales ((Schuppler et al., 1992), (Wang et al., 1995), (Wallauer et al., 1996), (Reuss et al., 1999), (Fauster et al., 2000), (Weinelt, 2001)) et théoriques ((Borisov et al., 2002), (Borisov et al., 2003b), (Borisov et al., 2003a)) ont été dédiées les dix dernières années aux effets produits par les adsorbats isolés sur les états image sur métaux.

Les adsorbats ordonnés modifient le potentiel à la surface du métal et perturbent ainsi fortement les caractéristiques des états images. Les couches de diélectrique adsorbées sur métal





**FIG. 4.3:** Energies et durées de vie des trois premiers états image ( $n = 1, 2, 3$ ) sur  $Cu(100)$  recouvert de couches de gaz rare condensé, en fonction de la couverture de gaz rare en monocouches (ML) pour Xe, Kr et Ar (d'après (Berthold et al., 2004))

ont suscité en particulier un vif intérêt. Les propriétés électroniques des diélectriques solides sont très différentes des propriétés électroniques des métaux et par conséquent une couche de diélectrique de taille finie déposée à la surface d'un métal peut modifier de manière draconienne la diffusion et le transport des électrons à l'interface métal-vide. Plusieurs études ont été consacrées à la dynamique des états image dans ces systèmes. Les premières expériences avec une résolution satisfaisante ont été les expériences de photoémission à deux photons (2PPE) réalisées dans le groupe du Prof. Harris ((Padowitz et al., 1992), (Merry et al., 1993)). Elles ont montré que les états images persistent lors de l'adsorption de quelques couches diélectriques telles que alcanes ou gaz rare sur  $Ag(111)$  et que l'énergie de liaison et la masse effective de ces états sont modifiées. Dû à l'adsorption, le travail de sortie du métal est aussi changé et par conséquent le niveau du vide (et donc toute la série d'états images) est déplacé par rapport au niveau de Fermi. Cet effet joue un rôle important dans le cas des surfaces (111) puisque des résonances image du métal propre (l'état  $n = 2$  sur  $Ag(111)$ , par exemple, tombent en dehors de

la bande interdite projetée) tombe dans la bande interdite projetée du métal suite à l'adsorption du diélectrique. Lingle et al. (R. L. Lingle et al., 1996) ont déterminé l'énergie et la durée de vie des états  $n = 1, 2, 3$  pour quelques couches d'alkane sur Ag(111) et ont trouvé que l'énergie de liaison diminue alors que la durée de vie augmente avec l'épaisseur de l'adsorbat. Les auteurs ont proposé un modèle monodimensionnel simple de milieu continu pour expliquer ces comportements. Dans ce modèle l'affinité électronique négative du diélectrique crée une barrière finie entre le vide et le métal, responsable du découplage entre les états image et les états du substrat, et donc de l'augmentation de la durée de vie des états excités. Les diélectriques avec affinité électronique positive ont été également étudiés et des effets spécifiques sur les états image ont été observés dans ce cas. Pour quelques couches de Xe adsorbées sur Ag(111) McNeill et al. (McNeill et al., 1996), (McNeill et al., 1997) ont trouvé que l'état  $n = 1$  a une évolution avec l'épaisseur propre aux états images (la localisation des états à l'extérieur de la surface mène à une diminution de l'énergie de liaison et à une augmentation de la durée de vie), alors que les états  $n = 2$  et  $n = 3$  ont un comportement différent, traduit par des oscillations dans la durée de vie. Ce comportement a été attribué au fait qu'il y a un mélange entre les états image et des états de puits quantique (états quantifiés à l'intérieur de la couche diélectrique). Suivant l'épaisseur de la couche, l'état  $n$  est localisé plutôt dans le vide, ayant un caractère dominant d'état image, ou plutôt dans la couche et dans ce cas le caractère d'état de puits quantique prévaut. Dans ce dernier cas, le couplage de l'état avec le substrat est plus important et par conséquent le déclin de l'état est favorisé. Une étude expérimentale des états images  $n = 1$  et  $n = 2$  a été rapportée (Hotzel et al., 1999) pour quelques couches de Xe (affinité électronique positive) et pour quelques couches de  $N_2$  (affinité électronique négative) sur Cu(111). Les différences entre les propriétés des états images dans les deux systèmes ont été discutées en termes de l'affinité électronique du diélectrique, sur la base du modèle de diélectrique continu. Berthold et al. (Berthold et al., 2000) ont montré que la structure d'adsorption d'une monocouche de Xe /Ru(0001) influe sur les propriétés des états image. Dans ce système il y a deux phases stables d'adsorption en fonction du taux de couverture de Xe : une phase dense, incommensurable, associée à une monocouche complète de Xe, et une phase moins dense ( $\theta = 0.85ML$ ), caractérisée par une superstructure commensurable avec le substrat. Les propriétés des états image sur les deux couches adsorbées sont différentes.

Une étude systématique qui compare les propriétés des états image sur trois gaz rares : Ar, Kr, et Xe, adsorbés sur Cu(100) a été réalisée récemment par Berthold et al. (Berthold et al.,

2004). Les énergies et durées de vie en fonction de l'épaisseur du film adsorbé, rapportées dans cette référence, sont représentées sur la figure 4.3 pour les trois gaz rares. On remarque sur cette figure des différences qualitatives entre le comportement des adsorbats d'affinité électronique positive (Xe et Kr) et négative (Ar). Les couches d'Ar sont répulsives pour tous les états images : la durée de vie des états augmente exponentiellement avec l'épaisseur, tandis que leur énergie de liaison diminue. La situation est différente pour Kr et Xe, où le fond de la bande de conduction du solide de gaz rare est situé en dessous du niveau du vide. La durée de vie de l'état  $n = 1$  augmente moins que dans le cas de l'Ar et celle des états  $n = 2$  et  $n = 3$  présente des variations selon que l'état est localisé dans la couche (mélange avec un état de puits quantique) ou non.

L'étude présente concerne les modifications des propriétés des états images sur Cu(100) suite à l'adsorption de quelques monocouches (1-4ML) d'Ar. La motivation de cette étude a été double. D'une part, le film d'Ar est le prototype simple d'un système diélectrique qui perturbe les propriétés électroniques à la surface d'un métal. D'autre part, l'existence des expériences très récentes de photoémission à deux photons résolue en temps nous a permis de valider le modèle microscopique de l'Ar, construit dans le chapitre 2. Cette approche offre une description tri-dimensionnelle de l'Ar solide et ne contient pas de paramètre ajustable, elle est donc très différente des approches utilisées dans la littérature pour décrire des couches de gaz rare. Ces dernières sont le modèle monodimensionnel de milieu continu (voir l'appendice) et un potentiel modèle monodimensionnel avec paramètres ajustables qui superpose le potentiel image du modèle de diélectrique continu à un potentiel qui tient compte de la structure atomique du solide, ajusté pour reproduire la structure électronique de l'Ar solide selon une direction (Berthold et al., 2004).

La structure électronique de la surface de Cu(100) correspond à celle montrée dans la figure 4.2 (les directions (001) et (100) sont équivalentes). Le choix de ce substrat pour l'étude des états image présente l'avantage que le niveau du vide est situé au centre de la bande interdite projetée, qui s'étend sur environ 6eV. Les effets observés sur les énergies et les durées de vie des états image sont ainsi dus exclusivement à la couche d'Ar, et pas à la position relative des états images par rapport à la bande interdite projetée. Pour la même raison, le changement de travail de sortie du métal ne joue pas de rôle important dans le déclin des états comme dans le cas des adsorbats sur les surfaces (111). Lors de l'adsorption des couches d'Ar sur Cu(100), un changement de travail de sortie qui varie entre 243meV et 268meV en fonction de la couverture d'Ar a été rapporté (Berthold et al., 2004). Dans notre modèle, ce changement de travail de

sortie n'est pas pris en compte. Néanmoins, ceci n'influe pas sur les résultats, les énergies des états images sont données par rapport au niveau du vide (et pas par rapport au niveau de Fermi) et les durées de vie sont très peu sensibles dans cette gamme d'énergie à des modifications de l'énergie relative au niveau de Fermi de quelques centaines de meV.

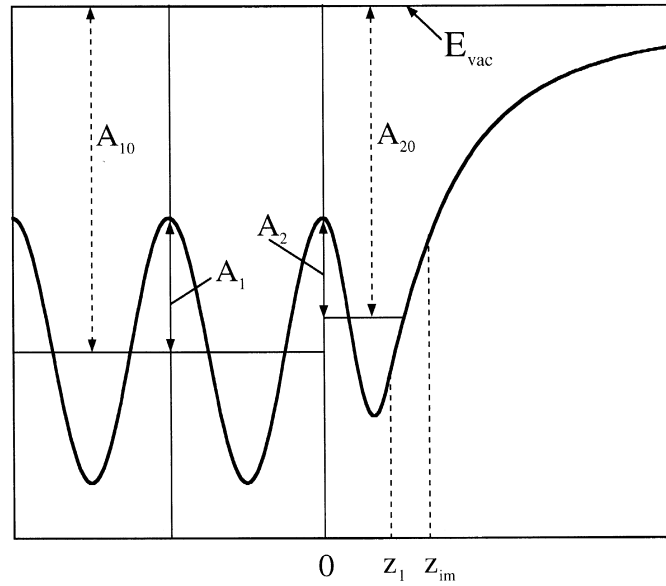
### 4.1.2 Potentiel électron - système

Afin de calculer les propriétés des états image sur Ar(0 – 4ML)/Cu(100) on doit d'abord connaître le potentiel d'interaction entre un électron et le système.

Pour décrire l'interaction entre l'électron et le Cu(100) on a utilisé le potentiel effectif local monodimensionnel (1D) de Chulkov et al. (Chulkov et al., 1997), (Chulkov et al., 1999)). Ce potentiel a été proposé pour différents métaux et types de surfaces dont l'effet de corrugation sur les états images est négligeable. Il est construit pour bien reproduire la structure électronique de surface du métal aux alentours de  $\bar{\Gamma}$ . La forme analytique du potentiel est la suivante :

$$V(z) = \begin{cases} A_{10} + A_1 \cos(2\pi z/a_s), & z < D \\ A_{20} + A_2 \cos[\beta(z-D)], & D < z < z_1 \\ A_3 \exp[-\alpha(z-z_1)], & z_1 < z < z_{im} \\ \frac{\exp[-\lambda(z-z_{im})]-1}{4(z-z_{im})}, & z_{im} < z \end{cases}$$

où l'axe  $z$  est perpendiculaire à la surface,  $a_s$  est la distance entre les plans atomiques du métal,  $D$  est la demi-épaisseur du film métallique (le modèle est établi pour une géométrie en couches dans laquelle le métal a une épaisseur finie,  $2D$ ),  $z_{im}$  est la position du plan image et l'origine est choisie au milieu du film. Parmi les dix paramètres, quatre sont indépendants :  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  et  $\beta$ . Ils ont été ajustés pour reproduire des données expérimentales ou obtenues par des calculs DFT, comme la largeur et la position de la bande interdite projetée sur la surface ( $A_1$  et  $A_{10}$ ) et les positions de l'état de surface de type  $s-p$  et du premier état image au point  $\bar{\Gamma}$  ( $A_2$  et  $\beta$ ). Les six paramètres qui restent sont déterminés en imposant des conditions de continuité au potentiel et à sa dérivée. Le potentiel est périodique dans le métal et de type image à l'extérieur du métal, écranté près de l'interface vide - métal. La forme du potentiel est représentée dans la figure 4.4, extraite de l'article (Chulkov et al., 1999). Pour Cu(100)  $a_s = 3.415a_0$ ,  $A_{10} = -11.48eV$ ,  $A_1 = 6.10eV$ ,  $A_2 = 3.782eV$  et  $\beta = 2.539a_0^{-1}$ . Le plan image est positionné à  $z_{im} = 2.27a_0$  par rapport au dernier plan atomique du Cu.



**FIG. 4.4:** Schéma du potentiel modèle de Chulkov (Chulkov et al., 1999) en fonction de la coordonnée  $z$  le long de la normale à la surface. Certains des paramètres du potentiel 4.1.2 figurent sur le dessin. Les lignes pleines verticales représentent la position des plans atomiques

Ce potentiel modèle est adéquat pour la description des états images et de surface (dans la bande s-p) au point  $k_{\parallel} = 0$ . Il reproduit les énergies de ces états, par construction, et donne des fonctions d'onde -ingrédients clefs pour le calcul des durées de vie- en très bon accord avec celles obtenues par des calculs *ab initio* (Chulkov et al., 1999).

L'invariance du potentiel par translation parallèle à la surface a pour conséquence une dispersion parabolique pour les différents états image, avec une masse effective au point  $k_{\parallel} = 0$  égale à la masse de l'électron libre. Cette approximation est tout à fait raisonnable pour les états image qui sont localisés dans le vide et sont associés à une masse effective pour le mouvement parallèle à la surface pratiquement égale à  $m_e$ , la masse de l'électron libre (Hulbert et al., 1985), (Graß et al., 1993), (Weinelt, 2002)). La situation est différente pour un éventuel état de surface qui est localisé sur la surface et est donc beaucoup plus sensible à la diffusion par le réseau métallique, ce qui mène à une masse effective sensiblement plus faible que  $m_e$ .

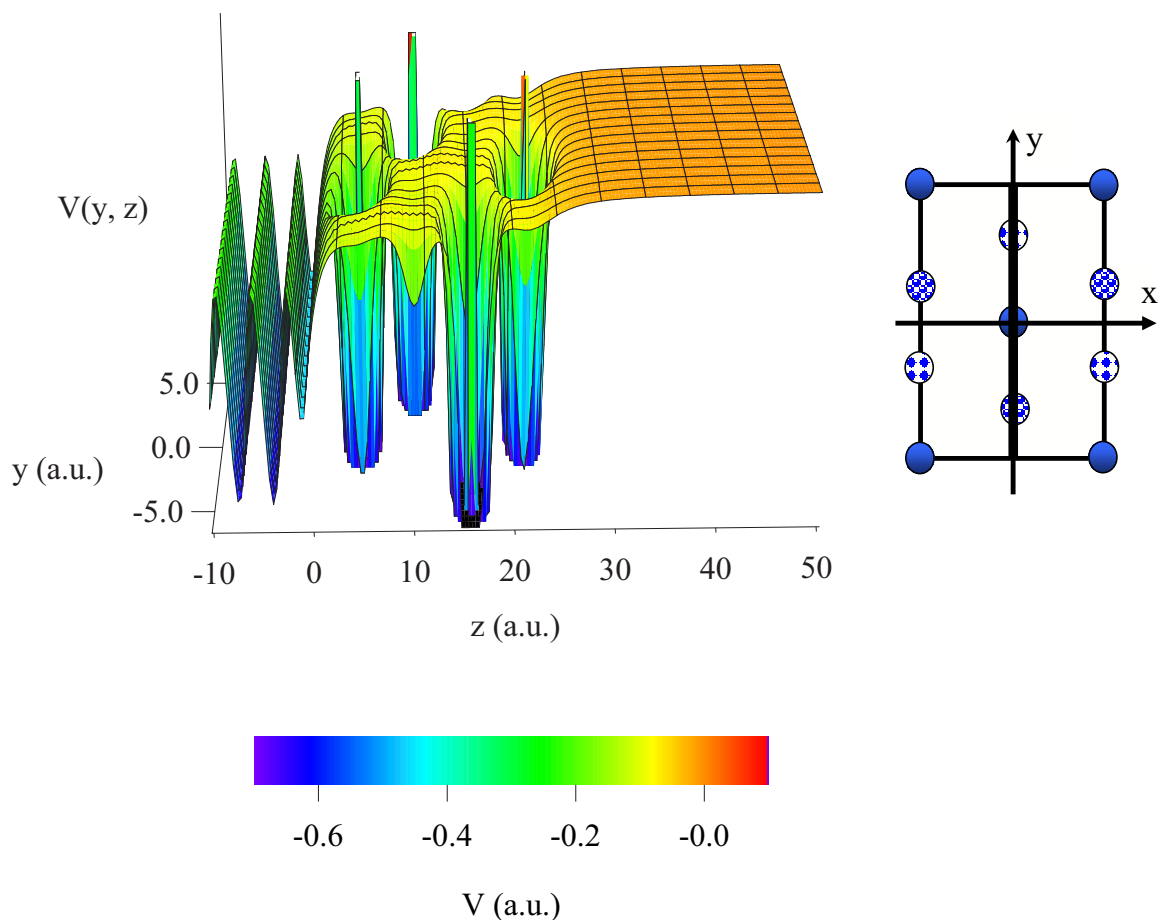
Le potentiel total électron - système est obtenu en superposant le potentiel 3D électron - couche d'Ar (1-4ML) construit dans 2.4 et le potentiel modèle de Chulkov électron - métal. Une coupe de ce potentiel dans le plan  $x = 0$  est représentée dans la figure 4.5 pour le cas de

## Section 4.1: Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

---

4ML d'Ar. Le potentiel est tracé dans le plan  $(y, z)$  normal à la surface,  $z$  est la coordonnée perpendiculaire à la surface, le plan image du métal correspond à  $z = 0$ ,  $z$  est positif du côté vide. Le segment de l'axe  $y$  représenté dans la figure 4.5 est montré dans le schéma joint à la figure dans une vue prise au dessus de la première couche d'Ar de la surface. La partie du plan  $(y, z)$  choisie pour la représentation du potentiel contient quatre atomes d'Ar, un dans chaque couche. Le potentiel à courte portée autour des atomes n'est pas entièrement représenté à l'échelle choisie. A l'extérieur du film d'Ar, dans le vide, le potentiel présente très peu ou pas de corrugation et décrit l'interaction à longue portée entre l'électron et la polarisation induite dans le système Ar(4ML)/Cu(100). Loin de la surface métallique, le terme dominant dans cette interaction reste le potentiel image électron - métal. Du côté métal, pour des valeurs de  $z$  grandes et négatives, le potentiel se réduit au potentiel périodique qui génère la bande interdite projetée sur la surface de Cu(100). A l'intérieur de la couche d'Ar, le potentiel présente une plate-forme à énergie négative superposée à des structures très prononcées localisées sur les atomes. Ces structures correspondent au terme à courte portée du potentiel électron - atome d'Ar.

A première vue, le potentiel dans la couche d'Ar paraît très transparent et semble ne pas présenter les caractéristiques attendues pour une couche isolante : entre les atomes d'Ar, un électron de faible énergie positive ne rencontre aucune barrière et semble pouvoir diffuser librement entre le métal et le vide. Cependant, ceci n'est qu'une vision intuitive inspirée par la mécanique classique, où on a tendance à confondre la partie quasi-plate du potentiel dans la couche d'Ar avec le fond de la bande de conduction. En fait, l'interférence entre les ondes électroniques diffusées par les atomes se construit de façon plus subtile. Les potentiels localisés autour des atomes d'Ar présentent dans notre modèle des états de coeur ( $s$  et  $p$ ). La fonction d'onde de l'électron diffusé est contrainte à être orthogonale aux états de coeur et ceci influence beaucoup les propriétés de l'électron à basse énergie. On a vu dans ( 2.5) que, en utilisant ce type de potentiel modèle pour décrire l'interaction électron - solide d'Ar, on retrouve les caractéristiques connues de la structure électronique de l'Ar solide à basse énergie (le fond de la bande de conduction et la masse effective de l'électron près du fond de la bande de conduction). Une barrière effective a été dans ce cas fabriquée pour les électrons de très basse énergie (le fond de la bande de conduction est à une énergie positive de  $0.23eV$ ). Dans le cas d'une couche ultra mince d'Ar adsorbée sur le métal, la structure électronique de la couche est a priori différente de celle de l'Ar massif, et ceci pour deux raisons : la taille finie de la couche et la présence du métal. Comme on l'a vu plus haut, on s'attend à un grand rôle de la position relative



**FIG. 4.5:** Coupe 2D ( $x = \text{const.}$ ) du potentiel 3D d'interaction électron actif - Ar(4ML)/Cu(100). L'axe  $z$  est normal à la surface (le plan image du métal est à  $z = 0$ ,  $z > 0$  correspond à l'extérieur du métal) et l'axe  $y$  est l'un des axes parallèles à la surface. A droite, le schéma de la cellule de calcul (vue de dessus de la surface) avec les atomes d'Ar des différentes monocouches. Le segment de l'axe  $y$  utilisé pour représenter le potentiel est marqué par un trait épais.

de l'énergie des états image et du fond de la bande de conduction effective dans la couche. Le traitement correct de la diffusion des électrons de basse énergie par la couche d'Ar et donc de la structure électronique de la couche est donc essentiel dans l'étude des états image. Les résultats cités ci-dessus sur l'Ar massif nous donnent confiance en notre potentiel modèle.

### 4.1.3 Fonctions d'ondes des états images à $k_{\parallel} = 0$

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus en utilisant le code numérique de propagation de paquets d'ondes de A. Borisov. Le paquet d'ondes initial est choisi comme une superposition de trois gaussiennes sur l'axe  $z$ , localisées dans les régions où on s'attend à trouver les trois premiers états excités du potentiel à l'extérieur de la couche, du coté vide. Pour 4ML d'Ar, par exemple, la fonction d'onde initiale est choisie sous la forme :

$$\begin{aligned} \varphi_0(x, y, z) = & \left\{ \exp \left[ -\frac{(z-30)^2}{10^2} \right] + \exp \left[ -\frac{(z-60)^2}{15^2} \right] + \exp \left[ -\frac{(z-100)^2}{25^2} \right] \right\} \\ & \times \exp \left( -\frac{y^2}{8^2} \right) \times \exp \left( -\frac{x^2}{4^2} \right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

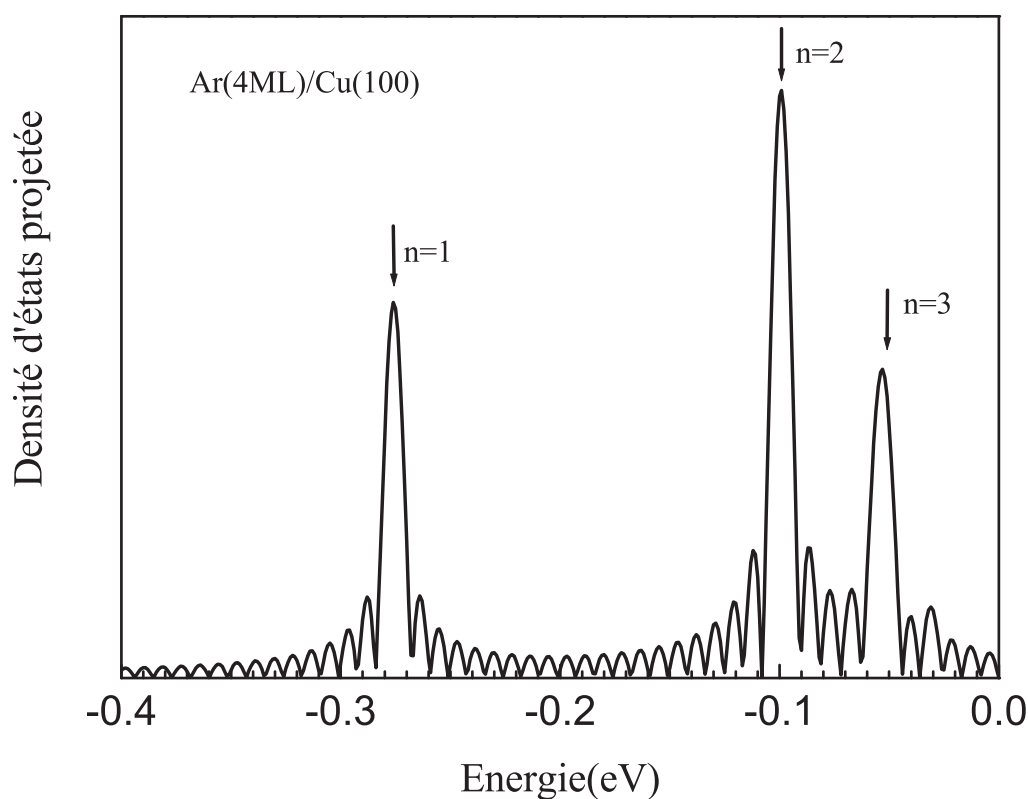
La dépendance en  $x$  et  $y$  est prise pour avoir une faible variation de la fonction d'onde sur la boîte de calcul en  $(x, y)$ , comme cela est attendu pour un état à  $k_{\parallel} = 0$ .

La fonction initiale est propagée pendant  $T_{max} = 10000a.u.$  avec un pas de  $0.1a.u.$  sur une grille cartésienne de dimensions en  $(x, y, z)$  égales à  $(7.52a_0, 13.a_0, 400a_0)$ , avec un nombre de points égal à  $(24 \times 44 \times 1332)$ , le métal occupant  $100a_0$  suivant l'axe  $z$ . Un potentiel absorbant est introduit aux bords de la grille sur l'axe  $z$  sur  $50a_0$  de chaque coté, afin de prévenir les réflexions du paquet d'ondes aux bords de la grille.

Dans l'approche mono-électronique utilisée, les états images sont des états liés. La densité d'états projetée sur l'état initial au point  $\bar{\Gamma}$  obtenue suite à la propagation et donnée par (3.48) est représentée sur la figure 4.6 dans le cas Ar(4ML)/Cu(100). Les pics dans la densité d'états projetée correspondent aux énergies des états image. La localisation de la fonction d'onde initiale, le choix de la grille et du temps de propagation favorisent la résolution des trois premiers états. La hauteur de chaque pic est proportionnelle au recouvrement entre la fonction d'onde initiale et l'état propre considéré. Les largeurs des pics sont dues à la propagation en temps fini : elles sont inversement proportionnelles au temps de propagation utilisé. Les états suivants ( $n = 4, 5, \dots$ ) n'apparaissent pas sur cette densité d'états projetée pour différentes raisons : *i*) la fonction d'onde initiale a un faible recouvrement avec ces états ; *ii*) ils sont très proches en énergie les uns des autres et pour les résoudre il faudrait propager le paquet d'ondes plus longtemps ; *iii*) ils sont localisés très loin de la surface métallique et pour les décrire une grille de calcul beaucoup plus grande en  $z$  est nécessaire.

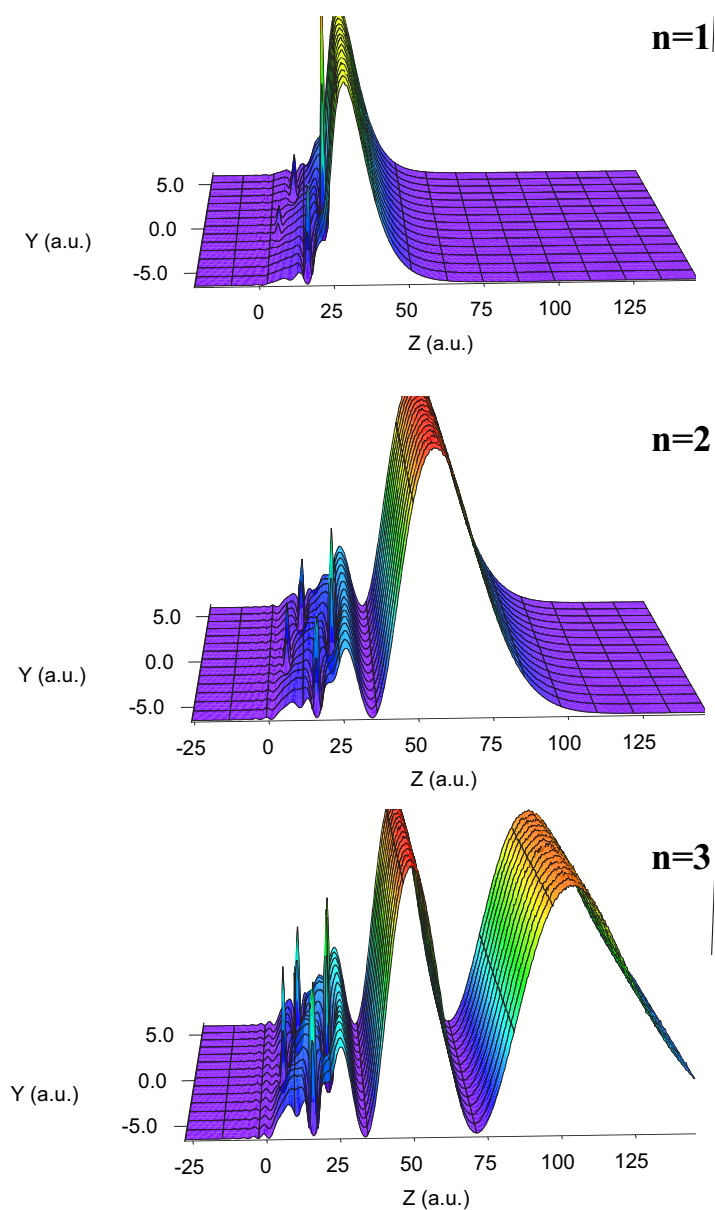
Avec les énergies des états image extraites de la densité d'états projetée on a calculé les





**FIG. 4.6:** Densité d'états projetée pour 4ML d'Ar adsorbés sur Cu(100). Les pics marqués correspondent aux trois premiers états image ( $n=1,2,3$ )

fonctions d'onde de ces états au point  $\bar{\Gamma}$  ( $k_{\parallel} = 0$ ). Pour illustrer leur caractère, le module carré des fonctions d'onde  $n = 1, 2, 3$  dans un plan  $(y, z)$  perpendiculaire à la surface (le même que celui choisi pour la représentation du potentiel, figure 4.5) dans le cas d'une couverture de 4 monocouches d'Ar est représenté sur la figure (4.7). La partie  $z < 0$  correspond au métal, la couche d'Ar est localisée entre  $z = 2.3a_0$  et  $z = 24.0a_0$  (on a supposé que la couche s'étend une demi-distance entre les plans d'Ar à l'extérieur des plans atomiques extrêmes d'Ar correspondants à la première et à la dernière couche atomique d'Ar.) Les états apparaissent localisés principalement dans le vide, dans la zone où le potentiel se réduit principalement au potentiel image, montrant ainsi un caractère évident d'états image. Leur nombre de noeuds dans la région



**FIG. 4.7:** Module carré des fonctions d'onde des trois premiers états image ( $n = 1, 2, 3$ ) dans le cas d'Ar(4ML)/Cu(100), en fonction de la coordonnée normale à la surface  $Z$  et de l'une des coordonnées parallèles à la surface,  $Y$ . L'origine de l'axe  $Z$  correspond au plan image du métal,  $Z$  positif est du côté vide.

## Chapitre 4: Etats image et résonances Ar/Cu

---

du vide augmente et ils sont repoussés plus loin dans le vide au fur et à mesure que  $n$  augmente.

Dans le vide, les fonctions d'onde sont très peu ou pas corruguées parallèlement à la surface. La corrugation à  $k_{\parallel} = 0$  est associée à la présence de termes de diffusion (ondes planes) de  $k_{\parallel} \neq 0$  dans la fonction d'onde image. Loin de la surface, dans le vide, ces termes de  $k_{\parallel} \neq 0$  ont toutefois un poids nul ou presque nul dans la fonction d'onde image.<sup>1</sup> On s'attend alors à ce que la corrugation parallèle à la surface dans la fonction d'onde ne soit présente que très près de la surface d'Ar ou à l'intérieur de la couche.

<sup>1</sup>Pour prouver ce fait on peut faire le raisonnement suivant. On considère la fonction d'onde  $\Psi$  de l'électron image loin de la surface dans le vide comme une fonction d'onde diffusée. Développée en ondes planes, celle-ci est la superposition des ondes planes diffusées par la surface,  $e^{i\vec{k}_f \vec{r}}$  :

$$\Psi_{diff} = \sum_{\vec{k}_f} a_{\vec{k}_f} e^{i\vec{k}_f \vec{r}} \quad (4.5)$$

Dans le cas présent où l'électron dans l'état image est diffusé par une surface périodique, seules les ondes diffusées correspondant à un changement de vecteur d'onde égal à un vecteur à  $2D$  du réseau réciproque de surface interfèrent de manière constructive, (Desjonquères and Spanjaard, 1996). Cette condition de diffraction s'écrit sous la forme :

$$\vec{k}_{f,\parallel} = \vec{k}_{i,\parallel} + \vec{G}_{\parallel} \quad (4.6)$$

où  $\vec{G}_{\parallel}$  est un vecteur du réseau réciproque de surface,  $\vec{k}_{i,\parallel}$  et  $\vec{k}_{f,\parallel}$  sont les projections sur la surface des vecteurs d'onde de l'électron avant ( $\vec{k}_i$ ) et après ( $\vec{k}_f$ ) la diffusion par la surface. La conservation de l'énergie totale de l'électron image implique la conservation de  $k$  :

$$k^2 = \vec{k}_i^2 = \vec{k}_f^2 = k_{f,z}^2 + (\vec{k}_{f,\parallel} + \vec{G}_{\parallel})^2 \quad (4.7)$$

$k_{f,z}$  est alors donné par :

$$k_{f,z} = -[\vec{k}^2 - (\vec{k}_{f,\parallel} + \vec{G}_{\parallel})^2]^{1/2} k_{i,z} \quad (4.8)$$

La fonction d'onde diffusée s'écrit alors comme :

$$\Psi_{diff} = \sum_{\vec{G}_{\parallel}} a_{\vec{G}_{\parallel}} e^{ik_{f,z}z} e^{i(\vec{k}_{f,\parallel} + \vec{G}_{\parallel}) \cdot \vec{r}_{\parallel}} \quad (4.9)$$

Pour un électron image incident sur la surface avec  $\vec{k}_{i,\parallel} = 0$ , toutes les ondes diffusées correspondent, loin de la surface, à des ondes planes évanescentes ( $k_{f,z} =$  complexe). La corrugation parallèle à la surface dans la fonction d'onde dans cette région de l'espace ( $z$  grand et positif) est due aux oscillations provenant des termes de différents  $\vec{G}_{\parallel}$ . Néanmoins, les processus Umklapp de diffusion ( $\vec{G}_{\parallel} \neq 0$ ) sont négligeables dans ce cas devant le processus direct ( $\vec{G}_{\parallel} = 0$ ). En effet, les vecteurs du réseau réciproque de la surface d'Ar,  $G_{\parallel} \neq 0$  sont grands (le plus petit d'entre eux est  $0.96a_0^{-1}$ ) et les ondes diffractées leur correspondant dans l'équation 4.9 décroissent exponentiellement très vite au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface.

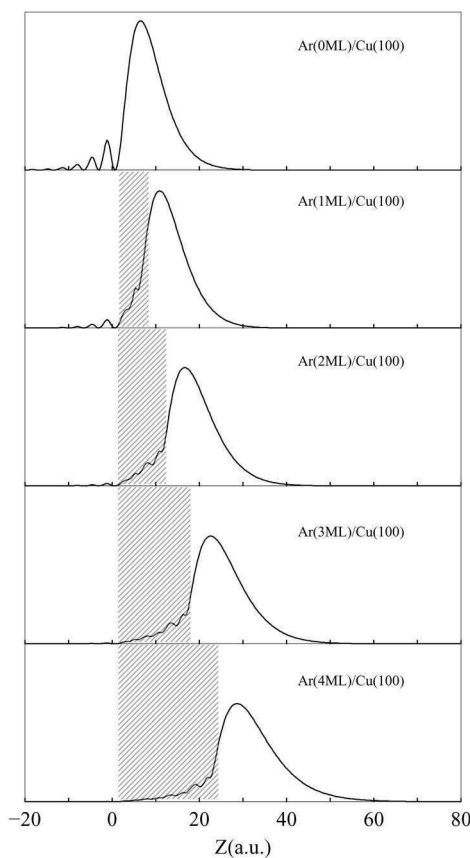
## Section 4.1: Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

---

La probabilité de présence de l'électron dans la couche d'Ar est faible. Les enveloppes des fonctions d'onde décroissent au fur et à mesure que l'électron avance dans la couche d'Ar en arrivant du côté vide, ce qui signifie que, aux énergies des trois premiers états image, cette région est classiquement interdite. On peut en déduire que le fond de la bande de conduction de la couche d'Ar est situé à une énergie supérieure aux énergies des états images ( $n = 1, 2, 3$ ). Les fonctions d'onde sont très corruguées dans la couche d'Ar, avec des structures très marquées autour des atomes d'Ar. Ces structures sont dues à l'orthogonalité de la fonction d'onde image aux états de coeur localisés sur les atomes, présents dans notre potentiel modèle.

Dans le métal, la pénétration de la fonction d'onde est extrêmement faible (à peine visible sur la figure), d'autant plus faible que la couche d'Ar bloque le passage de l'électron image du vide vers le métal. Ceci illustre le rôle d'isolant de la couche d'Ar : les états images sont repoussés dans le vide et l'électron doit traverser par effet tunnel la couche d'Ar pour arriver dans le métal.

Le comportement des états image en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar (0-4ML) est montré dans les figures (4.8), et (4.9) pour les états  $n = 1$  et  $n = 2$ . Le module carré de la fonction d'onde, moyenné dans un plan parallèle à la surface, est dans ce cas représenté en fonction de la coordonnée perpendiculaire à la surface,  $z$ . On observe que, pour le même  $n$ , en augmentant le nombre de couches, l'électron est localisé de plus en plus loin de la surface, dans le vide. La fonction d'onde apparaît bloquée au delà de la couche d'Ar. Dans la couche d'Ar, le caractère de la fonction d'onde correspond à une onde évanescente, même pour une monocouche : le rôle de l'adsorbat est ainsi de découpler les états images du métal. Ce découplage est de plus en plus efficace en allant de 1 à 4 monocouches et il est reflété dans la pénétration de la fonction d'onde à l'intérieur du métal. Celle-ci, encore visible à l'échelle du dessin pour 1ML, a disparu visuellement complètement pour 4ML. Les structures dans le module carré de la fonction d'onde dans la couche diélectrique survivent un peu à la moyenne, étant localisées dans le plan où se trouvent les centres des Ar. On peut insister sur le fait que le caractère isolant de l'Ar est déjà présent pour une seule monocouche. Même si le caractère diélectrique d'une monocouche est vraisemblablement très différent de celui du solide massif, il est néanmoins suffisant pour isoler efficacement le métal du vide dans la bande d'énergie des états image.

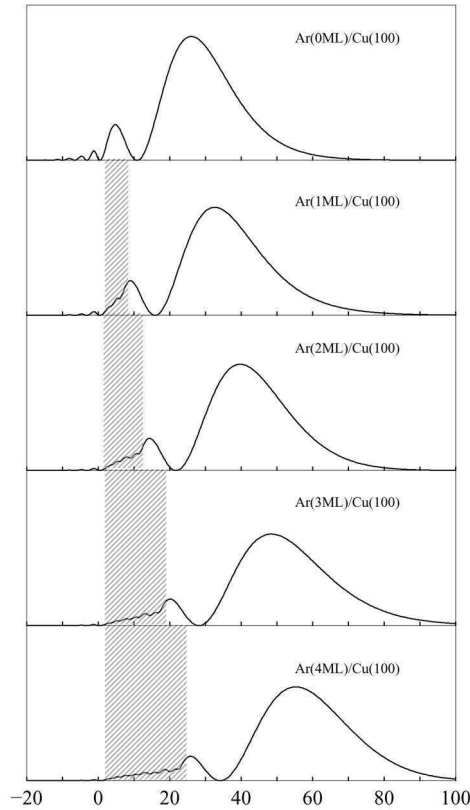


**FIG. 4.8:** *Module carré de la fonction d'onde ( $n = 1$ ) moyenné dans le plan de la surface, en fonction de la coordonnée normale à la surface pour 0-4ML d'Ar/Cu(100). La zone grisée correspond à la couche d'Ar.*

### 4.1.4 Energies et durées de vie à $k_{\parallel} = 0$

Les effets discutés jusqu'à présent sont exprimés de façon quantitative dans les observables associées aux états image : énergies et durées de vie.

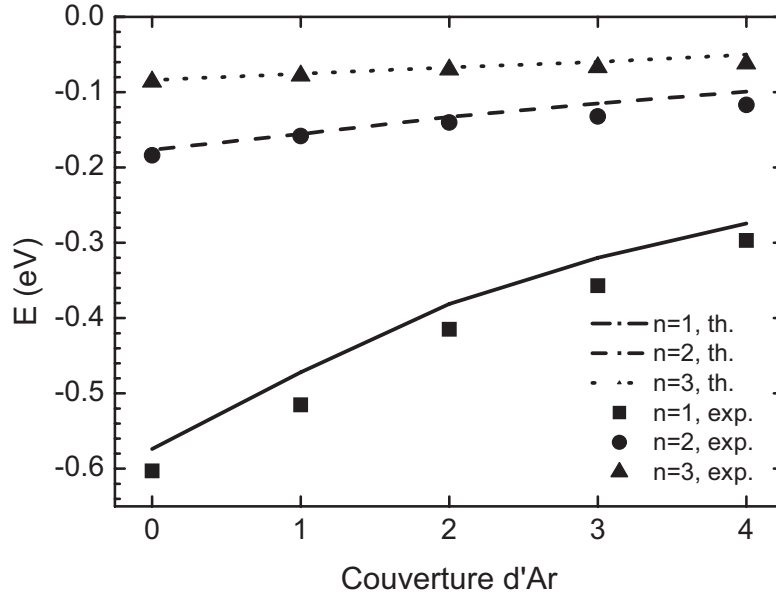
Les énergies de liaison des états image  $n = 1, 2, 3$  par rapport au vide sont représentées dans la figure 4.10 en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar (0-4ML). L'énergie de liaison de l'électron dans un état  $n$  décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'Ar. Ceci est une conséquence directe du caractère isolant de l'adorbant. L'électron est localisé dans une zone où le potentiel est plus faible, d'une part à cause de l'éloignement de la surface métallique et d'autre part à cause de l'écrantage introduit par le diélectrique. Comme le potentiel à l'extérieur



**FIG. 4.9:** *Module carré de la fonction d'onde ( $n = 2$ ) moyenné dans le plan de la surface, en fonction de la coordonnée normale à la surface pour 0-4ML d'Ar/Cu(100). La zone grisée correspond à la couche d'Ar.*

de la couche d'Ar garde un comportement asymptotique de potentiel image, une série entière d'états image reste possible, même si son énergie de liaison a beaucoup diminué. Ici, seuls les trois premiers états sont étudiés.

La désexcitation des états image se fait essentiellement via des collisions inélastiques électron - électron avec les électrons du métal. Pour évaluer la durée de vie des états image on a utilisé l'approximation 4.3 selon laquelle la largeur d'un état image est proportionnelle à la pénétration de la fonction d'onde dans le métal. Cette pénétration traduit la probabilité que l'électron se trouve dans la région de l'espace où l'échange d'énergie et/ou d'impulsion avec d'autres électrons est possible. Les effets d'écrantage de la surface ne sont pas traités parfaitement avec cette approximation (Echenique et al., 2000). Néanmoins, pour Cu(100), les durées de vie calculées avec cette approche (voir, par exemple (Klamroth et al., 2001)) donnent un



**FIG. 4.10:** Energies des états image  $n = 1, 2, 3$  obtenues avec notre calcul (traits) comparés aux résultats expérimentaux de Berthold, Feulner et Höfer (Marinica et al., 2002) (symboles)

accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales (Höfer et al., 1997) et théoriques (Chulkov et al., 1998)

Pour mettre en évidence l'effet de la couche d'Ar sur la dynamique des états excités, nous avons calculé la durée de vie  $\tau(n, w)$  de l'état  $n$ , pour une couverture de  $w$  monocouches (ML), à partir du facteur de pénétration  $p(n, w)$  de la fonction d'onde dans le métal, en se rapportant aux résultats expérimentaux pour le Cu(100) propre :

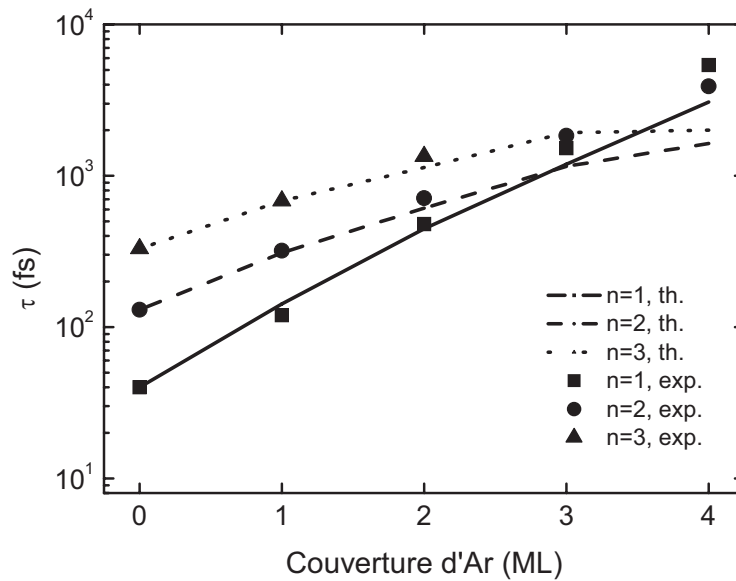
$$\tau(n, w) = \tau(n, Cu\ propre) \frac{p(n, Cu\ propre)}{p(n, w)} \quad (4.10)$$

Les facteurs de pénétration (4.2) dans le métal des fonctions d'ondes images sont données dans le tableau 4.1. Les durées de vie calculées avec (4.10) sont montrées dans la figure (4.11). La chute de la pénétration de l'électron dans le métal avec l'augmentation de l'épaisseur, bien visible sur la figure 4.8, se manifeste par une augmentation rapide de la durée de vie. La variation de la durée de vie avec l'épaisseur est d'autant plus prononcée que l'indice  $n$  de l'état est petit. Ceci est attribué aux probabilités de passage par effet tunnel à travers la couche d'Ar

Section 4.1: Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

Couverture d'Ar		0 ML	1 ML	2 ML	3 ML	4 ML
Etat image	$n=1$	0.0557	0.0156	0.00498	0.00187	0.00073
	$n=2$	0.0093	0.0039	0.00197	0.00104	0.00073
	$n=3$	0.0032	0.0015	0.00092	0.00054	0.00052

**TAB. 4.1:** Facteurs de pénétration de la fonction d'onde dans le métal pour les trois premiers états image, en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar (en monocouches, ML)



**FIG. 4.11:** Durées de vie des états image  $n = 1, 2, 3$  obtenues avec notre calcul (traits) comparés aux résultats expérimentaux de Berthold, Feulner et Höfer (Marinica et al., 2002) (symboles)

qui sont différentes dans les différents états image. Quand  $n$  augmente, l'énergie de l'électron image augmente et s'approche du fond de la bande de conduction de la couche d'Ar, favorisant ainsi le passage de l'électron à travers la couche. Les pentes différentes dans les dépendances des durées de vie avec l'épaisseur mènent à des inversions des valeurs relatives des durées de vie des états de  $n$  différents au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur de la couche d'Ar. La durée de vie des états a tendance à diminuer avec  $n$  pour des couches épaisses, par opposition au cas du Cu propre : pour 4ML, par exemple,  $\tau(n = 1) > \tau(n = 2)$ . La saturation dans  $\tau(n = 3)$  peut s'expliquer par un équilibre entre deux effets : avec l'augmentation de l'épaisseur, la transmission de l'électron à travers la couche est facilitée par l'énergie de l'état, plus proche



du fond de la bande de conduction de l'Ar, d'une part, et défavorisée par l'augmentation de l'épaisseur, d'autre part.

Nos résultats théoriques sont comparés aux résultats expérimentaux du groupe du prof. Höfer de Marburg ( (Marinica et al., 2002), (Berthold et al., 2004)) obtenus par TR-2PPE (Time Resolved 2 Photon Photoemission), représentés aussi sur les figures 4.10, 4.11. Les résultats théoriques apparaissent en très bon accord avec les résultats expérimentaux : les énergies de liaison diminuent et les durées de vie augmentent avec l'épaisseur de la couche d'Ar. L'écart entre les énergies calculées et mesurées pour l'état  $n = 1$ , légèrement plus grand que l'incertitude expérimentale, est dû en partie au potentiel modèle électron - Cu propre. On peut noter aussi que dans les deux cas, théorique et expérimental, une inversion entre les durées de vie des états  $n = 1$  et  $n = 2$  apparaît pour une couverture de 3 – 4 ML.

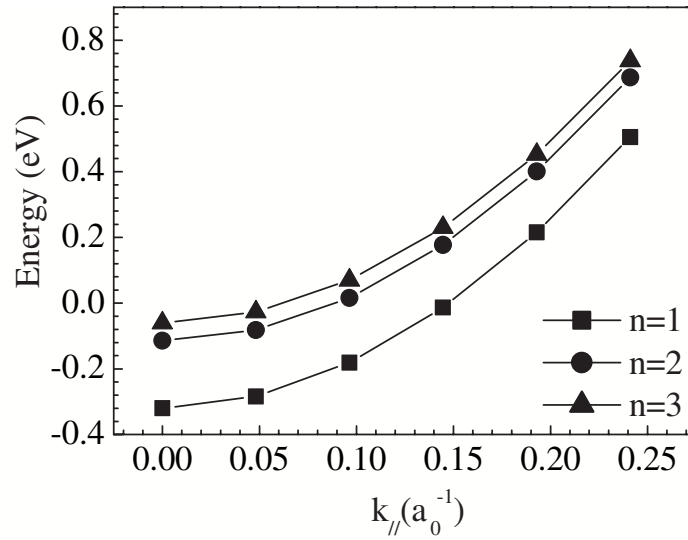
### 4.1.5 Masses effectives

Avec notre description microscopique de la couche d'Ar on a pu calculer la dispersion des énergies des états image dans une direction parallèle à la surface près du point  $\bar{\Gamma}$ . La figure 4.12 présente un exemple de relation de dispersion (énergie en fonction de  $k_{\parallel}$ ) pour 3ML d'Ar. Elle correspond à une direction de propagation le long de l'axe  $y$ , la direction  $\bar{\Gamma M}$  de la zone de Brillouin de surface à 2D (voir la figure 4.1).

La masse effective de l'état image correspondant au mouvement de l'électron parallèle à la surface traduit la sensibilité de l'état image à la structure cristallographique de l'adsorbat. Dans le vide, la masse effective d'un électron est égale à la masse de l'électron libre  $m_e$ . Dans l'Ar solide, pour des électrons dans les états bas de la bande de conduction, la diffusion de l'électron par les centres d'Ar dans le solide mène à une masse effective égale à  $0.47m_e$ . Pour les états image, la masse effective a été extraite dans la région de  $k_{\parallel}$  petit, en ajustant les relations de dispersion de l'énergie de chaque état par une fonction type polynôme d'ordre 3 :

$$E(k_{\parallel}) = A_0 + \frac{1}{2m^*}k_{\parallel}^2 + A_1k_{\parallel}^3 \quad (4.11)$$

où  $A_0$ ,  $m^*$ ,  $A_1$  sont les paramètres à ajuster. Dans un bon ajustement, le paramètre  $A_0$  doit correspondre au fond de la bande de conduction 2D de l'état image et le terme d'ordre 3 doit être négligeable devant les termes d'ordre 0 et 2 (dispersion parabolique). Les valeurs de masse



**FIG. 4.12:** Dispersion des énergies des trois premiers états image ( $n = 1, 2, 3$ ) en fonction de  $k_{||}$ , pour la direction  $\overline{\Gamma M}$  de la zone de Brillouin de surface pour Ar(3ML)/Cu(100).

effective associées au mouvement de l'électron dans la direction  $\overline{\Gamma M}$  sont montrées dans le tableau 4.2. Parallèle à la surface la masse effective est isotrope, la direction choisie dans ce cas étant représentative des autres directions parallèles à la surface. La masse effective des états image associée au mouvement parallèle à la surface est très proche de la masse de l'électron libre,  $m_e$  et ceci indépendamment de la couverture d'Ar et de l'indice de l'état. La différence entre la masse effective de l'état image et la masse de l'électron libre diminue si l'on augmente l'indice  $n$  de l'état. Ceci est dû au fait que plus l'indice  $n$  est grand, plus l'état image est découplé du substrat et moins il ressent la corrugation de la couche d'Ar. La masse effective de l'état

Couverture d'Ar		1 ML	2 ML	3 ML	4 ML
Etats image	$n=1$	$0.95m_e$	$0.92m_e$	$0.92m_e$	$0.93m_e$
	$n=2$	$0.98m_e$	$0.98m_e$	$0.97m_e$	$0.975m_e$
	$n=3$	$0.99m_e$	$0.99m_e$	$0.98m_e$	$1.01m_e$

**TAB. 4.2:** Les masses effectives des trois premiers états image  $n = 1, 2, 3$  pour une couverture d'Ar qui varie de 1ML à 4ML

image est en général plus petite que la masse de l'électron libre, de manière analogue à la masse effective dans l'Ar solide. Qualitativement, on peut remarquer que la pénétration de l'état  $n = 1$  dans la couche d'Ar est de l'ordre de 10 à 15% (voir la figure 4.8) et que la masse effective de l'état  $n = 1$  est égale, en gros, à la moyenne des masses de l'électron dans le vide et dans la couche, pondérées par les probabilités de présence dans ces deux régions de l'espace. De plus, la variation de la masse effective pour  $n = 1$  en fonction de l'épaisseur de la couche suit approximativement la variation de la pénétration de l'état à l'intérieur de la couche d'Ar. Pour Ar(4ML)/Cu(100) et pour  $n = 1$  on a pu comparer notre valeur théorique à la valeur expérimentale de  $(0.9 \pm 0.1m_e)$  (Höfer, 2003), l'accord entre les deux valeurs étant plus que satisfaisant.

### 4.2 Etats images dans Ar(0-4ML)/Cu à électrons libres

Les états image sur un métal peuvent aussi exister à des énergies qui tombent à l'extérieur de la bande interdite projetée sur la surface, à condition que la réflectivité de la surface soit suffisamment grande (Chulkov et al., 1999). Ils s'appellent dans ce cas des résonances images. En effet, comme l'état  $n$  n'est pas situé dans la bande interdite projetée, l'électron peut partir dans le métal le long de la normale et un tel état n'est plus un état stable à  $k_{\parallel} = 0$  dans une vue monoélectronique, il existe une voie de déclin monoélectronique, d'où le nom de "résonance". Ces résonances sont d'autant plus stables que la réflectivité à l'interface métal - vide est importante. Sur la surface du Cu(111), par exemple, la forte corrugation de la densité électronique avec le réseau cristallin produit une importante réflectivité à la surface, menant à des résonances images légèrement au dessus de la limite supérieure de la bande interdite projetée. Sur un métal à électrons libres, la situation est *a priori* différente. Des expériences de photo-émission inverse sur Al(111) (Heskett et al., 1987) ont mis en évidence une structure très large attribuée à la résonance image non-occupée  $n = 1$ . Dans ce cas, un seul pic a été observé, avec une largeur d'environ  $0.5eV$ , c'est à dire une largeur du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison de l'état. Les conditions d'existence des résonances image dans ce cas ont été discutées en détail ((Lindgren and Waldén, 1989), (Papadia et al., 1990)). Lindgren et Walden (Lindgren and Waldén, 1989) ont montré qu'une variation très brusque de la barrière du potentiel à la surface peut produire une réflectivité suffisante pour permettre l'existence de résonances image, tandis que des potentiels plus réalistes, continus à l'interface vide-métal, ne génèrent pas de résonances qui

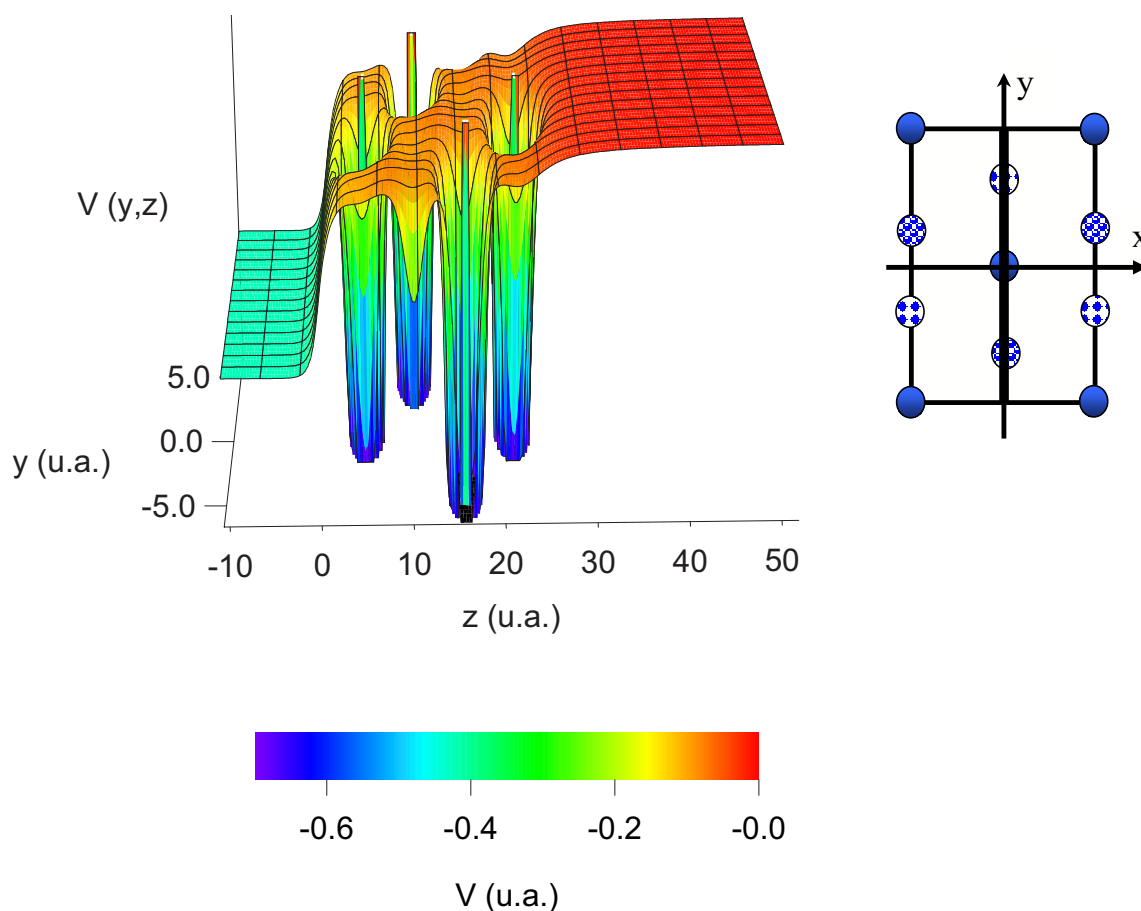
puissent être résolues. Yang et al. (Yang et al., 1993) ont montré que c'est la corrugation induite par le réseau cristallin de l'Al(111) qui génère la résonance image dans ce système, autrement dit le caractère non-électrons libres du système.

Dans cette étude nous allons montrer que des résonances image existent sur un métal à électrons libres quand une couche atomique de diélectrique est adsorbée sur le métal. Les états image dans ce système sont confinés dans le vide, par la bande interdite de la couche diélectrique qui empêche l'électron de pénétrer librement dans le métal. Dû à la taille finie de la couche d'Ar, l'électron peut néanmoins arriver à traverser la couche et passer dans le métal. Ces états se désexcitent par transmission à travers la barrière diélectrique, processus qui implique un seul électron. Ceci est la principale différence avec les états image sur des métaux à bande interdite projetée, où les états se désexcitent uniquement par des processus bi-électroniques. Dans ce qui suit, je vais décrire le modèle utilisé pour le potentiel du système et discuter les caractéristiques des résonances image ( énergies et durées de vie) en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar adsorbée (1-4ML). Les résultats sont comparés aux résultats sur les états image sur Ar/ Cu(100) pour souligner les différences et similitudes entre les deux cas.

### 4.2.1 Potentiel modèle électron - système

Dans notre modèle, le métal à électrons libres a été choisi avec des paramètres égaux à ceux du Cu(100). Même si ce n'est qu'une idéalisation, ce choix présente l'avantage que la structure géométrique et électronique de l'adsorbat reste inchangée par rapport à l'étude des états images. L'interaction électron - métal est décrite par le potentiel local de Jennings (Jennings et al., 1988) donné dans le paragraphe 3.3.4 ; ce potentiel est fonction de la coordonnée de l'électron normale à la surface, il correspond au fond de la bande de conduction dans le métal et il est raccordé continuellement au potentiel image à l'extérieur de la surface. Les paramètres du potentiel utilisé dans cette étude sont  $\lambda =$  et  $V_0 = -11.48eV$ . Sur la surface métallique propre décrite avec ce potentiel, il n'y a pas des résonances (Lindgren and Waldén, 1989).

L'interaction électron-Ar est caractérisée par le potentiel 3D construit dans le chapitre 2. Le potentiel total est représenté dans la figure 4.13. Il est le même que pour Cu(100) à la seule différence que les oscillations dans le métal sont absentes.



**FIG. 4.13:** Coupe 2D ( $x = \text{const.}$ ) du potentiel 3D d'interaction électron actif - Ar(4ML)/Cu "à électrons libres". L'axe  $z$  est normal à la surface (le plan image du métal est à  $z = 0$ ,  $z > 0$  correspond à l'extérieur du métal) et l'axe  $y$  est l'un des axes parallèles à la surface. A droite, le schéma de la cellule de calcul (vue de dessus de la surface) avec les atomes d'Ar des différentes monocouches. Le segment de l'axe  $y$  utilisé pour représenter le potentiel est marqué par un trait épais.

## 4.2.2 Energies et durées de vie des résonances

Les résonances image sur Ar(1-4ML)/ métal à électrons libres peuvent se désexciter par transmission de l'électron à travers la couche d'Ar. Elles apparaissent, par conséquent, comme des états quasi-stationnaires dans notre calcul, la largeur des niveaux étant égale au taux de

Couverture / d'Ar (ML)	Energie (eV)			Largeur (meV)		
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
1 ML	-0.461	-0.150	-0.074	136.	30.5	11.1
2 ML	-0.375	-0.129	-0.065	39.	12.	5.
3 ML	-0.317	-0.112	-0.059	13.4	5.6	2.9
4 ML	-0.274	-0.097	-0.052	5.1	2.9	1.4

**TAB. 4.3:** Les énergies (en eV) et les largeurs (en meV) des trois premiers résonances image  $n = 1, 2, 3$  pour une couverture d'Ar de 1 à 4 monocouches (ML)

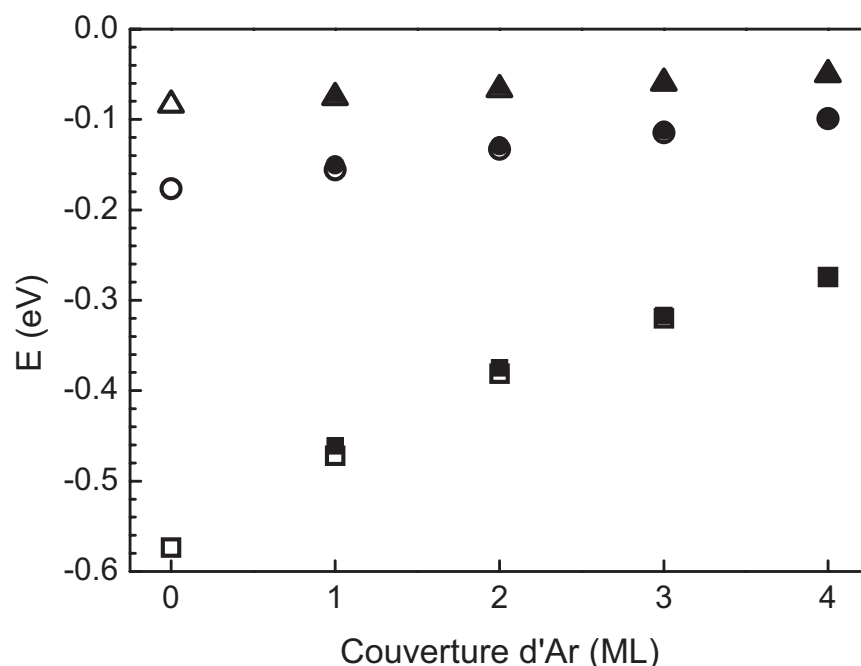
désexcitation de l'état. On a calculé les énergies et largeurs des états à  $k_{\parallel} = 0$ , en ajustant l'amplitude de survie du système dans l'état initial au cours du temps,  $A(t)$ , telle que obtenue dans le calcul de propagation de paquets d'onde (3.49), à une superposition d'exponentielles complexes. Chaque terme dans le développement en somme d'exponentielles est caractérisé par trois paramètres : énergie, largeur et phase initiale. Si l'on part d'une fonction initiale quelconque localisée dans le vide, l'ajustement est difficile, il faut inclure un grand nombre d'exponentielles et il y a alors beaucoup de paramètres à déterminer. On a choisi comme fonction initiale la fonction d'onde de l'état image correspondant à l'état recherché, calculé sur le métal à bande interdite projetée. L'ajustement de la probabilité de survie peut se faire dans ce cas avec une somme de deux exponentielles complexes :

$$A(t) = a_R e^{-iE_R t} e^{-\Gamma_R t} + a_0 e^{-iE_0 t} e^{-\Gamma_0 t} \quad (4.12)$$

l'une contenant les paramètres de l'état recherché ( $a_R$ ,  $E_R$  et  $\Gamma_R$ ), l'autre les paramètres qui décrivent le fond non- résonant.

Les énergies et largeurs des trois premières résonances image, obtenue par des ajustements de ce type, sont représentées dans le tableau (4.3). On remarque que les largeurs de ces états sont plus petites que les différences d'énergies entre deux niveaux voisins. Ceci signifie que les résonances sont bien définies dans tous les cas, même pour une mono-couche d'Ar.

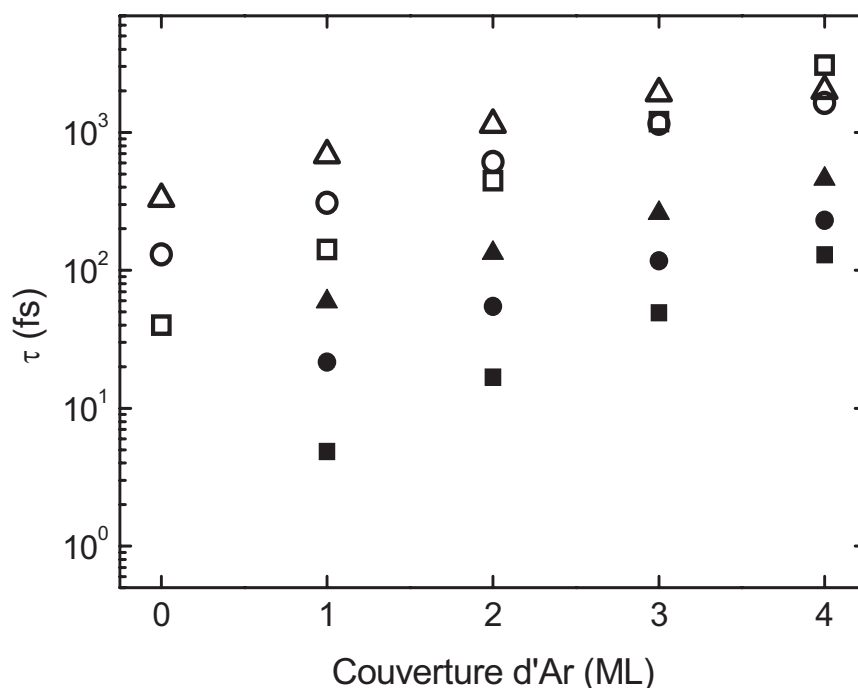
Les énergies des trois premières résonances ( $n = 1, 2, 3$ ) sur le métal à électrons libres recouvert d'Ar sont représentées dans la figure 4.14 en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar. L'énergie de liaison de ces états diminue au fur et à mesure que l'on augmente l'épaisseur de la couche d'Ar. Ce comportement s'explique par le caractère d'isolant de la couche adsorbée qui



**FIG. 4.14:** Energies des états image  $n=1$  (carrés),  $n=2$  (cercles) et  $n=3$  (triangles) sur Ar/Cu "à électrons libres" (symboles pleins), comparés aux états image sur Ar/Cu(100) (symboles creux).

répousse l'électron dans le vide. L'état image est situé plus loin du métal et l'électron dans cet état ressent alors une attraction plus faible de la part du système.

La figure 4.15 présente les durées de vie des résonances ( $n = 1, 2, 3$ ), en échelle logarithmique, en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar. La durée de vie augmente avec l'épaisseur de la couche adsorbée : quand l'épaisseur de la couche d'Ar augmente, la probabilité de transmission à travers la bande interdite de la couche diminue rapidement. Les pentes de variation des durées de vie avec l'épaisseur de la couche d'Ar sont différentes pour les différents  $n$ , correspondant à la dépendance de la probabilité de transmission de l'électron à travers la couche avec l'énergie : quand l'électron approche le fond de la bande de conduction ( $n$  grand), la transmission à travers la couche est renforcée. La durée de vie des résonances augmente avec  $n$ . Ceci est le résultat de deux effets opposés : d'une part, la transmission dépend de l'énergie de l'électron ; plus l'énergie est haute ( $n$  grand), plus la durée de vie diminue ; d'autre part, l'état image s'étale dans le vide de plus en plus pour  $n$  grand et l'électron doit "parcourir" plus d'espace avant d'essayer de s'échapper dans le métal ; les états sont de plus longue durée de vie.



**FIG. 4.15:** Durées de vie des états image  $n=1$  (carrés),  $n=2$  (cercles) et  $n=3$  (triangles) sur Ar/Cu "à électrons libres" (symboles pleins), comparés aux états image sur Ar/Cu(100) (symboles creux).

Les figures 4.14 et 4.15 montrent aussi la comparaison avec les résultats obtenus sur le métal à bande interdite projetée. Les énergies sont presque identiques dans les deux cas. Ceci confirme bien le caractère d'états image de ces niveaux : dans les deux cas, les états sont liés dans le potentiel image attractif avec une condition à l'interface diélectrique vide qui ressemble à une barrière quasi-impénétrable. La situation des deux systèmes est alors très proche, d'où la quasi coïncidence des énergies dans les deux cas. Par contre, les durées de vies dans les deux cas sont assez différentes, et ceci est dû aux mécanismes différents qui engendrent la désexcitation des états. Dans le cas de l'Ar/Cu(100), la désexcitation se fait par transmission à travers le diélectrique, suivie d'une interaction inélastique avec les électrons du métal. Dans le cas de l'Ar/métal à électrons libres, la désexcitation se produit seulement par transmission électronique à travers la couche. Les durées de vie dans ce cas sont beaucoup plus courtes. On peut néanmoins remarquer que la dépendance de la durée de vie avec l'épaisseur de la couche d'Ar est dominée dans les deux cas par la transmission à travers la couche, expliquant ainsi les



similitudes de comportement dans les deux cas.

En conclusion, on "voit" que les résultats ( $E$  et  $\Gamma$ ) ne dépendent que des propriétés de la couche d'Ar et pas du métal à électrons libres. Les seuls paramètres sont donc : l'épaisseur de la couche, la densité dans la couche et les distances d'adsorption des monocouches. Le calcul est donc bien représentatif de ce problème et a un caractère plus général que le seul "Cu à électrons libres". De plus, si on admet que les différents paramètres ne varient pas trop d'un système à un autre, ils devraient avoir un caractère quantitatif général (par exemple, l'énergie ne dépend en fait que de la position de l'interface Ar-vide pour une épaisseur donnée.)

### 4.3 Résonances de puits quantique dans Ar(0-4ML)/Cu(100)

Les caractéristiques des états images sur Ar(1-4ML)/Cu(100) ont prouvé que le fond de la bande de conduction du film adsorbé se trouve au dessus du niveau  $n = 3$ . Nous n'avons pas trouvé, dans ce système, d'états de puits quantique, à énergie négative, attribués dans le cas des couches de gaz rares plus lourds (Xe et Kr) à la quantification du mouvement électronique dans la bande de conduction de la couche adsorbée ((Padowitz et al., 1992), (McNeill et al., 1996)). Dans le cas de l'Ar, l'équivalent de tels états serait des résonances de puits quantique : des états quasi-stationnaires localisés énergétiquement dans la bande interdite du Cu(100) mais situés au dessus du niveau du vide. Ces états correspondent aussi à la quantification du mouvement de l'électron perpendiculaire à la surface, dans la bande de conduction de la couche d'Ar adsorbée, mais ils peuvent se désexciter par l'émission de l'électron dans le vide. Leur largeur dans un traitement monoélectronique est directement reliée à la transmission de l'interface gaz rare - vide. Bien sûr, de telles résonances peuvent aussi se détruire par interaction inélastique avec les électrons du Cu, de manière analogue aux états image. Mais, comme on le montre ci-dessous, le déclin monoélectronique par transmission à travers l'interface Ar-vide est plus rapide que le déclin induit par interactions inélastiques à l'intérieur du Cu. Ces résonances sont les analogues des résonances observées dans les expériences de transmission d'électrons lents à travers des couches ultra-minces de gaz rare adsorbées sur métal. ((Perluzzo et al., 1984), (Perluzzo et al., 1985)). Dans ce dernier cas, il s'agit également de la quantification du mouvement de l'électron dans la bande de conduction à l'intérieur du gaz rare, mais la désexcitation se fait par l'émission

de l'électron des deux côtés : vide et métal.

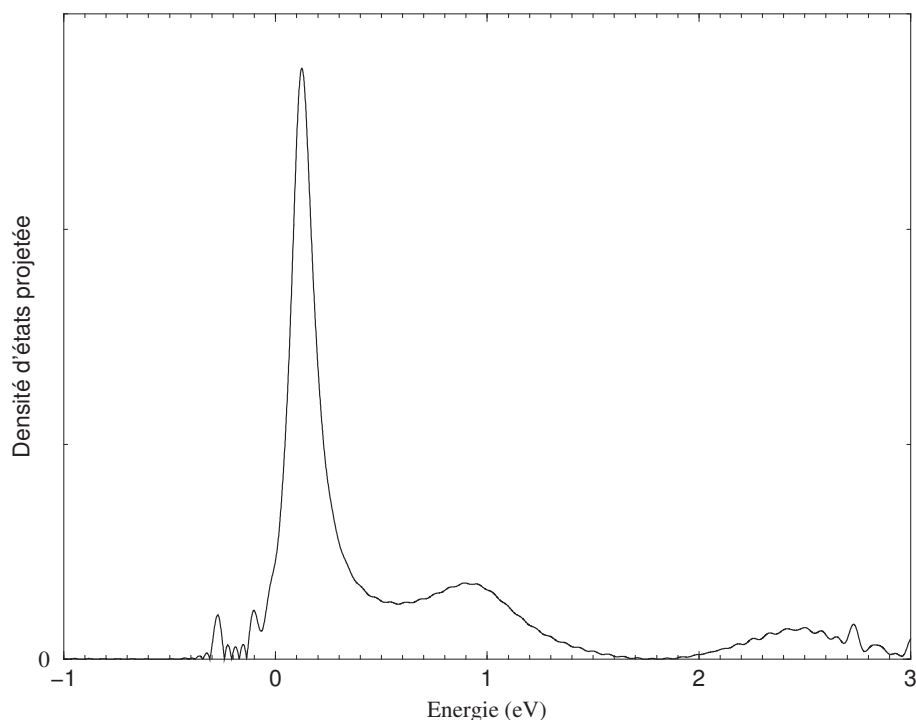
### 4.3.1 Densité d'états projetée

La fonction d'onde initiale pour la propagation de paquets d'ondes est choisie localisée dans la couche d'Ar, la région où on s'attend à trouver les résonances de puits quantique. Pour Ar(4ML) par exemple, la fonction d'onde initiale a la forme :

$$\Phi_0(x, y, z) = \exp\left(-\frac{(z-10)^2}{12^2}\right) (\sin(0.05\pi z) + \sin(0.1\pi z)) \times \exp\left(-\frac{y^2}{8^2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4^2}\right) \quad (4.13)$$

Cette fonction est une superposition de deux termes avec aucun et un seul noeud dans la couche d'Ar suivant l'axe  $z$ , et elle s'étale dans la cellule de calcul dans le plan  $(x, y)$ . Ce choix "imite" les deux premiers états quantifiés dans la couche d'Ar. La fonction d'onde initiale a été propagée sur une grille rectangulaire 3D de dimensions en  $(x, y, z)$  égales à  $(7.52a_0 \times 13a_0 \times 600a_0)$ , avec un nombre de points égal à  $(24 \times 44 \times 2048)$ . Un potentiel absorbant a été introduit aux bords de la grille dans la direction perpendiculaire à la surface sur une distance de  $50a_0$  du côté métal et  $300a_0$  du côté vide. Le temps de propagation a été de  $2500u.a.$

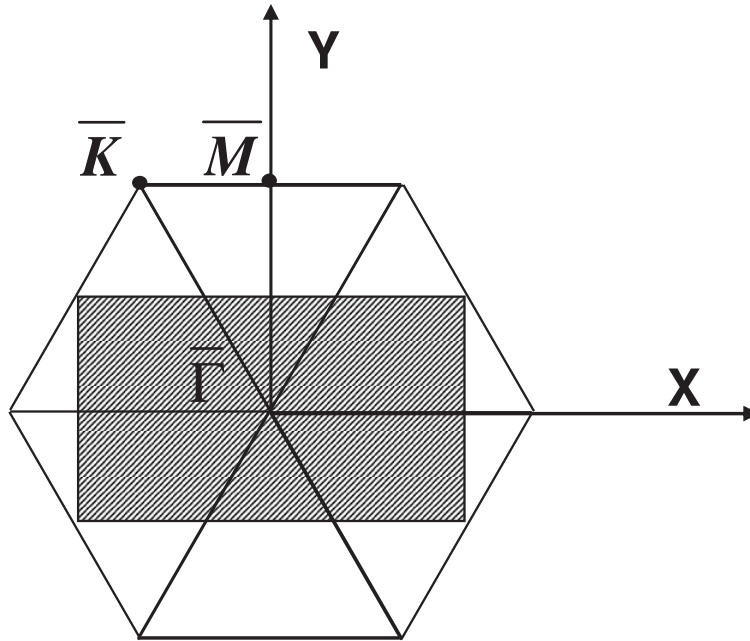
La densité d'états projetée sur l'état initial dans le cas d'Ar(4ML)/Cu(100) au point  $\bar{\Gamma}$  ( $k_{\parallel} = 0$ ) est représentée dans la figure (4.16). Le pic le plus haut est situé autour de  $0.1eV$  et correspond à la première résonance de puits quantique ( $n' = 1$ ) à l'intérieur du film d'Ar(4ML). La deuxième ( $n' = 2$ ) et troisième ( $n' = 3$ ) résonance sont aussi visibles sur cette densité d'états projetée, mais elles sont moins prononcées à cause du recouvrement moins favorable de ces états avec l'état initial et de leur largeur plus grande. Les énergies de ces résonances pointent autour de  $0.9$  et  $2.5eV$ . Les pics plus faibles dans le spectre situés autour de  $-0.3$  et  $-0.1eV$  sont associés aux deux premiers états image du système. Ils ne sont pas bien déterminés sur ce spectre, d'une part à cause du faible recouvrement entre ces états, localisés dans le vide, et l'état initial, localisé dans la couche d'Ar, et d'autre part à cause de la propagation pendant une trop courte durée. Les pics situés à  $3eV$  environ sont des états image correspondant à une valeur finie de  $k_{\parallel}$  qui apparaissent au point  $\bar{\Gamma}$  dans ce calcul. Ceci est dû au fait que la grille de calcul est deux fois plus grande (dans le plan de la surface) que la cellule primitive à 2D.



**FIG. 4.16:** Densité d'états projetée sur l'état initial donné par l'équation 4.13 pour Ar(4ML)/Cu(100). Les pics larges à énergie positive sont associés aux trois premières résonances de puits quantique. Les deux structures étroites à énergie négative représentent les états image résolus avec ce choix de fonction d'onde initiale. La structure située vers 3eV est la répétition du premier état image à cause de la périodicité de la boîte de calcul.

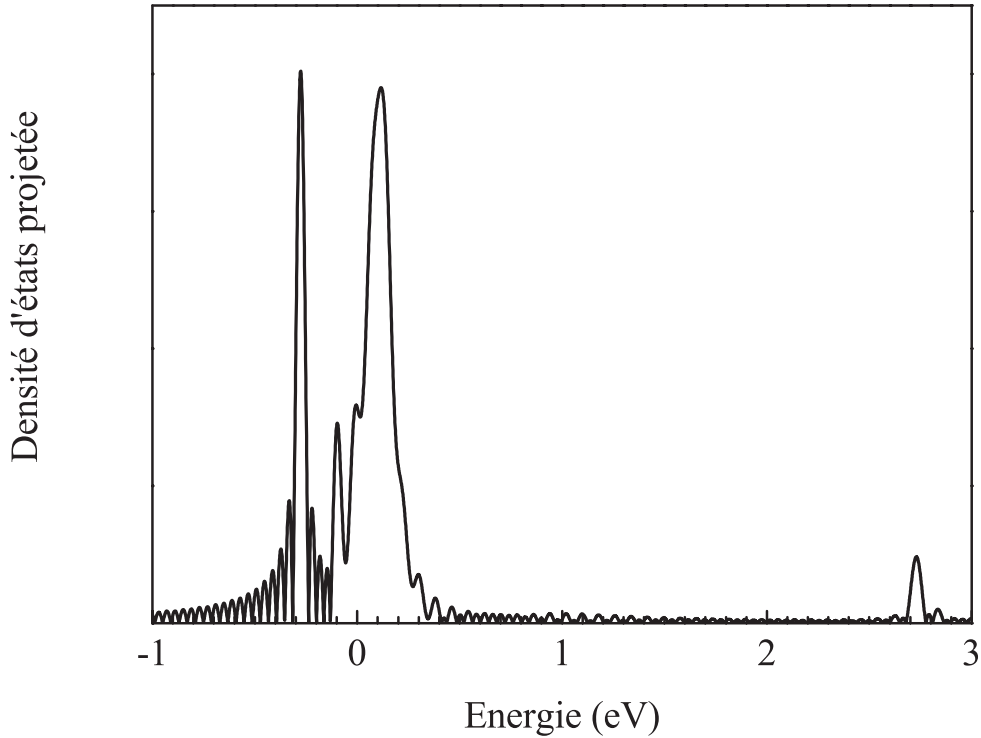
La zone de Brillouin correspondante est par conséquent deux fois plus petite et de ce fait il y a un repliement supplémentaire de la structure de bandes. Les conditions de périodicité aux bords de la grille de calcul ramènent au point  $\bar{\Gamma}$  des points de  $k_{\parallel}$  fini. Ceci est schématisé dans la figure 4.17, où la zone de Brillouin correspondant à la surface d'Ar générée par la cellule primitive et la zone de Brillouin correspondant à la même surface générée par la cellule rectangulaire utilisée pour le calcul sont montrées. Dans la géométrie de calcul, le point  $\bar{M}$  se replie en  $\bar{\Gamma}$ . Les modulations qui apparaissent dans les pics des résonances sont des conséquences de la propagation en temps fini.

Dans le calcul mono-électronique présent, les états images sont des états liés, les structures leur correspondant dans la densité d'états projetée devraient être infiniment étroits. Les largeurs



**FIG. 4.17:** Première zone de Brillouin de la surface d'Ar générée par la cellule primitive (hexagone) et celle générée par la cellule de calcul (rectangle hachuré). Le point  $\bar{M}$  se replie dans le point  $\bar{\Gamma}$ .

finies associées à ces états sont inversement proportionnelles à la durée de propagation. Par opposition, les états quasi-liés provenant de la quantification du mouvement de l'électron le long de l'axe  $z$  dans la couche d'Ar, peuvent se désexciter par émission de l'électron dans le vide. La désexcitation par transfert électronique résonant dans le métal est impossible dans cette gamme d'énergies à cause de la bande interdite projetée du Cu(100). Ces états sont des résonances de diffusion pour un électron arrivant du vide et retournant après réflexion dans le vide. Les largeurs des pics dans la densité d'états projetée représentent les largeurs physiques des résonances, inverses de leur durée de vie, à condition que le temps de propagation soit suffisamment long. Typiquement, le temps de propagation doit être nettement plus long que la durée de vie d'une résonance pour que la largeur dans la densité d'états projetée soit convergée. Les résonances observées dans ce cas sont de courte durée de vie, la plus longue d'entre elles,  $n' = 1$ , ayant une largeur de  $0.15\text{eV}$  ce qui correspond à une durée de vie de  $4.5\text{fs}$ . Les résonances  $n' = 2$  et  $n' = 3$  sont très larges, il est difficile d'extraire leurs caractéristiques (énergie et largeur) avec précision. Dans ce qui suit, on va décrire quantitativement uniquement la première résonance.



**FIG. 4.18:** Densité d'états projetée sur l'état initial donné par 4.14 pour Ar(4ML)/Cu(100). Les deux structures étroites à énergie négative représentent les états image résolus avec ce choix de fonction d'onde initiale. Le pic large à énergie positive est associé à la première résonance. La structure située vers 3eV est la répétition du premier état image à cause de la périodicité de la boîte de calcul. La deuxième résonance n'est pas favorisée par ce choix de fonction d'onde initiale et n'apparaît pas sur cette figure

Une belle illustration de la sensibilité de la densité d'états projetée sur le choix de la fonction d'onde initiale est montrée dans la figure 4.18 qui représente la densité d'états projetée du même système, au point  $\bar{\Gamma}$  et obtenue par propagation pendant  $T_{max} = 2500a_0$ . La fonction d'onde initiale est dans ce cas :

$$\Phi_0(x, y, z) = \exp\left(-\frac{(z-10)^2}{12^2}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{8^2}\right) \exp\left(-\frac{x^2}{4^2}\right) \quad (4.14)$$

Le choix de cette fonction d'onde initiale défavorise la symétrie des résonances  $n' = 2$  et  $n' = 3$  qui ne sont pas visibles dans la densité d'états projetée. Le recouvrement avec le premier

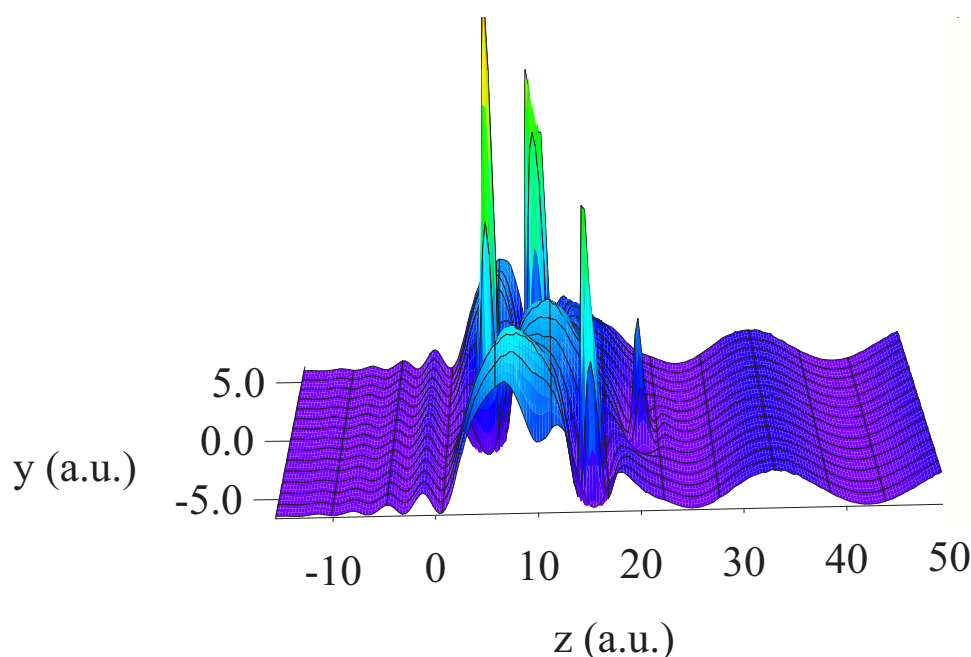
état image est plus important qu'auparavant.

Les résonances de puits quantique sont de plus en plus larges au fur et à mesure que l'on diminue l'épaisseur de la couche d'Ar. Pour Ar(1ML)/Cu(100) on n'arrive pas à distinguer de structures résonantes bien marquées dans la densité d'états projetée.

### 4.3.2 Fonctions d'onde des résonances

Connaissant l'énergie de la résonance on peut extraire la fonction d'onde de diffusion correspondant à cette énergie. Le module au carré de la fonction d'onde (fonction d'onde réelle avec comportement asymptotique  $z \rightarrow \infty$  d'onde stationnaire) de la première résonance ( $n' = 1$ ) pour Ar(4ML)/Cu(100) au point  $\bar{\Gamma}$  est représenté dans la figure 4.19. J'ai utilisé la même convention de représentation que dans le cas du potentiel et des fonctions d'onde image : l'axe  $z$  est perpendiculaire à la surface, l'axe  $y$  est l'un des axes parallèles à la surface, l'espace  $3D$  est coupé par un plan ( $x = const.$ ).

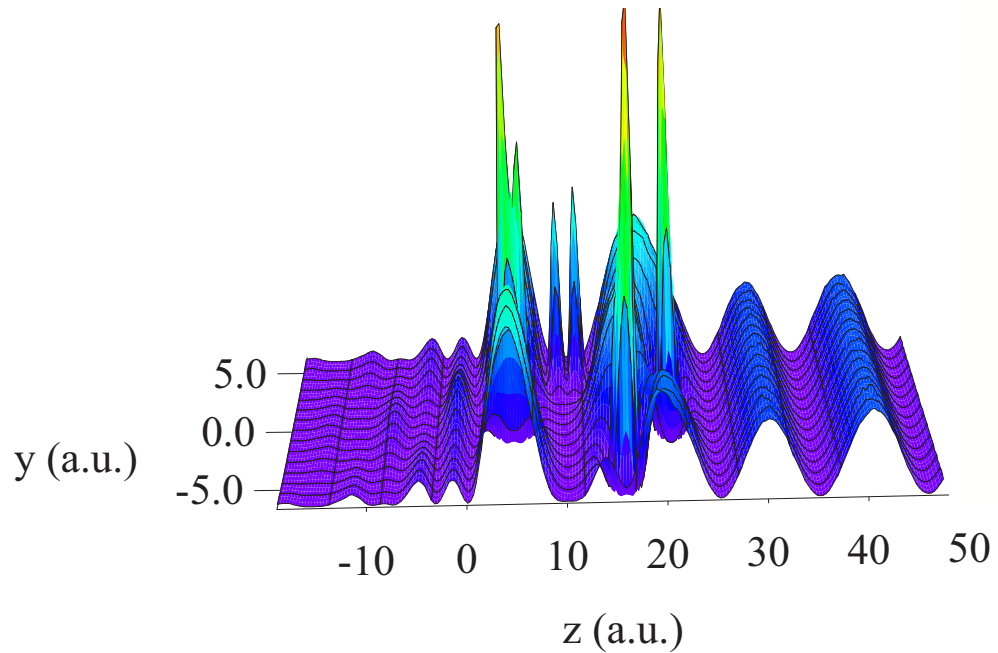
La densité électronique de cette résonance est très différente des densités électroniques des états image. Dans le cas de la résonance, elle présente une localisation importante dans la couche d'Ar, un comportement d'onde évanescente dans le métal et d'onde stationnaire dans le vide. C'est le comportement attendu d'une résonance de diffusion qui correspond au piégeage temporaire dans la couche d'Ar d'un électron qui arrive du vide. Ce piégeage est dû à la réflectivité à l'interface vide - Ar. Du point de vue qualitatif, la forme de la fonction d'onde à l'énergie de la résonance correspond au niveau le plus bas de quantification dans la couche d'Ar : une bosse étendue en fonction de  $z$ , qui s'annule sur les bords de la couche. Si la couche d'Ar était une zone équipotentielle entre 0 et  $L$ , cette fonction d'onde se réduirait à une fonction  $\sin(\pi z/L)$ . La fonction d'onde résonante est très corruguée dans la couche d'Ar. Les structures très marquées dans cette région sont localisées sur les atomes d'Ar et correspondent aux contraintes d'orthogonalité de cette fonction d'onde sur les états de coeur du potentiel modèle électron - Ar. Dans le vide, la fonction d'onde n'est pas corruguée, pour la même raison que la fonction d'onde des états image : la corrugation de la fonction d'onde à  $k_{\parallel} = 0$  correspondrait à la présence dans le faisceau réfléchi de termes de  $k_{\parallel} \neq 0$ . Un électron incident sur la couche d'Ar avec  $k_{\parallel} = 0$  ne peut changer son impulsion parallèle à la surface qu'avec l'un des vecteurs du réseau réciproque, tout en conservant son énergie totale. Le gain d'énergie cinétique parallèle à la surface



**FIG. 4.19:** Module au carré de la fonction d'onde à l'énergie de la première résonance  $n' = 1$  pour Ar(4ML)/Cu(100).

suite à un tel échange se traduit par une perte d'énergie cinétique perpendiculaire à la surface. Dans ce cas où les vecteurs du réseau réciproque sont grands, l'électron se retrouve avec une énergie cinétique perpendiculaire à la surface négative, ce qui correspond à des voies fermées.

La largeur de la résonance correspond à la désexcitation de la résonance par émission électronique dans le vide et est reliée à la transmission à l'interface vide-Ar. Cette transmission est en corrélation avec le rapport entre l'amplitude de la probabilité de présence de l'électron dans la couche d'Ar et dans le vide. On voit sur la figure 4.19 que ce rapport n'est pas très grand, ce qui confirme la grande largeur trouvée avec la densité d'états projetée. Dans le métal, la résonance peut se désexciter via des collisions inélastiques avec les électrons du métal, comme dans le cas des états images. Une estimation de la largeur de cette désexcitation est donnée par la largeur inélastique bi-électronique dans le métal, à l'énergie de la résonance, multipliée par la pénétration de la fonction d'onde résonante dans le métal. Compte tenu de la valeur de la durée de vie d'un électron excité dans le Cu à des énergies comparables à celles de ces résonances

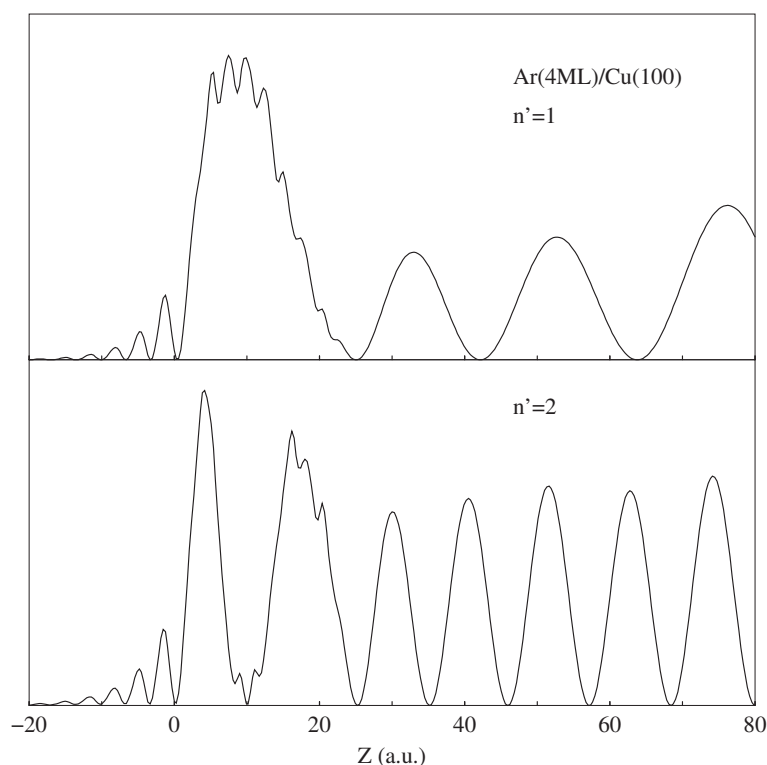


**FIG. 4.20:** *Module au carré de la fonction d'onde à l'énergie de la deuxième résonance ( $n' = 2$ ) pour Ar(4ML)/Cu(100).*

(Echenique et al., 2000) et du faible recouvrement de la résonance avec les états du métal, on s'attend à ce que le taux de déclin des résonances via des collisions inélastiques soit beaucoup plus petit que le taux de déclin monoélectronique obtenu par le calcul de paquets d'onde (figure 4.22). On ne considère donc pas les effets multiélectroniques pour ces résonances.

La figure 4.20 présente le module au carré de la fonction d'onde de la deuxième résonance ( $n' = 2$ ). De la même façon que pour la première résonance, la fonction d'onde correspond à l'électron localisé principalement dans la couche d'Ar; elle présente un caractère d'onde stationnaire dans le vide et d'onde évanescente dans le métal. La forme de cette résonance dans la couche d'Ar est caractéristique du deuxième niveau de quantification dans la couche d'Ar du mouvement électronique perpendiculaire à la surface : elle présente deux bosses étendues dans la couche le long de l'axe  $z$ . La transmission à l'interface Ar-vide est visiblement plus grande que pour la première résonance, en accord avec la valeur plus élevée de la largeur.



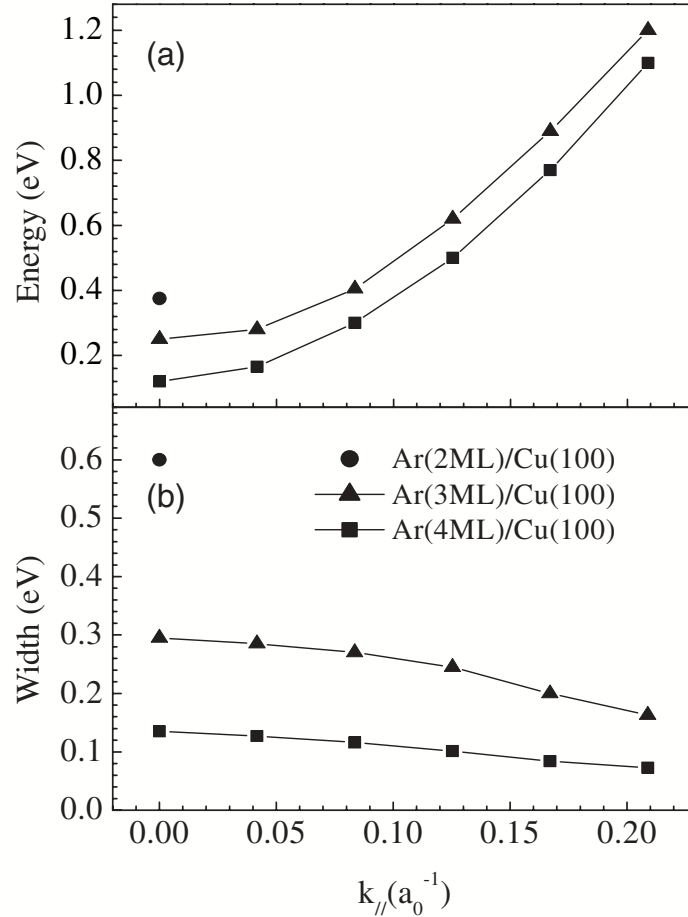


**FIG. 4.21:** Module au carré des fonctions d'onde aux énergies des deux premières résonances ( $n' = 1$  et  $n' = 2$ ) moyennées dans le plan parallèle à la surface et fonction de la coordonnée normale à la surface  $Z$  pour Ar(4ML)/Cu(100).

La figure 4.21 représente en fonction de  $z$  la moyenne dans le plan de la surface ( $x, y$ ) des modules carrés des fonctions d'onde résonantes  $n' = 1$  et  $n' = 2$ . La forme des résonances moyennées ressemble à ce qu'on attend avec une description continue de la couche d'Ar avec un fond de la bande de conduction plat : un sinus carré en fonction de  $z$  s'annulant aux deux extrémités de la couche, correspondant à la quantification dans la couche. Les faibles modulations dans les résonances moyennées sont situées autour des positions des couches. Dans le cas de la première résonance le maximum de la densité de probabilité moyennée n'est pas exactement au centre de la couche d'Ar, mais il est déplacé vers le métal, à cause de l'interaction de l'électron avec la charge image. Dans le cas de la deuxième résonance aussi la densité de probabilité moyennée n'est pas symétrique par rapport au milieu de la couche. Les deux maxima de la densité électronique dans la couche d'Ar sont légèrement déplacés vers le métal. On remarque de nouveau que le rapport entre les amplitudes de la fonction d'onde dans la couche et à l'extérieur est assez proche de 1, ce qui signifie une transmission importante à travers la couche.

### 4.3.3 Dispersion des énergies et largeurs de la résonance $n'=1$

La figure 4.22 *a* et *b* présente les énergies et les largeurs de la première résonance de puits



**FIG. 4.22:** Energies (a) et largeurs (b) de la première résonance ( $n'=1$ ) en fonction du vecteur d'onde correspondant au mouvement parallèle à la surface ( $k_{||}$ ) le long d'une direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface d'Ar pour Ar(3ML)/Cu(100) (triangles) et Ar(4ML)/Cu(100) (carrés). Un point à  $k_{||} = 0$  pour Ar(2ML)/Cu(100) (cercle) est également représenté sur la figure.

quantique ( $n'=1$ ) en fonction de l'impulsion de l'électron parallèle à la surface ( $k_{||}$  le long de l'axe  $y$ ). Les résultats correspondent aux résonances pas trop larges qui permettent l'extraction de l'énergie et de la largeur. On s'est limité à la première résonance dans le cas de 3ML et 4ML

## Chapitre 4: Etats image et résonances Ar/Cu

d'Ar. Un point à  $k_{\parallel} = 0$  pour Ar(2ML) est représenté sur la figure.

L'énergie présente une dispersion presque parabolique avec  $k_{\parallel}$ . De cette relation de dispersion on a extrait la masse effective de la résonance pour le mouvement électronique parallèle à la surface, égale à  $0.6m_e$ , la même pour les deux épaisseurs (3 et 4 ML d'Ar). Les largeurs des résonances donnent une indication sur la précision à laquelle peut être déterminée la position énergétique des résonances. Les résonances dans ce cas ne sont pas étroites et en conséquence la masse effective ne peut pas être calculée avec précision comme dans le cas des dispersions d'états liés. La valeur trouvée est proche de la valeur obtenue dans l'Ar solide ( $0.47m_e$ ). Ceci s'explique par le fait que l'électron dans l'état résonant est localisé principalement dans la couche d'Ar.

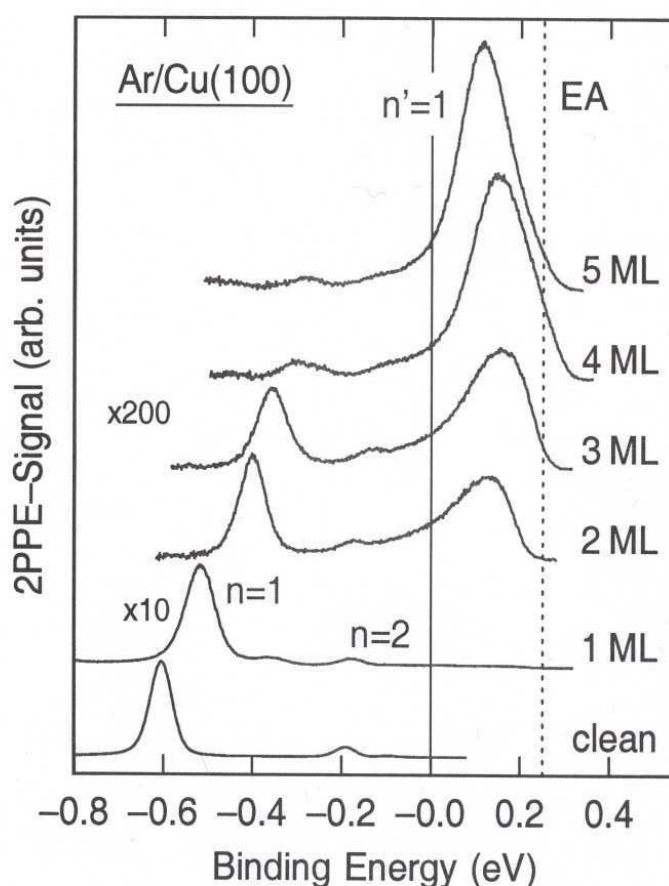


FIG. 4.23:

L'énergie de résonance à  $k_{\parallel} = 0$  représente le fond de la bande de conduction à 2D correspondant au mouvement de l'électron parallèle à la surface. Cette énergie représente aussi le premier niveau quantifié dans la bande de conduction de la couche d'Ar adsorbée sur métal. Le fond de la bande de conduction de la couche d'Ar isolée du métal,  $E_0$ , est *a priori* différent de celui de l'Ar solide. Il y a deux effets responsables du déplacement du fond de bande : le confinement qui remonte l'énergie et peut être estimé à  $k_{\perp}^2/2m^*$  et l'effet du potentiel d'image électrique qui descend l'énergie.

La largeur de la résonance décroît quand on augmente  $k_{\parallel}$ . Cet effet est attribué à la modification de réflectivité à l'interface vide - diélectrique due à la discontinuité de la masse effective à cette interface. Un électron qui se déplace avec un  $k_{\parallel}$  fini a dans le vide une énergie cinétique parallèle à la surface égale à  $k_{\parallel}^2/2$ . Passée l'interface vide - Ar, son énergie cinétique "saute" à  $k_{\parallel}^2/2m^*$ . Pour compenser cette différence d'énergie parallèle, l'électron perd une partie de l'énergie cinétique perpendiculaire à la surface au passage dans la couche. La réflectivité à l'interface vide - Ar est ainsi augmentée, d'autant plus que  $k_{\parallel}$  est grand. Comme les largeurs des résonances de puits quantique sont dominées par la transmission à l'interface vide- diélectrique, cet effet est responsable du rétrécissement des résonances avec l'augmentation de  $k_{\parallel}$ .

Des expériences très récentes de photoémission à deux photons résolue en temps (TR-2PPE) (Höfer, 2003) ont mis en évidence l'existence des états d'interface dans le cas des couches épaisses d'Ar (des dizaines de monocouches) adsorbées sur Cu(100). Ces états sont localisés à l'interface métal -Ar et correspondent d'un point de vue qualitatif à des états images localisés entièrement dans la couche d'Ar. Pour des couches très épaisses de diélectrique, le potentiel senti par un électron devant le métal, dans le diélectrique, est de type image, moins attractif qu'un potentiel équivalent pour un électron situé devant un métal dans le vide, et tend à grande distance du métal vers le fond de la bande de conduction du diélectrique. Les états d'interface correspondent à la quantification du mouvement de l'électron dans ce potentiel et l'énergie de ces états est, par conséquent, inférieure au fond de la bande de conduction. A mesure que l'épaisseur de la couche de diélectrique diminue, ces états deviennent des résonances de puits quantique, telles que les résonances étudiées dans cette thèse. Le signal obtenu dans ces expériences de type pompe-probe est montré sur la figure 4.23 pour des épaisseurs d'Ar comprises entre 0 et 5 monocouches (ML). Dans ces expériences la fréquence du laser de pompe est ajustée afin de peupler des états situés en dessous du fond de la bande de conduction de l'Ar solide, c'est à dire 0.25 eV. Dans le cas de 4ML d'Ar, le signal présente un pic large à environ 0.15eV,

en très bon accord avec notre résultat théorique qui donne  $E = 0.1eV$  et  $\Gamma = 0.14eV$  pour cet état. Le pic associé à la résonance se déplace vers les hautes énergies au passage de 5 à 4 ML, tendance observée également dans nos résultats avec la diminution de l'épaisseur d'Ar (de 4 à 3 ML et de 3 à 2ML). En ce qui concerne l'interprétation du signal pour 2 et 3 ML d'Ar sur la figure 4.23, on doit rester prudent puisque la densité d'états n'est pas sondée sur toute la gamme d'énergie associée à la résonance. Pour 4ML d'Ar, la masse effective de la résonance mesurée, correspondant au mouvement de l'électron parallèle à la surface, est de  $0.6m_e$  (Höfer, 2003), en parfait accord avec les prévisions théoriques.

### 4.4 Conclusions

Nous avons étudié trois types d'états différents dans le système Ar(0 – 4ML)/métal : des états images, des résonances images et des résonances de puit quantique.

Les états image sur Cu(100) sont très perturbés par la présence du film diélectrique adsorbé. Ces états sont localisés dans le vide, dans la région où l'électron explore essentiellement l'attraction de la part de la charge de polarisation qu'il induit dans le système. La couche d'Ar agit comme un espaceur, découplant les états image du substrat métallique. Ceci se traduit par une diminution de l'énergie de liaison et une augmentation de la durée de vie. Ces résultats sont en très bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux obtenus par TR-2PPE par Berthold et al. ((Marinica et al., 2002), (Berthold et al., 2004)). Ceci nous a permis de valider l'approche microscopique du diélectrique développé dans le chapitre 2.

Les résonances image, inexistantes sur un métal à électrons libres propre, existent sur le métal recouvert de quelques couches (1-4ML) d'Ar. Les énergies de ces états sont presque identiques aux énergies des états image sur Ar/ Cu(100), ce qui signifie que ces états sont localisés dans la même région de l'espace, c'est à dire devant la surface, dans le vide. Les durées de vie, dues dans ce cas au déclin monoélectronique dans le métal par transmission à travers la couche, sont plus courtes que celles des états image, où le déclin est la conséquence de la transmission à travers la couche suivie par des processus biélectroniques dans le métal. Nous avons trouvé que les durées de vie des résonances image augmente avec l'épaisseur de la couche et avec le nombre de l'état, allant de 5fs à environ 500fs. La durée de vie de ces états devraient être accessible dans les expériences *TR – 2PPE*.

Les résultats obtenus sur ces deux premiers types d'états ont montré que le film d'Ar ultra-mince présente, même dans le cas d'une seule monocouche, un caractère d'isolant : les électrons d'énergie légèrement inférieure au niveau du vide ont une transmission très faible à travers le film.

Nous avons prouvé l'existence d'états excités localisés dans la couche d'Ar adsorbée sur Cu(100). Ces états sont des résonances de puits quantique associées à la quantification du mouvement électronique dans la couche d'Ar de taille finie. A chacune de ces résonances un continuum d'états  $2D$  qui correspond au mouvement de l'électron parallèle à la surface est associé. Dans ce sens, la résonance de plus basse énergie représente le fond de la bande de conduction du film d'Ar, perturbé par la présence du métal.

La description tridimensionnelle du diélectrique nous a donné le moyen d'étudier la masse effective de ces états pour le mouvement de l'électron parallèle à la surface, près du point  $\bar{\Gamma}$ . Pour les états image, cette masse effective a des valeurs proches de la masse de l'électron libre, cohérent avec la localisation de ces états dans le vide. Dans le cas des résonances de puits quantique, on a trouvé une masse effective qui s'approche de la masse effective de l'électron dans la bande de conduction de l'Ar solide. Cette valeur a pu être confirmée expérimentalement (Höfer, 2003).



# Bibliographie

- W. Berthold, U. Höfer, P. Feulner, et D. Menzel. *Influence of Xe adlayer morphology and electronic structure on image-potential state lifetimes of Ru(0001)*. Chem. Phys., **251**, 123, 2000.
- W. Berthold, F. Rebrost, P. Feulner, et U. Höfer. *Influence of Ar, Kr and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Appl. Phys. A, **78**, 131, 2004.
- G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, et A. R. Williams. *Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission : Image and Field States*. Phys. Rev. Lett., **55**, 991, 1985.
- A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, et A. K. Kazansky. *Scattering by alkali adsorbates as a decay mechanism for image potential states on Cu surfaces*. Surf. Sci., **505**, 260, 2002.
- A. G. Borisov, J. P. Gauyacq, et A. K. Kazansky. *Effect of various adsorbates in dephasing and population decay of the Cu(100) image potential states*. Surf. Sci., **540**, 407, 2003a.
- A. G. Borisov, A. K. Kazansky, et J. P. Gauyacq. *Dephasing and population decay of the Cu(100) and (111) image potential states induced by scattering on low coverage alkali adsorbates*. Surf. Sci., **526**, 72, 2003b.
- E. V. Chulkov, I. Sarria, V. M. Silkin, J. M. Pitarke, et P. M. Echenique. *Lifetimes of Image-Potential States on Copper Surfaces*. Phys. Rev. Lett., **80**, 4947, 1998.
- E. V. Chulkov, V. M. Silkin, et P. M. Echenique. *Image potential states on lithium, copper and silver surfaces*. Surf. Sci., **391**, L1217, 1997.
- E. V. Chulkov, V. M. Silkin, et P. M. Echenique. *Image potential states on metal surfaces : binding energies and wave functions*. Surf. Sci., **437**, 30, 1999.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- M. W. Cole et M. H. Cohen. *Image-potential induced surface bands in insulators*. Phys. Rev. Lett., **23**, 1238, 1969.
- P. L. de Andres, P. M. Echenique, et F. Flores. *Lifetime in a two-dimensional image-potential-induced electron band*. Phys. Rev. B, **35**, 4529, 1987.
- P. L. de Andres, P. M. Echenique, et F. Flores. *Calculation of lifetimes for intermediate Rydberg states*. Phys. Rev. B, **39**, 10356, 1989.
- M. C. Desjonquères et D. Spanjaard. *Concepts in Surface Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- V. Dose, W. Altmann, A. Goldmann, U. Kolac, et J. Rogozik. *Image-potential states observed by inverse photoemission*. Phys. Rev. Lett., **52**, 1919, 1984.
- P. M. Echenique, F. Flores, et F. Sols. *Lifetime of image surface states*. Phys. Rev. Lett., **55**, 2348, 1985.
- P. M. Echenique et J. B. Pendry. *The existence and detection of Rydberg states at surfaces*. J. Phys. C., **11**, 2065, 1978.
- P. M. Echenique, J. M. Pitarke, E. V. Chulkov, et A. Rubio. *Theory of inelastic lifetimes of low-energy electrons in metals*. Chem. Phys., **251**, 1, 2000.
- Th. Fauster, C. Reuss, I. L. Shumay, et M. Weinelt. *Femtosecond two-photon photoemission studies of image-potential states*. Chem. Phys., **251**, 111, 2000.
- Th. Fauster et W. Steinmann. *Photonic Probes of Surfaces, Electromagnetic Waves : Recent Developments in Research Vol. 2*. P. Halevi, North-Holland, Amsterdam, 1995.
- K. Giesen, F. Hage, F. J. Himpsel, H. J. Riess, et W. Steinmann. *Two-photon photoemission via image-potential states*. Phys. Rev. Lett., **55**, 300, 1985.
- M. Graß, J. Braun, G. Borstel, R. Schneider, H. Dürr, Th. Fauster, et V. Dose. *Unoccupied electronic states and surface barriers at Cu surfaces*. J. Phys. : Condens. Matter, **5**, 599, 1993.
- R. Haight. *Electron dynamics at surfaces*. Surf. Sci. Rep., **8**, 275, 1995.

- D. Heskett, K. H. Frank, E.-E. Koch, et H. J. Freund. *Unoccupied electron band structure of Na overlayers on Al(111)*. Phys. Rev. B., **36**, 1276, 1987.
- U. Höfer. *communication personnelle*. 2003.
- U. Höfer, I. L. Shumay, Ch. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, et Th. Fauster. *Time-resolved coherent photoelectron spectroscopy of quantized electronic states on metal surfaces*. Science, **277**, 1480, 1997.
- A. Hotzel, G. Hoos, K. Ishioka, M. Wolf, et G. Ertl. *Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model*. Appl. Phys. B, **68**, 615, 1999.
- S. L. Hulbert, P. D. Johnson, N. G. Stoffel, W. A. Royer, et N. V. Smith. *Crystal-induced and image-potential-induced empty surface states on Cu(111) and Cu(001)*. Phys. Rev. B, **31**, 6815, 1985.
- P. J. Jennings, R. O. Jones, et M. Weinert. *Surface barrier for electrons in metals*. Phys. Rev. B, **37**, 6113, 1988.
- S. D. Kevan. *Evidence for a new broadening mechanism in angle-resolved photoemission from Cu(111)*. Phys. Rev. Lett., **50**, 526, 1983.
- T. Klamroth, P. Saalfrank, et U. Höfer. *Open-system density-matrix approach to image-potential dynamics of electrons at Cu(100) : Energy- and time-resolved two-photon photoemission spectra*. Phys. Rev. B, **64**, 035420, 2001.
- S. Å. Lindgren et L. Waldén. *Resonant bound states for simple metal surfaces*. Phys. Rev. B., **40**, 11546, 1989.
- D. C. Marinica, C. Ramseyer, A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, W. Berthold, P. Feulner, et U. Höfer. *Effect of an Atomically Thin Dielectric Layer on the Surface Electron Dynamics : Image-Potential States in the Ar/Cu(100) System*. Phys. Rev. Lett., **89**, 046802, 2002.
- J. D. McNeill, Jr R. L. Lingle, N.-H. Ge, C. M. Wong, R. E. Jordan, et C. B. Harris. *Dynamics and spatial distribution of electrons in quantum wells at interfaces determined by femtosecond photoemission spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., **79**, 4645, 1997.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- J. D. McNeill, Jr R. L. Lingle, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, et C. B. Harris. *Interfacial quantum well states of Xe and Kr adsorbed on Ag(111)*. J. Chem. Phys., **105**, 3883, 1996.
- E. G. McRae. *Surface states resonances in low-energy electron diffraction*. Surf. Sci., **25**, 491, 1971.
- E. G. McRae. *Electronic surface resonances of crystals*. Rev. Mod. Phys., **51**, 541, 1979.
- W. R. Merry, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, et C. B. Harris. *Electrons at metal-insulator interfaces I. The effect of Xe monolayers on the image potential states of Ag(111)*. Surf. Sci., **295**, 393, 1993.
- D. F. Padowitz, W. R. Merry, R. E. Jordan, et C. B. Harris. *Two-photon photoemission as a probe of electron interactions with atomically thin dielectric films on metal surfaces*. Phys. Rev. Lett., **69**, 3583, 1992.
- S. Papadia, M. Persson, et L.-A. Salmi. *Image-potential-induced resonances at free-electron like metal surfaces*. Phys. Rev. B., **41**, 10237, 1990.
- G. Perluzzo, G. Bader, L. G. Caron, et L. Sanche. *Direct determination of Electron Band Energies by Transmission Interference in Thin Films*. Phys. Rev. Lett., **55**, 545, 1985.
- G. Perluzzo, L. Sanche, C. Gaubert, et R. Baudoing. *Thickness-dependent interference structure in the 0-15 eV electron transmission spectra of rare-gas films*. Phys. Rev. B, **30**, 4292, 1984.
- Jr. R. L. Lingle, N. H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill, et C. B. Harris. *Femtosecond studies of electron tunneling at metal- dielectric interfaces*. Chem. Phys., **205**, 191, 1996.
- C. Reuss, I. L. Shumay, U. Thomann, M. Kutschera, M. Weinelt, Th. Fauster, et U. Höfer. *Control of the dephasing of image-potential states by CO adsorption on Cu(100)*. Phys. Rev. Lett., **82**, 153, 1999.
- J. Rundgren et G. Malmstrom. *Surface-resonance fine structure in low-energy electron diffraction*. Phys. Rev. Lett., **38**, 836, 1977.
- R. W. Schoenlein, J. G. Fujimoto, G. L. Eesley, et T. W. Capehart. *Femtosecond relaxation dynamics of image-potential states*. Phys. Rev. B, **43**, 4688, 1991.

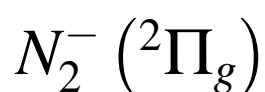
- S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster, et W. Steinmann. *Lifetime of image-potential states on metal surfaces*. Phys. Rev. B, **46**, 13539, 1992.
- N. V. Smith. *Inverse photoemission*. Rep. Prog. Phys., **51**, 1227, 1988.
- W. Steinmann. *Spectroscopy of image-potential states by two-photon photoemission*. Appl. Phys. A, **49**, 365, 1989.
- D. Strauß et F. J. Himpsel. *Identification of image-potential surface states on metals*. Phys. Rev. Lett., **52**, 1922, 1984.
- M. E. Uranga, A. Rivacoba, et P. M. Echenique. *Image states : idea and theoretical development*. Prog. Surf. Sci., **42**, 67, 1993.
- W. Wallauer, R. Fischer, et Th. Fauster. *Influence of adsorbates on the image states of Pd(111)*. Surf. Sci., **364**, 297, 1996.
- X. Y. Wang, R. Paiella, et R. M. Osgood Jr. *Two-dimensional electron-scattering processes on Na-dosed Cu(111) : a two-photon photoemission study*. Phys. Rev. B, **51**, 17035, 1995.
- M. Weinelt. *Decay and dephasing of image-potential states studied by time-resolved two-photon photoemission*. Surf. Sci., **482-485**, 519, 2001.
- M. Weinelt. *Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces*. J. Phys. : Condens. Matter, **14**, R1099, 2002.
- S. Yang, R. A. Bartynski, G.-P. Kochanski, S. Papadia, T. Fondén, et M. Persson. *Surface Barrier Resonances on a Simple Metal*. Phys. Rev. Lett., **70**, 849, 1993.

## **BIBLIOGRAPHIE**

---

# Chapitre 5

## Molécules adsorbées sur une surface métallique recouverte d'une monocouche de gaz rare : Effet de site d'adsorption sur les caractéristiques de la résonance



### 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les effets d'une monocouche d'Ar adsorbée sur un substrat métallique sur le système sonde choisi, la résonance  $N_2^- \left( {}^2\Pi_g \right)$ , traitée dans une approche statique. Plusieurs aspects seront abordés liés au site d'adsorption et à l'environnement local de la molécule dans le but d'établir le lien entre la structure électronique du substrat, la géométrie d'adsorption de la molécule, et les propriétés statiques de la résonance (énergie et durée de vie).

L'approche utilisée pour la description de la monocouche d'Ar est microscopique, tel que décrit dans le chapitre 2. C'est une approche adaptée au cas de couches d'épaisseur atomique (de une à quelques couches d'Ar) où il est raisonnable de penser qu'une approche en terme de

milieu continu ne serait pas réaliste. Il s'agira tout d'abord de déterminer les caractéristiques géométriques de l'adsorption de  $N_2/Ar$  : site d'adsorption, hauteur d'adsorption, orientation de l'axe moléculaire. Nous verrons que la molécule s'oriente préférentiellement à plat sur la surface. Dans un deuxième temps, la diffusion résonnante d'un électron via la résonance sera étudiée dans le but de comprendre comment la présence d'une couche isolante modifie la résonance. Nous chercherons à mettre en évidence les effets de site d'adsorption et de paramètres d'adsorption, tel que la hauteur d'adsorption et l'orientation de la molécule. Nous verrons que près de la surface, les propriétés de l'état résonnant dépendent très fortement des caractéristiques locales du site d'adsorption ; ainsi une simple rotation de  $90^\circ$  de la molécule dans certains sites conduit à des grandeurs notablement différentes pour la durée de vie. Les résultats obtenus dans le cadre de l'approche microscopique pour deux sites d'adsorption et en faisant varier la distance molécule - surface sont ensuite comparés aux résultats obtenus pour le même système avec un modèle de milieu continu. Une discussion de l'impact des caractéristiques statiques de la résonance sur la dynamique d'excitation vibrationnelle de la molécule de  $N_2$ , mesurable expérimentalement via les sections efficaces inélastiques, est proposée en fin de chapitre.

## 5.2 Généralités sur les résonances moléculaires des molécules physisorbées

Le transfert d'énergie entre un électron lent et les noyaux d'une molécule devient très efficace si ce processus passe par la formation d'un intermédiaire, un ion négatif moléculaire transitoire (résonance). Ce rôle des résonances dans les processus d'impact électronique à basse énergie sur des molécules en phase gazeuse est connu depuis les années 1970 (Schulz, 1973). En ce qui concerne les molécules adsorbées (voir les revues (Palmer and Rous, 1992), (Sanche, 1990)), l'étude des ions négatifs formés par capture électronique présente un intérêt considérable lié à la dynamique des processus qui ont lieu en surface. Par exemple, pour comprendre et contrôler les réactions induites sur des adsorbats moléculaires par des électrons et assistées par la surface, il est capital de comprendre comment les états électroniques transitoires sont couplées à des voies inélastiques telles que l'excitation vibrationnelle ou l'attachement dissociatif.

L'efficacité du transfert d'énergie entre un électron et les degrés de liberté internes d'une molécule dépend fortement, comme discuté dans le chapitre 1, de la durée de vie de l'ion négatif.

## Section 5.2: Généralités sur les résonances moléculaires des molécules physisorbées

tif transitoire, influencée à son tour par l'environnement de la molécule. La durée de vie de la résonance n'est pas une grandeur physique mesurable directement, mais elle est reliée indirectement aux sections efficaces d'excitation qui sont mesurables.

Les résonances des molécules physisorbées constituent une bonne sonde du milieu environnant. Suite à la physisorption d'une molécule sur un substrat, les structures électroniques à la fois du substrat et de la molécule restent pratiquement inchangées. L'avantage de ce fait est que l'on retrouve en phase condensée les mêmes résonances qu'en phase gazeuse, bien connues et caractérisées dans ce dernier cas. Les caractéristiques de la résonance sont modifiées lors de l'adsorption. Dans le cas d'une résonance de forme (l'électron incident est piégé temporairement dans une orbitale moléculaire non-occupée de la molécule dans son état fondamental), telle que celle étudiée dans cette thèse, ces modifications sont dues à plusieurs raisons :

-La surface oriente la molécule et par conséquent les caractéristiques de l'émission et de la capture d'électrons ne sont pas données par des moyennes sur toutes les orientations de la molécule comme dans le cas des molécules isolées .

-L'interaction entre l'électron et la surface modifie le potentiel autour de la molécule et donc la barrière qui piège l'électron dans l'orbitale résonnante. En conséquence, l'énergie de la résonance est déplacée et la largeur du niveau modifiée.

-La surface brise la symétrie de la molécule et introduit des couplages entre l'orbitale résonnante et d'autres ondes partielles, couplages inexistant dans le cas des molécules isolées. La durée de vie et l'énergie de la résonance peuvent ainsi être modifiées.

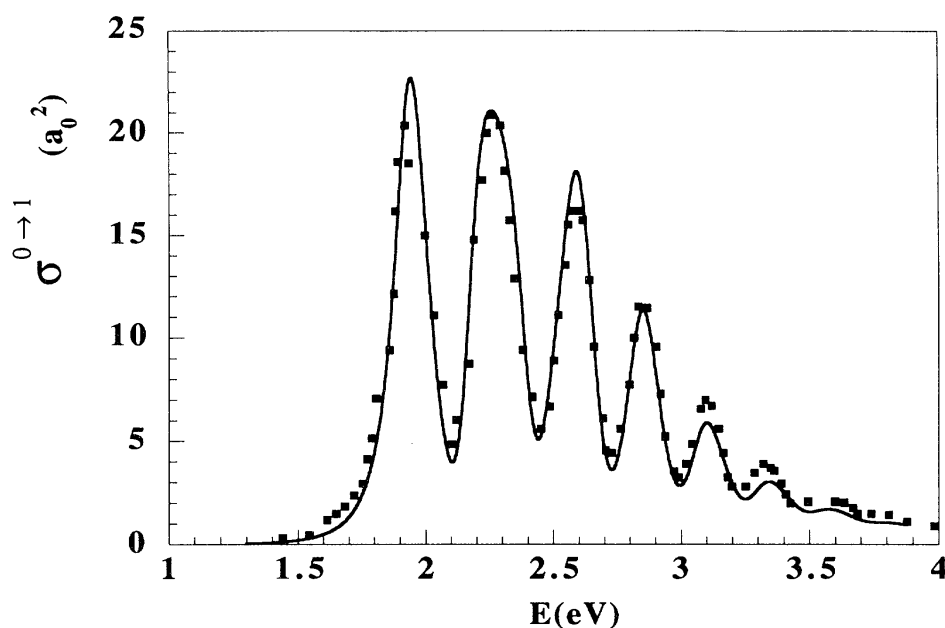
-La surface brise aussi la symétrie de l'espace et introduit deux canaux de sortie (et éventuellement d'entrée) différents : le vide et le substrat.

La résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  que nous allons étudier est une résonance de forme associée à la configuration électronique  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 3\sigma_g^2 1\pi_g^*$  où  $\pi_g^*$  est l'orbitale dans laquelle l'électron incident est capturé. L'allure de la distribution angulaire des électrons diffusés lors d'une collision électron - molécule de  $N_2$  libre est caractéristique d'une résonance associée à une onde  $d$ . La résonance implique donc le piégeage d'un électron  $d\pi$  ( $l = 2, m = \pm 1$ ).

L'ion négatif  $N_2^- (^2\Pi_g)$  est un intermédiaire efficace pour l'excitation vibrationnelle de la molécule  $N_2$  par impact d'électrons de basse énergie. Les sections efficaces d'excitation vi-



brationnelle présentent des oscillations en fonction de l'énergie de l'électron incident, mises en évidence expérimentalement pour la première fois par Schulz (Schulz, 1962). La section efficace d'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  de la molécule de  $N_2$  libre est représentée sur la figure 5.1. L'énergie de la résonance est de 2.3eV et sa largeur de 0.4eV pour une distance internucléaire



**FIG. 5.1:** Section efficace totale de l'excitation vibrationnelle par impact d'électron  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  en fonction de l'énergie de l'électron incident, pour la molécule de  $N_2$  libre. Trait continu : résultat théorique obtenu avec la méthode de la portée effective (Djamo et al., 1995); carrés pleins : résultat expérimental obtenu par Wong (Wong, 1979).

égale à la distance d'équilibre de  $N_2$ . Cette largeur correspond à une durée de vie de l'ordre de la période vibrationnelle intramoléculaire. La résonance n'a pas une durée de vie suffisamment longue pour que le mouvement nucléaire soit quantifié, l'électron capturé est réémis au cours d'une période vibrationnelle. Les oscillations dans les sections efficaces d'excitation vibrationnelle ont été interprétées comme étant dues à l'interférence entre les électrons émis à différents moments pendant le mouvement vibrationnel de l'ion négatif transitoire. Ce comportement interférentiel est connu sous le nom d'effet "boomerang". En ce qui concerne les contributions théoriques à l'étude de l'excitation vibrationnelle de la molécule d'azote par impact d'électrons de faible énergie, plusieurs méthodes ont été proposées. Seules les approches où la relaxation des noyaux pendant la durée de vie de la résonance a été prise en compte ont abouti à repro-

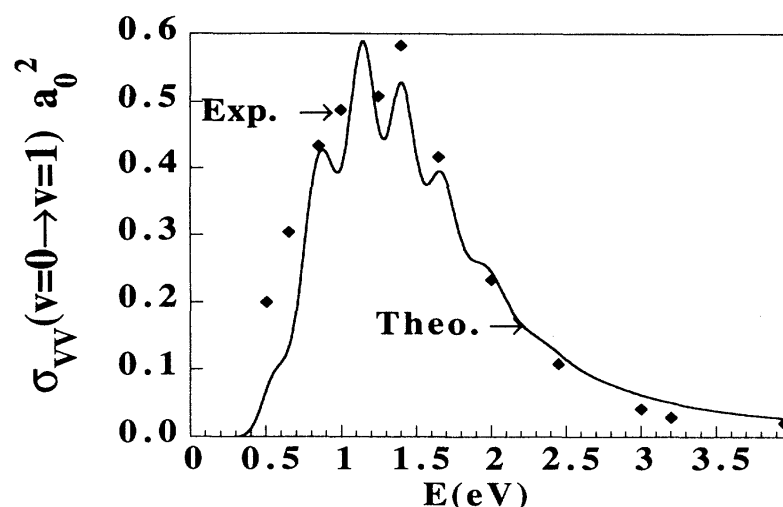
## Section 5.2: Généralités sur les résonances moléculaires des molécules physisorbées

---

duire les structures interférentielles dans les sections efficaces expérimentales. Certaines de ces approches sont basées sur la description explicite de l'état résonnant. Citons parmi celles-ci les approches utilisant un potentiel complexe local (Birtwistle and Herzenberg, 1971), (Dubé and Herzenberg, 1979) ou non-local (Domke and Cederbaum, 1977) pour décrire l'état résonnant. Dans ces études différentes paramétrisations du potentiel de l'ion négatif transitoire ont été proposées. D'autres méthodes qui ne font pas appel à la description explicite de l'état résonnant ont été également utilisées pour traiter l'excitation vibrationnelle de  $N_2$ . De cette catégorie font partie l'approche "close coupling" (Chandra and Temkin, 1976), la méthode de la matrice R (Schneider et al., 1979) ou la méthode de la portée effective (Gauyacq, 1987) décrite brièvement dans le chapitre 3.

La structure de "boomerang" est très sensible aux caractéristiques de la diffusion résonnante, ce qui rend la molécule de  $N_2$  une très bonne sonde pour l'étude des perturbations induites par l'environnement sur la résonance. Concernant le rôle des métaux sur les caractéristiques de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  plusieurs études ont été réalisées. Parmi les études expérimentales, citons les travaux pionniers de (Demuth et al., 1981), (Sanche and Michaud, 1981), et de (Schmeisser et al., 1982) concernant la diffusion résonnante des électrons sur la molécule adsorbée sur un métal polycristallin. La technique expérimentale utilisée a été la spectroscopie à haute résolution par perte d'énergie d'électrons (HREELS). Les sections efficaces inélastiques d'excitation vibrationnelle rapportées dans ces études ont montré un déplacement en énergie de la résonance vers le bas et la disparition de la structure "boomerang" qui a été interprétée comme provenant d'un élargissement du niveau (diminution de la durée de vie). La figure 5.2 montre la section efficace d'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  pour la molécule d'azote adsorbée sur métal.

Les travaux théoriques sur la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  au voisinage d'une surface métallique ont débuté au milieu des années 1980 avec l'étude de (Gerber and Herzenberg, 1985). La méthode employée pour le calcul des caractéristiques de la résonance (énergie et largeur) a été une méthode de diffusion multiple. Cette méthode consiste à exprimer la matrice de diffusion totale de l'électron (diffusion de l'électron par le système composé molécule + substrat) à l'aide des matrices de diffusion électron - molécule et électron - surface. Le développement de cette matrice de diffusion totale est donné par une somme de termes qui traduisent toutes les diffusions multiples possible entre la molécule et la surface. L'interaction entre l'électron et la surface a été décrite par une simple marche de potentiel.



**FIG. 5.2:** Section efficace VV d'excitation  $v = 0 \rightarrow 1$  calculée avec la méthode CAM (Djamo et al., 1995) (trait continu) comparée à la section efficace expérimentale (Demuth et al., 1981) (losanges pleins), en fonction de l'énergie de l'électron incident pour la molécule de  $N_2$  adsorbée sur métal.

Des modèles plus réalistes et des méthodes plus sophistiquées ont été ensuite développés et employés pour l'étude de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$ /métal. L'une de ces méthodes, CAM (Coupled Angular Modes), a été décrite dans le chapitre 3 dans sa version statique permettant le calcul des caractéristiques de la résonance (énergie et largeur). Une version dynamique de cette méthode a été aussi développée et utilisée pour le calcul des sections efficaces d'excitation vibrationnelle de la molécule de  $N_2$  adsorbée sur métal ((Djamo et al., 1995), (Djamo et al., 1996)). Cette version dynamique de la méthode CAM est présentée brièvement dans l'article inclus en appendice. Dans ces approches le métal a été traité par un modèle de jellium. Les résultats ont montré que l'énergie de la résonance est déplacée vers le bas et que la largeur est plus grande que dans la molécule libre. Ces effets sont dus au potentiel image de la surface et aux couplages introduits par la surface entre l'onde résonnante et d'autres ondes partielles. Les sections efficaces d'excitation inélastique changent également : d'une part, elles sont déplacées en énergie, d'autre part les sections VV (sections efficaces accessibles dans les expériences de diffusion ; l'électron incident et sortant sont du côté vide) sont beaucoup plus faibles que dans le cas de la molécule libre. Ceci a été attribué non seulement aux changements de durée de vie de la résonance, mais aussi à l'asymétrie de l'espace : il a été démontré (Djamo et al., 1995) que

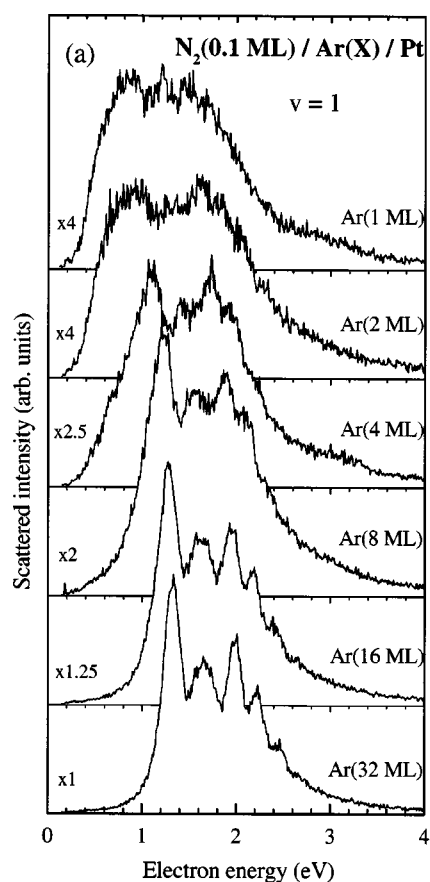
## Section 5.2: Généralités sur les résonances moléculaires des molécules physisorbées

---

le processus d'excitation par impact d'électrons au cours duquel l'électron est réémis du côté métal (VM) est beaucoup plus efficace que celui où l'électron est réémis du côté vide (VV). Ceci est dû au potentiel image qui attire vers la surface tous les électrons d'énergie suffisamment faible pour vaincre la force image. Les rapports d'harmoniques (overtones) (rapport entre les maxima des sections efficaces d'excitation  $0 \rightarrow \nu$  et  $0 \rightarrow 1$ ) calculés ont mis en évidence que l'excitation vibrationnelle par impact d'électron est aussi efficace pour la molécule adsorbée que pour la molécule libre si l'on considère dans le premier cas les électrons qui sont émis côté métal.

Une autre méthode utilisée pour calculer les propriétés statiques de la résonance  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g^-$ ) sur un métal en incluant une description réaliste de sa structure électronique de bandes a été la méthode développée par Rous ((Rous, 1995b), (Rous, 1995a), (Rous, 1996)). Cette méthode combine la méthode de diffusion multiple utilisée par (Gerber and Herzenberg, 1985) avec une méthode de couches KKR (Kohn-Korringa-Rostoker) pour décrire de manière réaliste la diffusion de l'électron par la surface. Les résultats obtenus pour la molécule de  $N_2$  adsorbée sur Ag(111) ((Rous, 1995b), (Rous, 1996)) ont montré que les particularités de la structure électronique du métal peuvent mener à une diminution ou une augmentation de la durée de vie de la résonance.

Les films de gaz rare (de quelques à quelques dizaines de monocouches) ont été employés comme espaceurs entre le vide et le métal dans des expériences utilisant la molécule d'azote comme sonde de l'environnement. Ces films représentent un prototype simple pour les films minces d'isolants en ce qui concerne les modifications de la structure électronique introduites dans le voisinage de la molécule. Deux types d'expériences ont mis en évidence des propriétés liées à l'excitation vibrationnelle de la molécule de  $N_2$ . Le premier concerne les sections efficaces d'excitation vibrationnelle par impact d'électrons. Michaud et Sanche (Michaud and Sanche, 1990) ont montré comment la section efficace d'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  est modifiée lors de l'adsorption d'un film de gaz rare (Ar, Kr, Xe) sur le substrat métallique dans la situation où la molécule est adsorbée au dessus du film de gaz rare ou située à l'intérieur du film. A part un déplacement énergétique par rapport à la molécule adsorbée sur le métal nu, les sections apparaissent aussi structurées, avec les structures modifiées par rapport au cas de la molécule libre. Etant donné que le cas de l'Ar est discuté en détail dans cette thèse, j'ai choisi de montrer les sections expérimentales de l'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  pour la molécule de  $N_2$  adsorbée sur un film d'Ar d'épaisseur croissante (1 - 32 couches) sur la figure 5.3. On voit sur cette figure que



**FIG. 5.3:** Fonction d'excitation  $v = 0 \rightarrow 1$  de la molécule de  $N_2$  en fonction de l'énergie de l'électron incident (Marinica et al., 2001). La molécule  $N_2$  est adsorbée sur un film d'Ar d'épaisseur variable (1-32ML) déposé sur une surface de Pt.

les sections se déplacent vers les plus hautes énergies au fur et à mesure que l'épaisseur du film augmente et que les structures deviennent de plus en plus étroites. Le deuxième pic est abaissé et à tendance à s'élargir par rapport au deuxième pic de la structure "boomerang" de la molécule libre.

Dans l'étude théorique présentée dans l'appendice nous avons essayé d'expliquer ces comportements. Nous avons utilisé pour cela la méthode CAM (version statique et dynamique) et avons traité l'interaction entre l'électron et le film diélectrique par un modèle de diélectrique continu. Les résultats que nous avons obtenus montrent que la résonance est stabilisée en énergie (énergie plus basse) et en largeur (largeur plus petite) par rapport au cas de la molécule libre.

### **Section 5.3: Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal**

---

Nous avons interprété cette stabilisation comme étant due à la réflectivité de l'interface vide - diélectrique : l'électron résonnant émis peut interférer constructivement avec l'électron réfléchi par la surface du diélectrique et renforcer ainsi la résonance. La stabilisation de la résonance mène à des structures dans les sections efficaces plus fines que dans le cas de la molécule libre (voir appendice) et au dédoublement du deuxième pic de la section d'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  qui dans le cas de l'expérience apparaît comme un seul pic plus large. L'accord entre théorie et expérience est quantitativement très bon pour les couches épaisses. Pour les couches très minces (1 - 4 ML), les structures dans les sections efficaces théoriques ressemblent aux couches épaisses du point de vue de la largeur des pics, alors que les fonctions d'excitation expérimentales sont très larges, s'approchant plus du cas de la molécule adsorbée sur un métal nu. Mise à part les conditions expérimentales, on s'est posé bien évidemment la question sur la pertinence de l'utilisation d'un modèle de milieu continu pour des films de diélectrique d'épaisseur atomique. On va essayer de répondre à cette question dans ce chapitre, en opposant au modèle de diélectrique continu le modèle microscopique développé dans le chapitre 2.

Le deuxième type d'expérience utilisant des films de gaz rare comme espaceurs concerne le piégeage de charge (électrons) à la surface du film via la résonance. Lu et al (Lu et al., 2002) ont montré dans le cas de  $N_2$  adsorbée sur une couche de glace déposée sur un film de Kr condensé sur métal que presque tous les électrons résonnants émis de la molécule vers le substrat sont piégés à l'intérieur de la glace. Ce comportement a été expliqué par les auteurs comme étant dû à l'excitation vibrationnelle selon le canal VM très efficace. Les électrons qui quittent la molécule du côté métal laissent celle-ci dans un état vibrationnel haut. Ils ont donc une très faible énergie et peuvent par conséquent être piégés dans la glace.

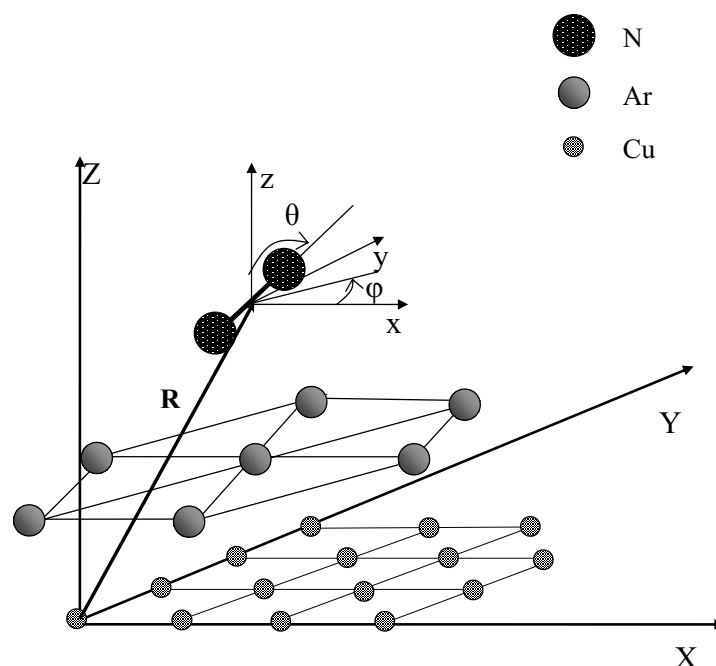
### **5.3 Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal**

On a tout d'abord cherché à déterminer la géométrie d'adsorption d'une molécule unique d'azote sur le système formé par une monocouche d'Ar adsorbée sur la surface de Cu. On considère que la monocouche d'Ar n'est pas modifiée par la présence de la molécule. Les

## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( $^2\Pi_g$ )

caractéristiques géométriques de cette monocouche sont donc celles que l'on a déterminées précédemment (chapitre 2) ayant comme substrat la surface de Cu(100).

Les caractéristiques de l'adsorption de  $N_2$  sur la monocouche d'Ar adsorbée sur Cu sont obtenues en minimisant l'énergie d'interaction molécule - substrat par rapport aux coordonnées de translation (les coordonnées cartésiennes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$ ) et d'orientation de la molécule (les angles polaire  $\theta$  et azimutal  $\phi$ ) (voir schéma 5.4). Une description très simple est utilisée. L'interaction



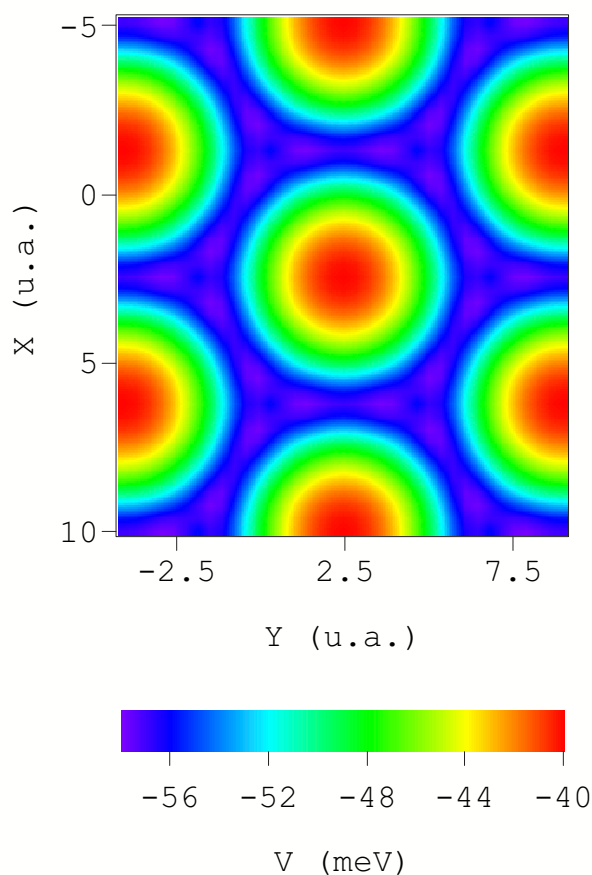
**FIG. 5.4:** Géométrie d'une molécule d'azote adsorbée sur un substrat composé d'une monocouche d'Ar sur Cu(100). Le substrat est supposé rigide, quelques atomes de la monocouche d'Ar et du dernier plan atomique de Cu sont représentés sur le schéma. La molécule est repérée par rapport à un référentiel absolu ( $X, Y, Z$ ) par le vecteur  $\vec{R}$  qui donne la position de son centre de masse et par l'orientation  $(\theta, \phi)$  de l'axe moléculaire.

entre les deux atomes d'azote formant la molécule et les autres éléments du système, atomes de Cu du métal et atomes d'Ar, est décrite comme la superposition de potentiels de paires de type Lennard-Jones. Les paramètres de ces potentiels sont soit pris de la littérature ( $\sigma_{N-Cu} = 7.09a_0$  et  $\epsilon_{N-Cu} = 3.27meV$ , (Marmier et al., 1997) soit calculés avec les règles de combinaison à partir des paires N-N et Ar-Ar ( $\sigma_{N-Ar} = 6.35a_0$  et  $\epsilon_{N-Ar} = 5.69meV$ ). La distance N-N est fixée et

### Section 5.3: Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal

correspond à la distance internucléaire d'équilibre de la molécule libre.

La carte d'énergie potentielle, calculée pour toute position de la molécule repérée par les coordonnées cartésiennes  $X$  et  $Y$  de son centre au dessus de quatre mailles élémentaires de la surface d'Ar est représentée dans la figure 5.5. Pour chaque position de la molécule ( $X, Y$ ), la



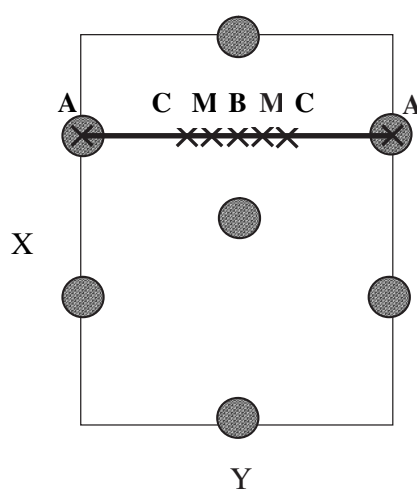
**FIG. 5.5:** Carte d'énergie potentielle d'une molécule d'azote adsorbée sur la surface d'une monocouche d'Ar déposée sur un substrat de Cu(100). L'énergie potentielle est maximale au dessus des atomes d'Ar (les centres des cercles) et minimale dans des vallées entre les atomes.

hauteur d'adsorption  $Z$  (on la définit par rapport au dernier plan atomique de Cu) ainsi que les angles polaire  $\theta$  et azimuthal  $\varphi$  sont variés de façon à minimiser l'interaction molécule - substrat. On peut observer sur cette carte que la molécule de  $N_2$  s'adsorbe avec prédilection dans les vallées de potentiel situées entre les atomes d'Ar. Les sites les plus défavorables à l'adsorption sont les sites "on-top" (au dessus des atomes d'Ar). L'énergie potentielle a les propriétés de



symétrie de la monocouche d'Ar. A l'échelle présentée sur le dessin, les variations de l'énergie potentielle dues à la structure cristallographique du Cu ne sont pas visibles, ce qui signifie que la molécule de  $N_2$  ne ressent le substrat de Cu que de manière effective.

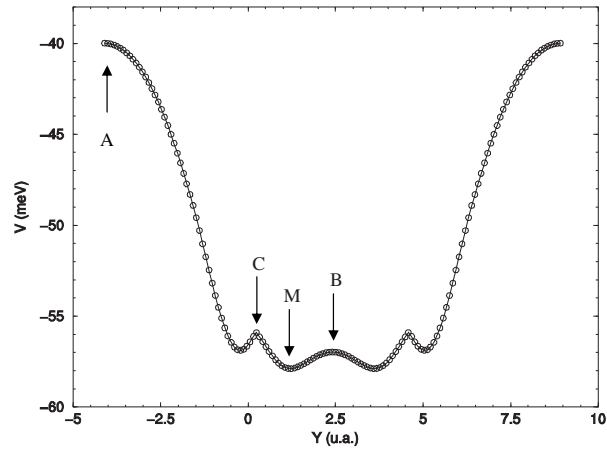
Afin de regarder de plus près la géométrie d'adsorption de la molécule nous avons choisi de représenter le potentiel le long d'un axe qui contient une des vallées favorables à l'adsorption. (voir schéma 5.6). L'énergie potentielle correspondante est représentée sur la figure 5.7. La



**FIG. 5.6:** Schéma de la surface d'Ar utilisée pour représenter l'énergie potentielle de la molécule de  $N_2$  dans la figure 5.5. L'un des axes qui contient les sites favorables à l'adsorption est figuré sur le dessin par un trait épais. Les points particuliers qui se trouvent sur cet axe sont également représentés : A = "on-top" (apical), B = "bridge" (ponté), C = "3-fold hollow" (ternaire), M se situe entre C et B.

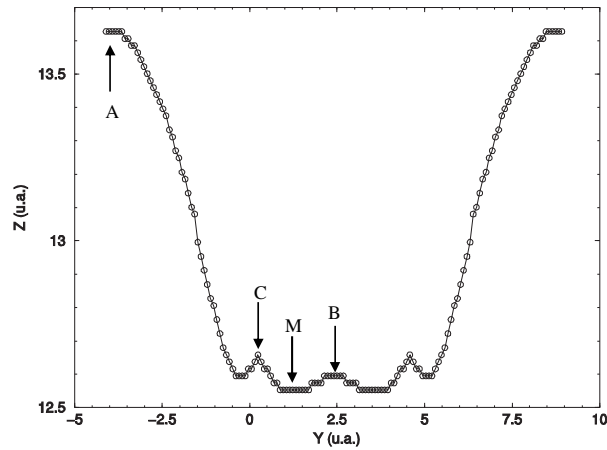
corrugation latérale le long de cet axe est d'environ  $18meV$ . Le maximum d'énergie est atteint pour la molécule en site apical (point A), entre les atomes d'Ar l'énergie a un puits dont le fond assez large et plat présente de faibles oscillations. Le minimum absolu correspond au point M sur le schéma, les autres points de haute symétrie sont B (ponté), le centre de la molécule est situé au dessus du centre d'un losange formé par quatre atomes d'Ar) et C (ternaire), le centre de la molécule est situé au dessus du centre d'un triangle équilatéral formé par trois atomes d'Ar). Dans ces deux derniers points le potentiel présente des maxima locaux. Les distances d'adsorption de la molécule de  $N_2$  par rapport au dernier plan atomique de Cu, correspondant aux valeurs

### Section 5.3: Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal



**FIG. 5.7:** Energie potentielle de la molécule de  $N_2$  le long d'un axe qui contient les sites favorables à l'adsorption. Les points particuliers A, B, C, M sont représentés sur le dessin.

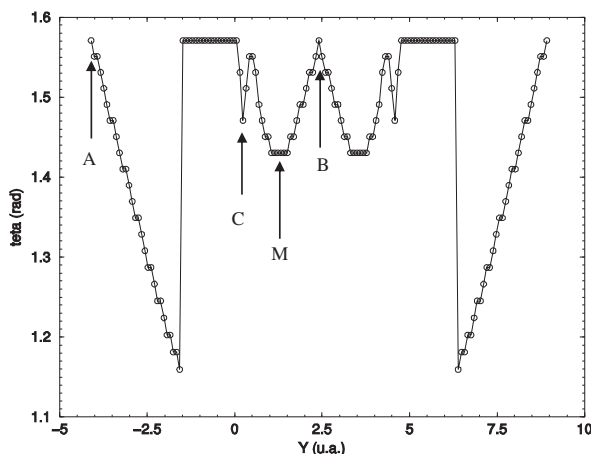
d'énergie potentielle ci-dessus, sont montrées sur la figure 5.8. On peut remarquer que la forme



**FIG. 5.8:** Distance d'adsorption de la molécule de  $N_2$  le long d'un axe qui contient les sites favorables à l'adsorption. La distance est définie par rapport au dernier plan atomique du Cu du substrat. Les points particuliers A, B, C, M sont représentés sur le dessin.

de cette courbe est analogue à celle de l'énergie potentielle, ce qui prouve la corrélation entre les deux paramètres d'adsorption. La différence entre les distances d'adsorption associées aux

extréma de l'énergie potentielle sur l'axe choisi est de  $1.1a_0$ , mais la hauteur d'adsorption varie très peu sur toute la largeur du fond du puits.. L'angle polaire  $\theta$  correspondant à l'optimisation de l'interaction molécule - substrat sur la figure 5.7 est représenté sur la figure 5.9. On peut ob-

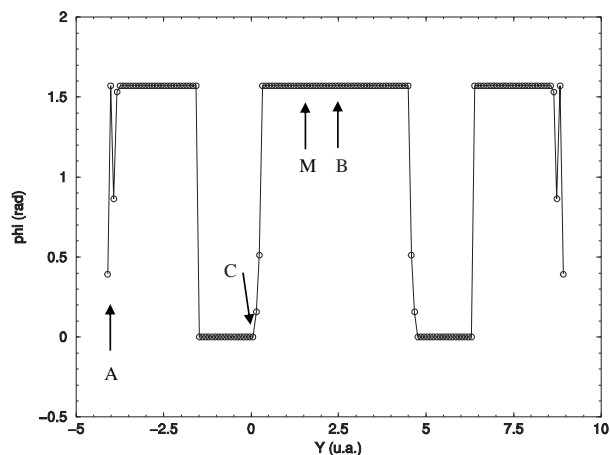


**FIG. 5.9:** L'angle polaire  $\theta$  de la molécule de  $N_2$  le long d'un axe qui contient les sites favorables à l'adsorption. Les points particuliers A, B, C, M sont représentés sur le dessin.

server que la molécule a tendance à se mettre à plat ou à un faible angle par rapport à la surface tout au long du chemin représenté. Parmi les points particuliers mentionnés ci-dessus, dans les points A et B l'orientation de la molécule est parallèle à la surface. Dans le site M de minimum absolu, l'axe de la molécule fait un angle de  $82^\circ$  avec la normale à la surface. L'angle azimuthal de la molécule qui correspond à l'énergie potentielle optimisée sur la figure 5.7, est montré sur la figure 5.10. Aux points A et C l'orientation de la molécule n'est pas bien définie, l'angle  $\varphi$  varie rapidement autour de ces positions. Mis à part ces points, la molécule est orientée soit le long de l'axe joignant deux Ar voisins, soit perpendiculaire à cet axe dans une région voisine du point C.

Discutons à présent les sites d'adsorption d'énergie potentielle minimale M. Si l'on ajuste l'énergie potentielle de la molécule autour d'un de ces points par une parabole, (seul le mouvement de translation de la molécule le long de l'axe représenté sur la figure est considéré près du minimum M, ce mouvement de translation empêchée est associé à un très faible mouvement angulaire.), on trouve le niveau fondamental du mouvement de translation empêchée de la molécule par rapport au substrat à environ  $1meV$  au dessus du minimum absolu. Ceci signifie que la molécule de  $N_2$  est délocalisée même à  $0K$ , pouvant se trouver partout dans le puits situé entre

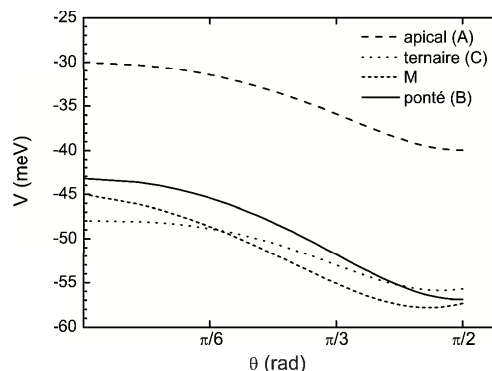
### Section 5.3: Caractéristiques géométriques de l'adsorption d'une molécule d'azote sur une monocouche d'Ar physisorbée sur un métal



**FIG. 5.10:** L'angle azimuthal  $\phi$  de la molécule de  $N_2$  le long d'un axe qui contient les sites favorables à l'adsorption. Les points particuliers A, B, C, M sont représentés sur le dessin.  $\phi = 0$  correspond à l'axe moléculaire perpendiculaire au grand axe du losange.

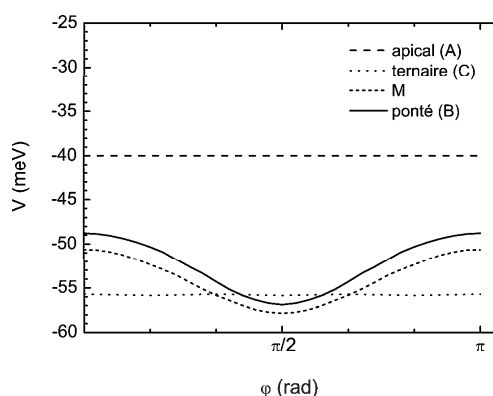
les points ternaires. Le point de minimum absolu n'est alors pas éloquent dans ce contexte. A l'appui de cette idée, les barrières énergétiques entre les différents minima situés dans le puits sont très basses (1 à  $2\text{meV}$ ) et dans les conditions expérimentales (15 – 20K) la diffusion entre ces minima est activée thermiquement. On a estimé par conséquent que le site ponté ("bridge") est représentatif de la zone du minimum de potentiel et pour des raisons liées à la symétrie (symétrie du système plus haute en "bridge" que dans le site M) on a considéré, dans les calculs de diffusion résonnante électron - molécule présentés dans la suite de ce chapitre, la molécule adsorbée dans ce site B.

Il est également intéressant de tracer les barrières d'énergie potentielle à la rotation en  $\theta$  et en  $\phi$ ; celles-ci sont présentées sur les figures 5.11 et 5.12 pour les sites "bridge" (B), "3fold hollow" (C), minimum absolu M et "on-top" (A). L'énergie potentielle est obtenue pour chaque angle polaire (azimuthal) en minimisant l'interaction molécule - substrat par rapport à la hauteur d'adsorption  $Z$  et à l'angle azimuthal (polaire, respectivement). Les barrières à la rotation en  $\theta$  (figure 5.11) montrent que la molécule préfère une orientation couchée ( $\theta = 90^\circ$ ) ou presque couchée sur la surface pour les quatre sites représentés, la position debout ( $\theta = 0^\circ$ ) correspondant à une énergie de  $8\text{meV}$  (site C) à  $14\text{meV}$  (site B) plus élevée. Ces barrières sont suffisamment grandes pour ne pas être activées à basse température. Il s'ensuit que l'orientation



**FIG. 5.11:** Barrières à la rotation par l'angle polaire  $\theta$  pour la molécule de  $N_2$  placée dans les sites particuliers : apical (traits longs), ternaire (pointillé), M (traits courts), ponté (trait continu).

en  $\theta$  de la molécule est significative. Les barrières à la rotation en  $\varphi$  (figure 5.12 présentent un



**FIG. 5.12:** Barrières à la rotation par l'angle azimuthal  $\varphi$  pour la molécule de  $N_2$  placée dans les sites particuliers : apical (traits longs), ternaire (pointillé), M (traits courts), ponté (trait continu).

comportement différent pour les sites ponté (B) et M d'une part, et apical (A) et ternaire (C) d'autre part. Pour les deux premiers sites l'axe de la molécule est orienté préférentiellement perpendiculaire à l'axe qui relie deux plus proches atomes d'Ar ( $\varphi = \pi/2$  dans ce cas) et donc parallèlement au grand axe du losange, la différence en énergie entre cette orientation et la plus défavorable, correspondant à la molécule le long de cet axe ( $\varphi = 0$  ou  $\pi$ ) étant d'environ  $7\text{meV}$ .

## Section 5.4: Potentiel d'interaction électron-surface recouverte d'une monocouche d'Ar

Site	Hauteur d'adsorption ( $a_0$ )	$\theta$	Energie (meV)
long bridge	10.33	90°	-57.0
3fold hollow	10.40	84°	-56.0
M	10.28	82°	-57.9
on-top	11.36	90°	-40.0

**TAB. 5.1:** Caractéristiques d'adsorption d'une molécule de  $N_2$  sur une monocouche d'Ar condensée sur la surface de Cu(100) dans quelques sites particuliers. La hauteur d'adsorption est donnée par rapport au plan image du métal.

Dans le cas du site "bridge", on appelle la position la plus favorable "long bridge" (l'axe de la molécule est parallèle au plus grand axe du losange formé par les quatre atomes d'Ar proches) et la position la plus défavorable "short bridge". Les barrières à la rotation par  $\varphi$  dans les sites "on-top" et "3fold hollow" sont très faibles, non visibles à l'échelle de la figure. On retrouve encore une fois la conclusion que dans ces sites la molécule se met à plat sur la surface, avec une orientation de son axe indifférente. On peut en conclure sur ce point que, dans les cas qui nous intéressent principalement (sites pontés), la rotation est importante et l'orientation de la molécule est donc bien déterminée.

Les caractéristiques d'adsorption dans les sites de haute symétrie discutés sont résumées dans le tableau 5.1. La hauteur d'adsorption est donnée par rapport au plan image du métal.

## 5.4 Potentiel d'interaction électron-surface recouverte d'une monocouche d'Ar

Le potentiel d'interaction d'un électron avec la surface formée d'une monocouche d'Ar déposée sur un substrat métallique a déjà été établi au chapitre 2. Rappelons que ce potentiel est le potentiel électron - surface métallique auquel s'ajoute le potentiel dû à la couche de gaz rare. On considèrera ici un métal à électrons libres et l'interaction avec l'électron est décrite par un potentiel de type Jennings (Jennings et al., 1988). Le potentiel dû à la couche en présence du métal tient compte des interactions courte portée de l'électron avec tous les Ar, de la polarisation

de chacun des Ar par l'électron et par son image. De plus, il prend en compte de manière auto-cohérente la polarisation de chacun des Ar par tous les autres. Dans la pratique, et ceci a déjà été décrit au chapitre 2, ce potentiel a été calculé tout le long de la normale à la surface (coordonnée  $z$  de l'électron, repérée par rapport au plan de référence de l'image), du métal jusque dans le vide, pour un certain nombre de positions de l'électron (coordonnées  $x, y$  repérées dans la maille élémentaire 2D de l'Ar). Il a été choisi de traiter la diffusion électron-molécule dans cet environnement par la méthode CAM (voir chapitre 3). Les coordonnées permettant de repérer l'électron sont alors les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$  centrées sur la molécule. Le potentiel périodique déterminé dans le chapitre 2 sur une grille cartésienne est alors interpolé en tous les points nécessaires  $(r, \theta, \varphi)$  pour la propagation dans le calcul CAM. Le nombre de points interpolés est de  $330 \times 240 \times 120$ .

Dans la méthode CAM, la fonction d'onde de diffusion de l'électron est propagée en distances radiales  $r$  depuis le rayon critique  $r = r_c$  ( $r_c = 1.4a_0$ ) jusqu'à de très grandes distances radiales électron-centre de la molécule  $r_{max}$  ( $r_{max}$  typiquement de  $100a_0$ ). Le potentiel de la monocouche varie très rapidement autour des atomes d'Ar, et pour des distances proches de  $r_{max}$  ces variations posent des problèmes pour l'extraction de la matrice de diffusion. D'autre part, le potentiel présente des variations importantes sur la sphère de propagation qui sont très mal décrites par la base angulaire finie utilisée dans la description et ceci peut générer des réflexions parasites. On s'attend à ce que les propriétés de diffusion résonnante soient dominées par l'environnement proche de la molécule. Les atomes d'Ar de la monocouche proches de la molécule sont alors susceptibles d'agir directement sur la résonance moléculaire et doivent être pris en compte de manière explicite. Lorsque les atomes d'Ar (centres diffuseurs) sont loin de la molécule, ils perturbent la résonance de manière effective seulement, via le potentiel de polarisation, et il n'est pas nécessaire de les insérer dans le calcul explicitement. Le potentiel de polarisation doit être cependant bien décrit près de la molécule, afin d'obtenir l'énergie de la résonance correctement. On a choisi de prendre en compte explicitement un nombre fini d'atomes d'Ar, les atomes proches de la molécule, qui sont situés dans une sphère de rayon  $R_1$  (typiquement une vingtaine d'unités atomiques) autour de la molécule. Le potentiel électron - couche d'Ar dans cette région est le potentiel de la couche d'Ar obtenu dans le chapitre 2 superposé au potentiel image électron - métal. Ce potentiel est invariant par translation parallèle à la surface par les vecteurs Bravais de la couche d'Ar et prend en compte l'effet de polarisation de tous les atomes d'Ar d'une monocouche infinie, satisfaisant ainsi l'exigence mentionnée ci-dessus

concernant le potentiel de polarisation dans la région de la résonance. Au delà d'un certain rayon  $r = R_2$  (typiquement  $R = R_2 - R_1$  est de quelques unités atomiques) seul le potentiel d'interaction électron-métal est pris en compte. Entre les rayons  $R_1$  et  $R_2$  une extrapolation du potentiel de couche est adopté qui le ramène linéairement en fonction de  $R$  de sa valeur  $V(r = R_1, \theta, \varphi)$  sur la sphère de rayon  $R_1$  à la valeur nulle en  $r = R_2$ . Ceci empêche les éventuelles réflexions de la fonction d'onde dues à des variations trop brutales du potentiel qui auraient lieu si  $R_1$  était égal à  $R_2$ . L'analyse des résultats obtenus en faisant varier le rayon  $R_1$  permettra de voir quel est le nombre minimal d'atomes d'Ar qu'il convient d'inclure explicitement dans la description. Il faut noter que, à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_1$ , le potentiel tient compte de la couche complète d'Ar et non pas seulement des seuls atomes d'Ar présents à l'intérieur de cette sphère.

Avec cette procédure, on peut décrire les propriétés de la résonance de  $N_2$  perturbée par la couche d'Ar (énergie et largeur), c'est à dire la manière dont un électron s'attache ou se détache de  $N_2$ . On peut remarquer que la propagation de l'électron à grande distance de  $N_2$  est influencée par la couche d'Ar infinie et que cet aspect n'est pas traité dans notre approche. L'interaction entre l'électron et les atomes d'Ar lointains devrait être prise en compte dans un traitement de la distribution angulaire des électrons diffusés mais ceci n'est pas nécessaire pour obtenir les caractéristiques (énergie et largeur) de la résonance.

### **5.5 Diffusion d'électron par le système : Propriétés de symétrie et règles de sélection sur le moment cinétique de l'électron**

Dans la méthode des modes angulaires couplés, la fonction d'onde de l'électron est développée sur la base angulaire des harmoniques sphériques centrées sur la molécule. Le potentiel d'interaction électron-"surface", superposition des potentiels électron-substrat et électron-couche de gaz rare, n'est pas à symétrie sphérique. Ce potentiel couple donc les éléments de cette base dans laquelle seuls les potentiels à symétrie sphérique sont diagonaux. Dans le cas le plus général, la base doit contenir toutes les valeurs du moment cinétique de l'électron  $l$  et toutes les projections du moment cinétique  $m$  sur l'axe adopté pour le calcul c'est-à-dire l'axe normal à la surface et passant par le centre moléculaire. En fait le système composé molécule+surface



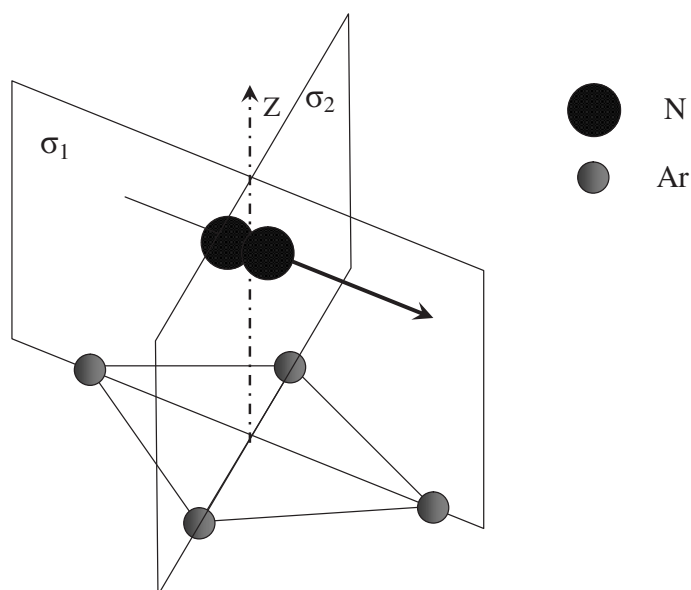
conserve certaines propriétés de symétrie.

On va étudier ci-dessous en particulier le cas d'une molécule d'azote placée dans le site d'adsorption "bridge" au dessus du centre du losange formé par les quatre atomes d'Ar les plus proches de la molécule ; la molécule aura donc son centre sur la normale à la surface passant par le centre du losange, à une certaine hauteur d'adsorption  $Z$ . Les propriétés de symétrie de cet exemple ainsi que leurs conséquences pour le calcul de diffusion sont présentées plus en détail. Deux situations dans lesquelles la symétrie du problème est très haute peuvent être rencontrées :

- La molécule est adsorbée dans ce site avec l'axe moléculaire parallèle à la surface et orienté selon l'une des diagonales du losange. Le plan normal à la surface et contenant l'axe moléculaire ( $\sigma_1$ ) est alors un plan de symétrie pour le système composé molécule+surface. Comme la molécule est en plus homonucléaire, il y a un deuxième plan de symétrie normal à la surface et à l'axe de la molécule ( $\sigma_2$ ). Les deux plans normaux à la surface, contenant chacun une des deux diagonales du losange, sont des plans de symétrie pour le système. L'une de ces géométries, "long bridge" (l'axe moléculaire est orienté selon la grande diagonale du losange) est représentée dans le schéma 5.13.
- La molécule est adsorbée debout sur ce site, donc à la verticale du centre du losange. Les deux opérations de symétrie (réflexion par rapport à  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ ) sont également effectives pour le système composé molécule+substrat.

L'existence du plan de symétrie  $\sigma_1$  indique que l'on peut considérer séparément les sous-espaces des fonctions d'onde symétriques et antisymétriques par rapport au plan  $\sigma_1$ . Les éléments des bases angulaires correspondant aux deux sous-espaces sont donnés par des combinaisons linéaires d'harmoniques sphériques qui sont symétriques ( $Y_{lm}(\theta, \varphi) + Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ ) ou antisymétriques ( $Y_{lm}(\theta, \varphi) - Y_{l,-m}(\theta, \varphi)$ ) par rapport à  $\sigma_1$ , c'est à dire contenant  $\cos m\varphi$  et  $\sin m\varphi$ , respectivement ( $Y_{l0}$  est symétrique). L'avantage de ce choix consiste dans le fait que l'on peut effectuer le calcul de diffusion séparément pour chacune des deux composantes. Comme on va le voir, ceci est important pour le cas de la résonance  $^2\Pi_g$ .

Puisqu'on ne s'intéresse qu'à la diffusion résonnante on peut restreindre le développement de la fonction d'onde 3.3.2 aux seuls modes angulaires couplés à la résonance par le potentiel électron-surface. L'onde résonnante est décrite dans le cas général par une seule ou par une superposition d'harmoniques sphériques. Dans le cas présent de la résonance  $\Pi_g$ , l'électron actif a un caractère  $d\pi$  et l'onde sphérique associée correspond à  $|m| = 1, l = 2$  (l'axe de quantification est alors l'axe moléculaire). Pour la molécule isolée cette résonance est dégénérée et

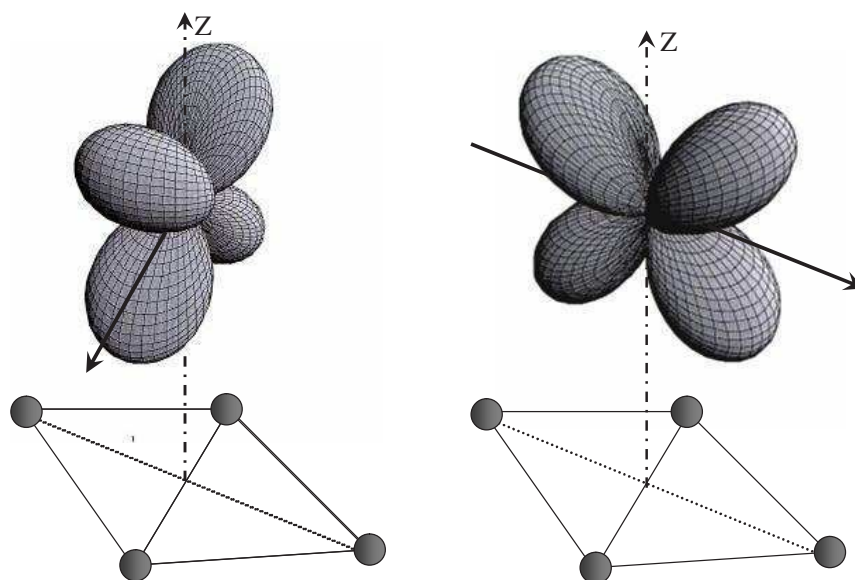


**FIG. 5.13:** Molécule d'azote adsorbée à plat sur la surface en site "long bridge". Le système molécule + substrat présente deux plans de symétrie :  $\sigma_1$ , perpendiculaire à la surface et contenant l'axe de la molécule ;  $\sigma_2$ , perpendiculaire à la surface et à l'axe de la molécule.

ses deux composantes peuvent être décrites par les harmoniques sphériques  $Y_{2,\pm 1}$ , ou, de manière équivalente, pour faire valoir les propriétés de symétrie de la molécule, par  $P_{21}(\theta) \cos \varphi$  et  $P_{21}(\theta) \sin \varphi$ . Ces caractéristiques de la résonance sont exprimées dans le référentiel lié à la molécule dans lequel l'axe  $z$  coïncide avec l'axe de la molécule. Pour la molécule adsorbée dans le site "bridge" sur la monocouche d'Ar déposée sur métal, on doit exprimer la fonction d'onde résonnante de la molécule isolée dans le repère adopté pour le calcul, avec l'axe  $Oz$  normal à la surface passant par le centre de la molécule. On va discuter de nouveau les deux situations mentionnées ci-dessus :

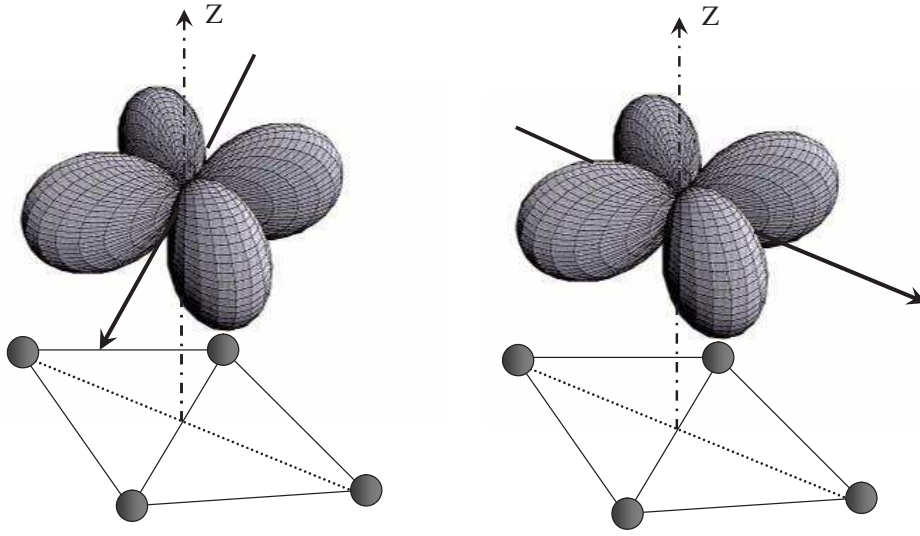
- Si la molécule est debout sur la surface, l'axe retenu pour le calcul est aussi l'axe moléculaire. L'axe  $Ox$  qui permet de définir l'angle azimuthal  $\varphi$  est convenablement choisi parallèlement à l'une des diagonales du losange. Les composantes de la résonance non perturbée sont alors données par  $P_{21}(\theta) \cos \varphi$  et  $P_{21}(\theta) \sin \varphi$ . Du fait des propriétés de symétrie du potentiel vu par l'électron, ces deux composantes sont non-dégénérées.
- Si la molécule est à plat sur la surface avec l'axe moléculaire parallèle à l'une des dia-

gonales du losange, l'axe  $Oz$  du repère de calcul est perpendiculaire à l'axe moléculaire. L'axe  $Ox$  est choisi selon l'axe moléculaire ( $Z_{mol}$ ) pour des raisons de symétrie. Grâce aux propriétés de rotation des harmoniques sphériques, on peut montrer que la composante  $d\pi$  antisymétrique de la résonance non perturbée par rapport au plan contenant l'axe de la molécule et perpendiculaire à la surface ( $\sigma_1$ ) est représentée, dans le repère de calcul, par une onde  $P_{22}(\theta) \sin 2\varphi$  et la composante symétrique par rapport au même plan par une onde  $P_{21}(\theta) \cos \varphi$ . La composante résonnante symétrique correspond à un trèfle à quatre feuilles dont le plan est perpendiculaire au plan de surface (voir schéma 5.14), la composante antisymétrique correspondant à un trèfle à quatre feuilles à plat sur la surface (voir schéma 5.15).



**FIG. 5.14:** Orbitale résonnante non perturbée, composante symétrique par rapport au plan  $\sigma_1$  (contenant l'axe de la molécule et perpendiculaire à la surface) pour la molécule adsorbée à plat sur la surface en site "short bridge" (à gauche) et "long bridge" (à droite). L'axe de la molécule est représenté par une flèche parallèle à la surface. Les quatre atomes de la monocouche d'Ar plus proches de la molécule sont figurés sur le dessin.

La présence des deux plans de symétrie  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$ , ou, de manière équivalente, de l'axe  $Oz$  du repère de calcul qui est un axe de rotation d'ordre 2 pour le système molécule + substrat,



**FIG. 5.15:** Orbitale résonnante non perturbée, composante antisymétrique par rapport au plan  $\sigma_1$  (contenant l'axe de la molécule et perpendiculaire à la surface) pour la molécule adsorbée à plat sur la surface en site "short bridge" (à gauche) et "long bridge" (à droite). L'axe de la molécule est représenté par une flèche parallèle à la surface. Les quatre atomes de la monocouche d'Ar plus proches de la molécule sont figurés sur le dessin. Les orbitales résonnantes dans les deux géométries ont le même environnement.

introduit une règle de sélection en  $m$  : les éléments de matrice :

$$\int_0^{2\pi} V_{e\text{-molécule+substrat}}(r, \theta, \varphi) \cos m_1 \varphi \cos m_2 \varphi d\varphi \quad (5.1)$$

$$\int_0^{2\pi} V_{e\text{-molécule+substrat}}(r, \theta, \varphi) \sin m_1 \varphi \sin m_2 \varphi d\varphi \quad (5.2)$$

sont non nuls si  $m_1 \pm m_2$  est un multiple de 2, autrement dit le potentiel électron-surface ne couple que les  $m$  de même parité. Les propriétés de symétrie du système permettent également d'évaluer les éléments de matrice du potentiel en effectuant l'intégration en  $\varphi$  de 0 à  $\pi/2$  seulement et en multipliant le résultat par 4.

Pour résumer, dans le cas de la molécule  $N_2$  à plat en site "bridge", le calcul de la composante symétrique de la résonance se fait dans la base des  $\cos m\varphi$ , ne comportant que des éléments de  $m$  impairs et toutes les valeurs du moment cinétique  $l$  correspondantes. Le calcul de la composante antisymétrique de la résonance se fait dans la base des  $\sin m\varphi$ , ne comportant que des éléments

## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( ${}^2\Pi_g$ )

---

de  $m$  pairs et toutes les valeurs du moment cinétique correspondantes. On remarque que les ondes  $\sigma$  ( $m = 0$ ) ne sont pas couplées à la composante antisymétrique de la résonance car elles sont symétriques par rapport au plan de symétrie  $\sigma_1$ . Les valeurs du moment cinétique démarrent donc à  $l = 2$  pour le calcul de la composante antisymétrique. Cette remarque a des conséquences. En effet, la composante antisymétrique de la résonance ne pourra être couplée qu'aux modes angulaires de plus fort moment cinétique ( $l > 2$ ), c'est-à-dire que à cause de l'énergie centrifuge plus grande le passage par effet tunnel des électrons à travers les barrières de potentiel sera moins efficace que pour une composante où la contribution d'ondes  $l < 2$  est possible. On s'attend donc à des différences importantes entre la résonance symétrique et antisymétrique. De tels effets sont déjà présents pour la molécule directement adsorbée à plat sur un substrat métallique (Bahrim et al., 1996), (Djamo et al., 1996).

La modélisation de la diffusion électron- $N_2$  par la méthode de la portée effective a déjà été présentée au chapitre 3, et illustrée plus particulièrement sur le cas de la résonance  $N_2^-$  de symétrie  ${}^2\Pi_g$ . La molécule  $N_2$  est un système à couche fermée et la résonance considérée est à un seul électron actif  $d\pi$ . L'interaction avec une surface couple cette résonance avec les états mettant en jeu un électron  $p$ ,  $f$  etc. dont la projection  $m$  sur l'axe de quantification est soit de  $m$  impair avec  $m \geq 1$ , soit de  $m$  pair avec  $m \geq 2$ . Pour chaque élément de la base angulaire tronquée, la valeur de la dérivée logarithmique en  $r_c$ ,  $f_{lm}$ , est une donnée nécessaire pour démarrer la propagation des fonctions d'onde. Pour les ondes  $l \geq 3$ ,  $f_{lm}$  correspond à une onde libre. Un soin tout particulier est accordé à la description de la diffusion impliquant un électron  $p$ . Dans le cas d'une molécule perpendiculaire à la surface, l'onde  $d\pi$  est couplée à l'onde  $p\pi$  et il convient d'introduire la condition à la limite  $f_{lm}$  correspondant aux données de diffusion dans la symétrie correspondante  ${}^2\Pi_u$ . Dans le cas d'une molécule parallèle à la surface, il convient d'introduire la condition à la limite correspondant, dans le repère de calcul, à une onde  $p\pi$  c'est-à-dire dans le référentiel lié à la molécule, aux données de diffusion de la symétrie  ${}^2\Sigma_u$ .

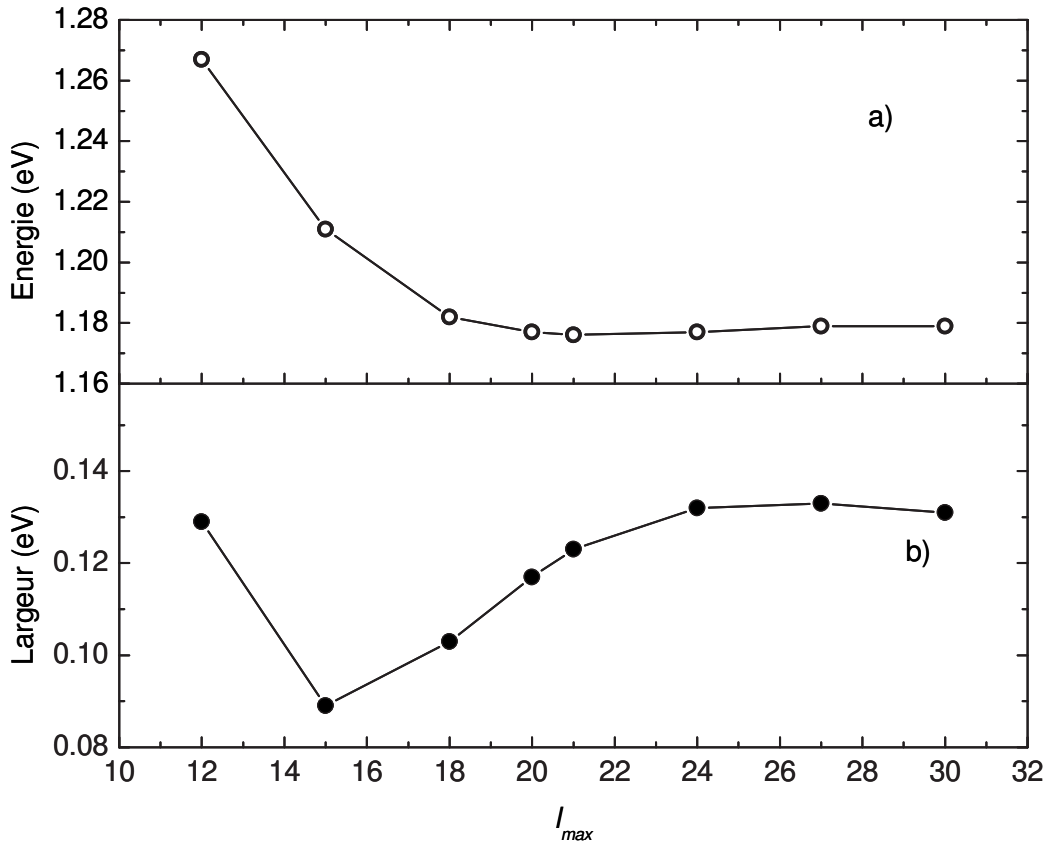
### 5.5.1 Conditions du calcul et convergence

#### i) Convergence avec la taille de la base angulaire

Une étude de la convergence avec la taille de la base est présentée ici. La base adoptée doit permettre de décrire correctement le potentiel en particulier les potentiels de courte portée

## Section 5.5: Diffusion d'un électron par le système

entre l'électron et chacun des atomes d'Ar impliqués dans la diffusion résonnante. (Le potentiel électron-Ar présente deux états de coeur très localisés, sur environ  $2a_0$ ). La figure 5.16 montre la convergence de l'énergie et de la largeur de la résonance avec le moment cinétique maximum  $l_{max}$  pour une molécule debout sur la surface, adsorbée en position "on-top" à une distance de  $10.3a_0$  du plan image du métal. Cette résonance est dégénérée et ses caractéristiques (énergie



**FIG. 5.16:** Energie de résonance (a) (cercles creux reliés par un trait continu) et largeur de résonance (b) (cercles pleins reliés par un trait continu) en fonction de la taille de la base angulaire ( $l_{max}$ ) pour une molécule de  $N_2$  debout sur la surface en site "on-top" à une distance  $Z = 10.3a_0$  du plan image du métal.

et largeur) sont très proches de celles de la résonance symétrique de la molécule couchée sur la surface, dans le même site. On observe qu'une base angulaire de  $l_{max} = 30$  harmoniques sphériques suffit pour décrire la diffusion résonnante de la molécule adsorbée sur le substrat.

ii) Convergence avec le nombre d'atomes d'Ar inclus explicitement dans le calcul

## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^- (^2\Pi_g)$

On a vu dans le paragraphe 5.4 que, pour la construction du potentiel électron-substrat, seuls les atomes d'Ar situés à l'intérieur d'une sphère de rayon  $R_1$  centrée sur la molécule sont considérés explicitement. Parmi les principales questions concernant le traitement microscopique de la couche d'Ar l'une d'entre elles concerne le nombre minimal d'atomes à prendre en compte de manière explicite afin de décrire correctement les propriétés de la résonance moléculaire.

rayon de la sphère $R_1$	nombre d'atomes d'Ar	$E_{res}$ (eV)	$\Gamma_{res}$ (eV)
9.95	4	1.259	0.236
13.70	10	1.250	0.142
16.10	14	1.230	0.152
18.95	22	1.234	0.158
22.775	30	1.241	0.156
26.15	42	1.241	0.152

**TAB. 5.2:** Site "long bridge", molécule debout sur la surface située à une distance de  $Z=10.3 a_0$  du plan image du métal. Les calculs ont été faits avec une base angulaire caractérisée par  $l_{max}=30$ .

Le tableau 5.2 illustre la qualité de la convergence avec cette description tronquée de la couche d'Ar. Le potentiel électron - substrat utilisé dans les calculs présentés dans ce tableau est exact à l'intérieur de la sphère de rayon  $R_1$ , il est égal au potentiel électron - métal à l'extérieur de la sphère de rayon  $R_2 = R_1 + 7.5a_0$  et raccordé entre les deux sphères comme décrit dans 5.4. La précision sur la détermination de l'énergie de la résonance est limitée par la largeur du niveau et la précision sur la largeur est limitée à quelques meV (ceci est raisonnable compte tenu de la façon d'extraire le fond non - résonnant). On peut déduire du tableau 5.2 que la convergence n'est atteinte que si sont inclus dans le calcul au moins les quatre atomes d'Ar les plus proches et leurs plus proches voisins (en tout, les 14 atomes d'Ar plus proches de la molécule). Il faut cependant noter que les valeurs correspondant au traitement explicite de seulement 4 atomes d'Ar sont assez différentes du reste du tableau. Ceci est dû au fait que dans ce cas le rayon de coupure  $R_1$  du potentiel électron - couche d'Ar est trop petit pour que la partie longue portée de ce potentiel soit bien traitée.

On peut déduire des deux études présentées ci-dessus que la convergence des propriétés de la diffusion résonnante est atteinte très vite, en taille de base angulaire comme en nombre

d'atomes d'Ar inclus explicitement dans le calcul. Ces résultats nous mènent à la conclusion que pour décrire la diffusion résonnante électron - molécule adsorbée sur le substrat, il suffit de bien caractériser l'environnement proche de la molécule. Ceci peut paraître surprenant car les propriétés de diffusion d'un électron par le système formé par la molécule de  $N_2$  et son substrat dépendent fortement des propriétés électroniques de ces deux composantes. Dans le présent modèle, les propriétés électroniques du substrat ne sont pas bien décrites, d'une part la base tronquée d'harmoniques sphériques est mal adaptée à la symétrie de la couche, et d'autre part comme seul un "morceau" de couche est considéré, la symétrie par translation par les vecteurs du réseau réciproque à  $2D$  de la couche infinie est brisée et la structure électronique de la couche modifiée. Pour les deux raisons susmentionnées, dans la région asymptotique la fonction d'onde de diffusion de l'électron n'est pas bien décrite (les voies d'entrée et de sortie ne sont pas bien caractérisées à cause de la mauvaise résolution angulaire imposée par la base angulaire finie et les couplages entre ces voies, exprimés par les éléments de la matrice de diffusion  $S$ , ne correspondent pas à la situation physique d'une couche ordonnée infinie d'atomes d'Ar). Néanmoins, la résonance moléculaire joue rôle de "filtre" pour la diffusion : les propriétés de la résonance sont fabriquées par les électrons qui arrivent vers ou quittent la molécule en ayant la symétrie de l'orbitale moléculaire résonnante ou de l'une des orbitales couplées à la résonance. La diffusion de l'électron par les Ar lointains avant et après son interaction avec la molécule n'influe pas sur les propriétés de la résonance.

## 5.6 Résultats

### 5.6.1 Effets de l'orientation de la molécule sur les caractéristiques de la résonance

Les caractéristiques de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  sont très sensibles à l'environnement local de la molécule. La variation de la position et de l'orientation de la molécule par rapport au substrat permet de sonder cet environnement via les propriétés de diffusion électronique résonnante moléculaire. Nous avons conclu précédemment quels étaient les sites d'adsorption de la molécule de  $N_2$  sur la surface. Nous allons chercher dans la suite du chapitre à étudier comment les caractéristiques de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  dépendent de la géométrie d'adsorption. Dans ce but, nous



## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( $^2\Pi_g$ )

allons faire varier la position de la molécule par translation soit parallèle soit perpendiculaire (variation de la hauteur d'adsorption de la molécule) à la surface ou l'orientation de la molécule par rotation autour d'un axe.

On a considéré tout d'abord le cas d'une molécule de  $N_2$  adsorbée à une distance  $Z$  constante (égale à la distance d'adsorption trouvée précédemment pour la molécule à plat en site "long bridge",  $Z=10.3 a_0$ ) par rapport au plan image du métal, dans deux sites de haute symétrie et avec différentes orientations. On compare les situations et les conditions physiques suivantes :

- Sur le site ponté ("bridge"), trois orientations de l'axe moléculaire ont été considérées : la molécule est à plat sur la surface, soit en site "short bridge", noté  $SB$  ou en site "long bridge", noté  $LB$  ou debout sur la surface
- Sur le site apical ("on-top"), la molécule debout sur la surface

Les données concernant l'énergie et la largeur de la résonance dans ces situations sont résumées dans le tableau 5.3. On peut remarquer dans ce tableau que la monocouche d'Ar génère plusieurs

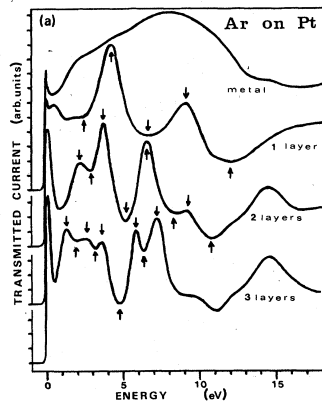
Site/ orientation	Composante symétrique		Composante antisymétrique	
	$E_{res}(eV)$	$\Gamma_{res}(eV)$	$E_{res}(eV)$	$\Gamma_{res}(eV)$
LB à plat	1.254	0.171	1.207	0.346
SB à plat	1.350	0.237	1.207	0.346
"bridge" debout	1.243	0.155	1.348	0.229
"on-top" debout	1.178	0.129	1.178	0.129
métal seul à plat	1.595	0.435	1.602	0.416

**TAB. 5.3:** Caractéristiques des résonances moléculaires pour quelques sites et orientations particuliers de la molécule, pour une hauteur d'adsorption de  $10.3a_0$  par rapport au plan image du métal

effets sur la résonance :

-La résonance en présence de la couche d'Ar est stabilisée en énergie (énergie plus basse) et en largeur (largeur plus petite) par rapport au cas de la molécule libre (dans ce dernier cas  $E_{res} = 2.3eV$  et  $\Gamma_{res} = 0.41eV$ ) pour toutes les géométries et symétries considérées dans le tableau 5.3. Concernant l'énergie, cet effet est dû principalement au potentiel électrostatique électron - substrat attractif aux alentours de la molécule. L'effet de stabilisation est plus notable dans le cas des largeurs où on aurait pu s'attendre à un élargissement de la résonance comme

dans le cas de la molécule adsorbée sur un métal à électrons libres. En effet, aux alentours de l'énergie de la résonance, la plupart des électrons émis vers le substrat ont une énergie perpendiculaire à la surface située dans la bande de conduction de l'Ar solide (le fond de la bande de conduction est situé à  $0.25\text{eV}$  au dessus du niveau du vide) et peuvent être transmis vers le métal. Des modifications de la structure électronique dues à la taille finie de la monocouche dans la direction perpendiculaire à la surface peuvent néanmoins intervenir, comme nous l'avons mis en évidence dans l'étude des résonances de puits quantique sur les couches d'Ar adsorbées sur Cu(100) dans le chapitre 4. Dans le cas d'une monocouche d'Ar/Cu(100) on n'a malheureusement pas pu distinguer la résonance de puits quantique (car probablement trop large). Perluzzo et al (Perluzzo et al., 1984) ont réalisé une étude de transmission d'électrons à travers un film composé de quelques couches d'Ar (1-3ML) adsorbé sur un métal. Le courant d'électrons transmis mesuré est montré sur la figure 5.17. On peut noter que la transmission à travers la couche



**FIG. 5.17:** Courant d'électrons transmis à travers un film d'Ar déposé sur une surface de Pt en fonction de l'énergie de l'électron incident, d'après Perluzzo et al (Perluzzo et al., 1984)

varie en fonction de l'énergie de l'électron incident et de l'épaisseur du film. Ces variations ont été attribuées à la réflectivité aux interfaces diélectrique - métal et diélectrique - vide. Dans le cas d'une monocouche d'Ar, dans la région des énergies associées aux composantes perpendiculaires à la surface des énergies de résonance discutées ci-dessus, on voit que la transmission n'est pas maximale. Ceci signifie que les électrons incidents sur la surface sont en partie réfléchis dans le vide. On peut par conséquent assigner la stabilisation en largeur de la résonance à l'interférence constructive entre la fonction d'onde résonnante et la fonction d'onde réfléchie par la surface. Ce comportement interférentiel va apparaître plus évident par la suite, à l'occa-

## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( $^2\Pi_g$ )

---

sion de la discussion des caractéristiques de la résonance en fonction de la hauteur d'adsorption de la molécule.

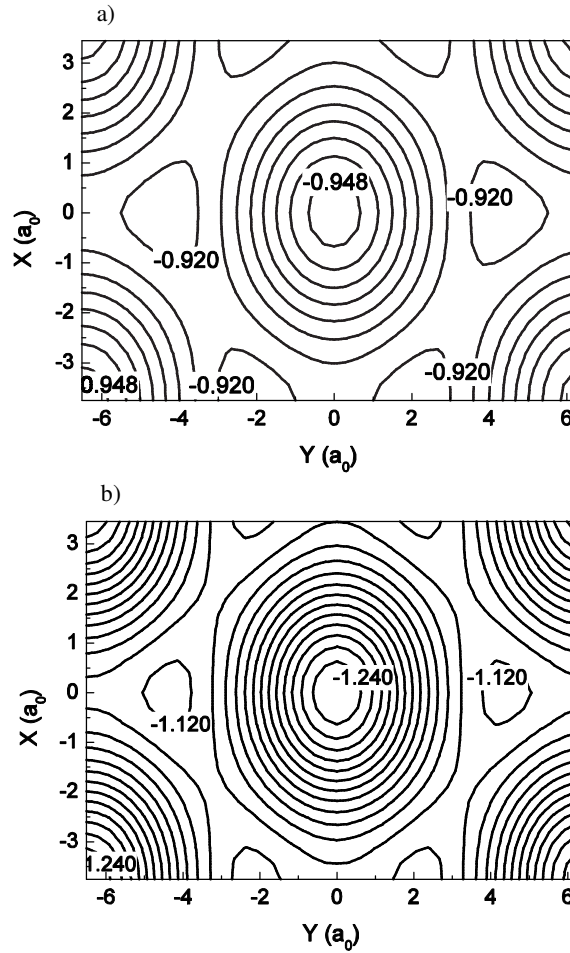
-Les caractéristiques de la résonance en présence de la monocouche d'Ar sont modifiées de manière appréciable par rapport au cas de la molécule adsorbée sur le métal propre à la même distance d'adsorption du plan image du métal. Ces changements sont dus tant aux potentiels autour de la molécule différents dans les deux cas, qu'à la réflexion de la couche d'Ar qui renvoie en partie les électrons résonnants émis sur la molécule. La résonance de la molécule adsorbée sur la couche diélectrique est systématiquement stabilisée en énergie et en largeur par rapport au cas où la molécule est adsorbée sur le métal nu.

-Dans le cas de la molécule debout en site ponté ("bridge"), le potentiel électron - substrat lève la dégénérescence de la résonance qui existe dans le cas de la molécule isolée ou dans le cas de la molécule adsorbée debout sur le métal seul. Il s'avère que le calcul de chacune des deux composantes correspond au calcul de la composante symétrique pour chacune des deux orientations "long bridge" et "short bridge", à la seule différence que le couplage avec l'onde de plus petit moment cinétique  $p$  n'est pas le même. Pour la molécule debout, la résonance  $d\pi$  est couplée à une onde  $p\pi$ , alors que pour la molécule à plat la résonance  $d\pi$  est couplée à une onde  $p\sigma$  (dans le référentiel moléculaire). Comme le montre le tableau, les différences dues aux couplages avec l'onde  $p\sigma$  et  $p\pi$  sont très petites. Dans le cas de la molécule en site apical ("on-top") les deux composantes de la résonance apparaissent dégénérées. Ceci est une conséquence de la symétrie du potentiel électron - substrat qui appartient au groupe  $C_{6v}$  (Herzberg, 1991).

-Les caractéristiques de la composante symétrique sont différentes des caractéristiques de la composante antisymétrique pour la même géométrie d'adsorption. Cet effet s'explique principalement par l'orientation de l'orbitale résonnante par rapport au substrat.

-La différence entre les propriétés de la résonance dans les différents sites et pour les différentes orientations de la molécule résumés dans le tableau 5.3 révèle un effet de corrugation dû à la couche d'Ar. Concernant la comparaison entre le site apical et les sites ponté, l'effet de corrugation peut s'expliquer par le potentiel au centre de la molécule, plus bas dans le site apical à cause de la proximité de l'atome d'Ar situé sur l'axe normal à la surface et passant par ce site. L'énergie de la résonance est alors plus basse et la résonance plus étroite. La différence entre les caractéristiques de la résonance pour les différentes orientations de la molécule en site ponté a des origines plus subtiles, liées vraisemblablement à la réflexion de l'électron par les

atomes de la couche "visés" par l'orbitale résonnante et qui renvoient l'électron vers la molécule ou à des couplages différents entre l'orbitale résonnante et d'autres ondes partielles. En effet, on peut exclure dans ce cas l'effet du potentiel au centre de la molécule, le même dans les trois situations considérées.



**FIG. 5.18:** Cartes de contour pour le potentiel électron - substrat dans des plans parallèles à la surface à une distance de  $10.5a_0$  (a) et de  $9.3a_0$  (b) par rapport au plan image du métal. Le potentiel est le plus attractif dans les sites apical et le moins attractif dans les sites ternaires. Les extrêmes du potentiel (en eV) sont notés sur les cartes.

De plus, si l'on regarde les cartes de contour du potentiel électron - substrat tracées dans deux plans parallèles à la surface et situés à des distances par rapport à la surface proches de la distance molécule - surface considérée ici (voir la figure 5.18), on peut s'apercevoir que l'or-

## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( $^2\Pi_g$ )

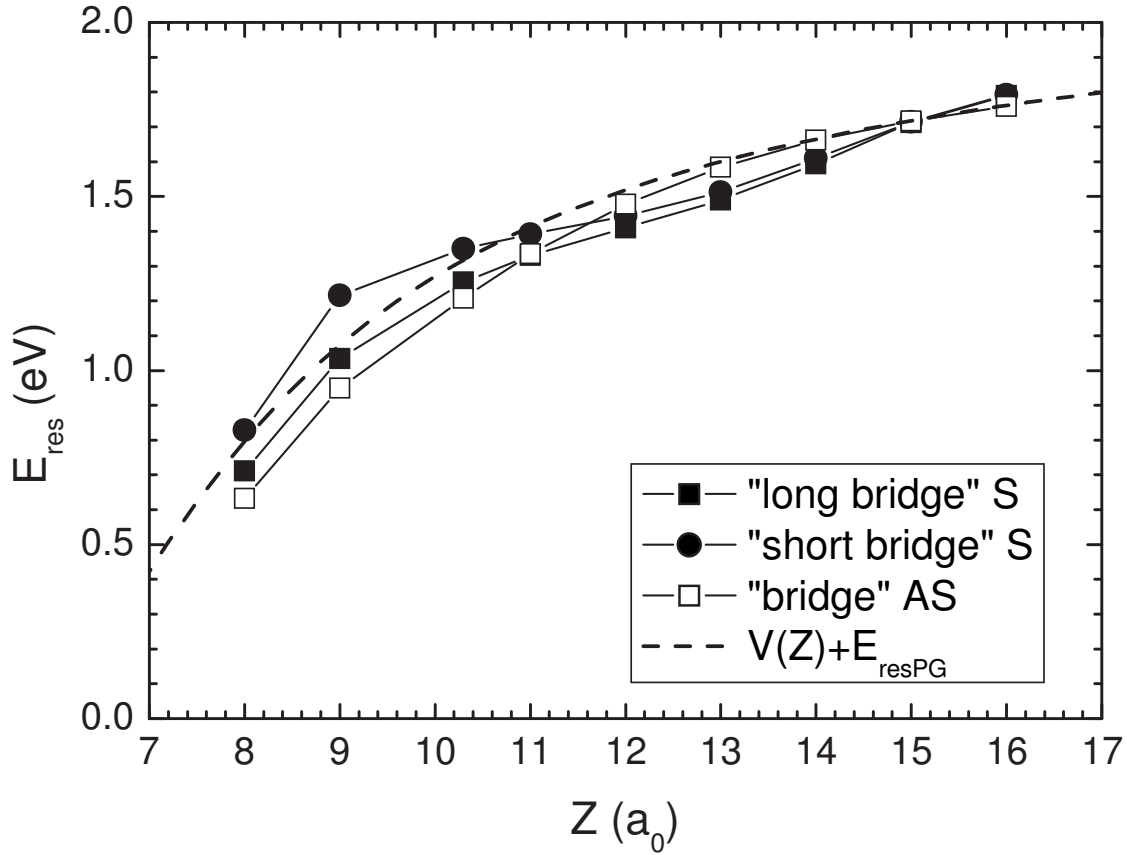
---

bitale résonnante qui pointe vers les atomes d'Ar les plus proches de la molécule explore un potentiel plus attractif que celle qui pointe vers les plus proches atomes suivants. Le comportement de l'énergie de la résonance qui correspond à cet effet seul est donc inverse de celui constaté dans les résultats montrés dans le tableau.

Pour le cas d'une molécule située à plat sur la surface en site "long bridge" et "short bridge" nous avons réalisé une étude des propriétés de la résonance (énergie et largeur) en fonction de la distance molécule - substrat, pour des distances comprises entre  $8a_0$  et  $16a_0$  par rapport au plan de référence de l'image. La variation de ce paramètre permet de changer non seulement l'énergie au centre de la résonance, mais aussi les caractéristiques du substrat "favorisées" par la symétrie de la résonance. On a traité les deux composantes de la résonance (symétrique et antisymétrique) pour les deux géométries d'adsorption ("long bridge" et "short bridge"). Pour la composante antisymétrique, les deux géométries sont équivalentes : l'orbitale résonnante  $d\delta$  (trèfle à quatre feuilles à plat au dessus de la surface) est invariante par rotation de  $\pi/2$  autour de l'axe qui passe par le centre de la molécule et qui est normal à la surface (voir schéma 5.15). On n'a donc pas distingué dans ce cas les orientations "long" et "short" bridge.

L'énergie de la résonance en fonction de la distance molécule - plan image du métal est montrée sur la figure 5.19). Sur la même figure on a tracé le potentiel électron - substrat au centre de la molécule déplacé par l'énergie de résonance de la molécule isolée ( $V_{e-surface} + E_{res}(\infty)$ ). Ce potentiel est le même dans les deux géométries. Dans les deux géométries et symétries, l'énergie de la résonance suit grosso modo le potentiel au centre de la molécule déplacé par l'énergie de la résonance de la molécule isolée. Ceci est dû au fait qu'à l'ordre zéro l'écart entre l'énergie de la résonance de la molécule adsorbée et l'énergie de la résonance de la molécule isolée est donné par le potentiel électron - substrat moyenné sur la fonction d'onde résonnante, qui est localisée dans une région proche du centre de la molécule.

Si on regarde plus en détails, il apparaît que l'énergie de la résonance présente des oscillations avec la distance d'adsorption de la molécule et ceci pour les deux composantes de la résonance dans les deux géométries. Ces oscillations sont interprétées par un phénomène d'interférences : l'électron émis par l'orbitale moléculaire résonnante est partiellement réfléchi par la couche d'Ar et les deux fonctions d'onde, résonnante et réfléchie, interfèrent. La distribution spatiale de la densité électronique résonnante est alors modifiée et l'énergie de la résonance changée par rapport à la situation où la réflectivité serait absente.



**FIG. 5.19:** Energie de la résonance en fonction de la distance ( $Z$ ) entre la molécule de  $N_2$  et le plan image du métal. Pour la composante symétrique ( $S$ ), les deux géométries considérées sont "long bridge" (carrés pleins reliés par un trait continu) et "short bridge" (cercles pleins reliés par un trait continu). Pour la composante antisymétrique ( $AS$ ) les deux géométries ci-dessus sont équivalentes (notées "bridge", carrés creux reliés par un trait continu). Le potentiel au centre de la molécule, déplacé par l'énergie de résonance de la molécule isolée, est aussi représenté sur le dessin (trait discontinu).

La composante symétrique dans les deux géométries présente une oscillation, oscillation qui est pratiquement absente dans le cas de la composante antisymétrique. En fait comme on le verra par la suite en analysant les largeurs, la phase des oscillations de la composante symétrique est différente de celle antisymétrique. Cette différence s'explique par le fait que l'électron résonnant est émis préférentiellement à un angle qui fait  $45^\circ$  avec la normale à la surface dans le premier cas et parallèle à la surface dans le deuxième. La composante du vecteur d'onde per-

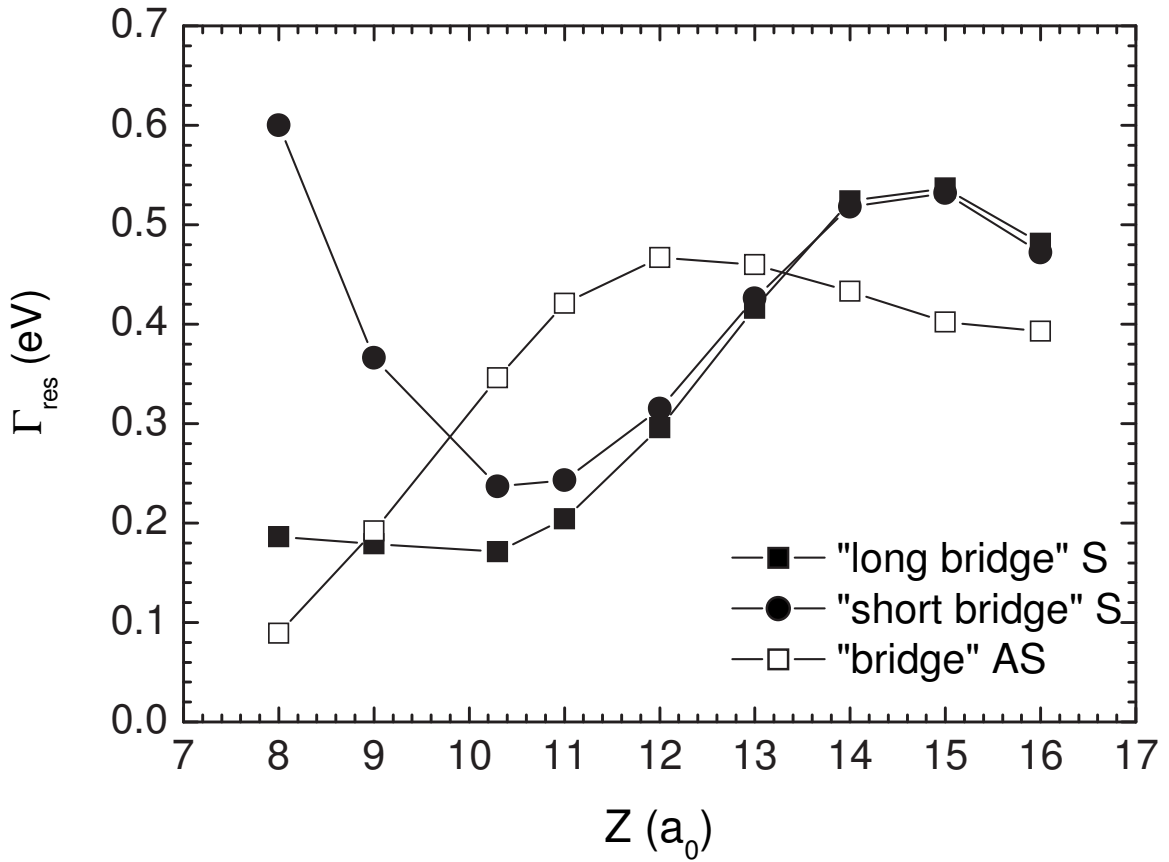
pendiculaire à la surface, qui détermine la différence de phase dans l'interférence entre ondes résonnante et réfléchie est donc très différente dans les deux cas.

En ce qui concerne la composante symétrique, les oscillations en énergie dans le cas de la molécule "long - bridge" et "short - bridge" sont en phase jusqu'à des distances d'adsorption proches de la surface. Loin de la surface, les énergies de résonance dans les deux géométries sont presque identiques du fait de la faible corrugation du potentiel parallèle à la surface dans la zone où la résonance est localisée, d'une part, et du fait que la réflectivité de la surface est un effet global, d'autre part. Près de la surface, à des distances d'adsorption inférieures à environ  $12a_0$ , les énergies de la composante symétrique de la résonance "long bridge" et "short bridge" sont différentes. C'est typiquement dans cette zone que les effets de cristallographie de la monocouche d'Ar interviennent. L'énergie de la résonance pour la géométrie "long bridge" est plus petite que celle pour "short bridge" à la même distance d'adsorption. Si l'on reprend le raisonnement à l'ordre zéro en énergie utilisé dans la discussion des résultats dans la première partie de cette section, on conclut de nouveau que l'écart en énergie entre les deux géométries peut être dû soit aux couplages de l'orbitale résonnante avec d'autres orbitales, notamment  $p$  et  $f$ , soit aux effets d'interférence, manifestés dans ce cas de manière locale, soit aux deux.

Les largeurs des résonances pour les deux géométries et symétries discutées sont représentées en fonction de la distance d'adsorption de la molécule sur la figure 5.20. La largeur de la résonance oscille en fonction de la distance d'adsorption de la molécule, indiquant de manière très nette l'effet d'interférence observé déjà dans l'évolution de l'énergie avec la distance molécule - surface. Selon que l'interférence entre l'onde résonnante et l'onde réfléchie par la couche d'Ar est constructive ou destructive, la résonance est renforcée (durée de vie plus grande, largeur plus petite) ou affaiblie (durée de vie plus courte, largeur plus grande). Entre le minimum et le maximum sur chacune des trois courbes montrées, la largeur de la résonance prend un facteur de 2 à 4. La phase des oscillations pour la composante antisymétrique de la résonance est différente de la phase de la composante symétrique.

Loin de la surface, les largeurs de la composante symétrique de la résonance dans les deux géométries sont très proches, en accord avec le résultat trouvé pour les énergies. La réflectivité de la surface d'Ar se manifeste dans ce cas de manière globale et la corrugation de la surface apparaît très faible.

Près de la surface, les courbes associées aux deux géométries (composante symétrique) se



**FIG. 5.20:** Largeur de la résonance en fonction de la distance ( $Z$ ) entre la molécule de  $N_2$  et le plan image du métal. Pour la composante symétrique ( $S$ ), les deux géométries considérées sont "long bridge" (carrés pleins reliés par un trait continu) et "short bridge" (cercles pleins reliés par un trait continu). Pour la composante antisymétrique ( $AS$ ) les deux géométries ci-dessus sont équivalentes (notées "bridge", carrés creux reliés par un trait continu).

séparent très nettement : la largeur de la molécule "long bridge" est stabilisée, alors que celle de la molécule "short bridge" est augmentée. Des effets locaux dus à la structure microscopique de la couche d'Ar et notamment aux atomes d'Ar voisins de la résonance sont très présents quand la molécule est proche de la surface. Dans le tableau 5.4 sont résumés la distance entre la molécule de  $N_2$  et les atomes d'Ar les plus proches de la molécule ainsi que l'angle par rapport à la normale à la surface sous lequel ces atomes sont vus du centre de la molécule, en fonction de la hauteur d'adsorption de la molécule par rapport au plan image du métal, pour



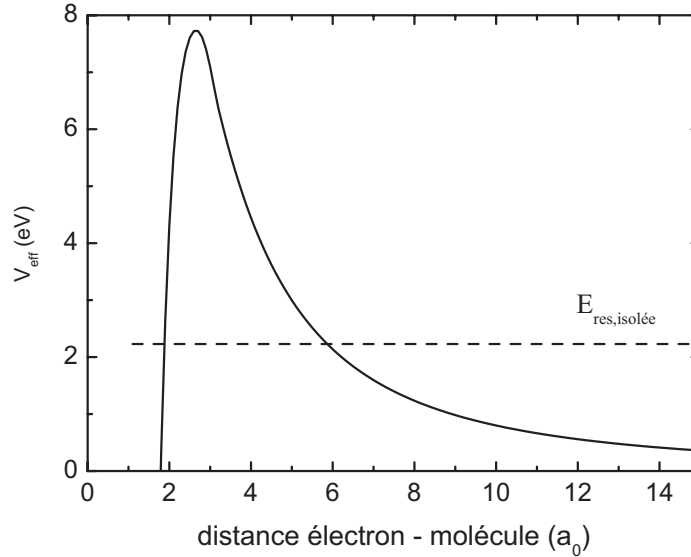
## Chapitre 5: Effet de site d'adsorption sur la résonance $N_2^-$ ( $^2\Pi_g$ )

les deux géométries. On constate que pour une hauteur d'adsorption de  $8-9a_0$  en site "short

Z ( $a_0$ ) /	"short bridge"		"long bridge"	
	distance N <sub>2</sub> -Ar	angle	distance N <sub>2</sub> -Ar	angle
8.	5.02	48.5°	7.31	63°
9.	5.73	41°	7.82	56°
10.3	9.77	34°	8.61	49°
11.	7.36	31°	9.08	46°
12.	8.24	27°	9.80	42°
13.	9.14	24°	10.5	38°
14.	10.06	22°	11.38	35°
15.	11.00	20°	12.21	32°
16.	11.94	18°	13.07	30°
17.	12.89	17°	13.94	28°

**TAB. 5.4:** Distance entre le centre de la molécule et les atomes d'Ar les plus proches situés dans le plan de la molécule et l'angle par rapport à la normale à la surface sous lequel ces atomes sont "vus" du centre de la molécule, pour le cas de la molécule placée en site "long bridge" et "short bridge" et pour les distances molécule - substrat étudiées (entre 8 et 17 $a_0$ )

bridge", la molécule est très proche (à  $5a_0$ ) des atomes d'Ar et l'orbitale résonnante pointe vers ces atomes (l'orbitale résonnante non-perturbée pointe à un angle de  $45^\circ$ ). Si l'on regarde le potentiel effectif ressenti par l'électron résonnant de la part de la molécule dans le cas où elle est isolée (figure 5.21) on s'aperçoit que les atomes d'Ar sont "rentrés" dans la barrière rotationnelle de la molécule et peuvent ainsi perturber de façon draconienne la résonance. Les couplages entre la fonction d'onde résonnante et des ondes de différentes symétries sont aussi modifiés. Le couplage de la fonction d'onde résonnante avec l'onde  $p\sigma$  joue probablement un rôle important dans le déclin de la résonance dans ce cas. Il faut noter aussi que la fonction d'onde résonnante est empêchée de pénétrer dans les régions autour des atomes d'Ar situés dans la même région de l'espace à cause de l'orthogonalité aux états de coeur de l'Ar. Intuitivement, l'électron résonnant est alors diffusé efficacement par les atomes d'Ar. Dans la géométrie "long bridge" la fonction d'onde résonnante n'arrive pas aussi près des atomes d'Ar même pour des distances molécule - substrat encore plus petites.



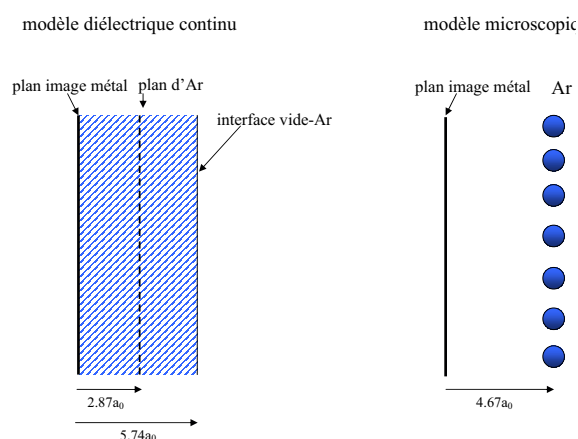
**FIG. 5.21:** Potentiel effectif électron - molécule de  $N_2$  isolée. Le trait discontinu à 2.3eV représente la valeur de l'énergie de résonance de la molécule isolée. Les atomes d'Ar situés près de la molécule (à des distances inférieures à environ  $6a_0$ ) se trouvent dans la barrière rotationnelle de la molécule.

On peut en conclure que pour toutes les distances molécule - substrat l'environnement joue un rôle important sur la diffusion électron - molécule. Des effets d'interférences provoqués par la réflectivité à l'interface Ar - vide sont responsables des oscillations dans la largeur et le cas échéant dans l'énergie de la résonance avec la distance d'adsorption de la molécule. Ces effets sont différents pour la composante symétrique et antisymétrique du fait de leur symétrie. Près de la surface, une rotation par  $\pi/2$  de la molécule ("long bridge"  $\rightarrow$  "short bridge") modifie notablement les propriétés de la résonance. Dans cette région de l'espace la corrugation de la surface est très présente. A la distance d'adsorption ( $10.3a_0$ ) il y a déjà un effet de corrugation, mais limité : les valeurs de l'énergie et de la largeur pour les différentes géométries restent assez proches. On peut enfin remarquer que la situation décrite ci-dessus (molécule située très près du substrat en site "short bridge"), où l'orbitale résonnante touche les atomes du substrat, ne correspond pas à la physisorption, l'une des prémisses de la méthode CAM. Ceci met en question la validité du modèle pour ces distances molécule - surface, et non pas les résultats trouvés dans le cadre d'un tel modèle.

### 5.6.2 Comparaison au modèle de diélectrique continu

On peut comparer à présent les résultats concernant les caractéristiques de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  en statique (distance internucléaire fixe) obtenus pour la molécule adsorbée à plat sur le substrat composé d'une monocouche d'Ar déposée sur un métal dans le cadre des deux approches différentes : le modèle microscopique développé dans cette thèse et le modèle de milieu diélectrique continu présenté en appendice. En ce qui concerne le traitement microscopique, on va se référer de nouveau aux deux géométries discutées auparavant, " long bridge " et " short bridge ".

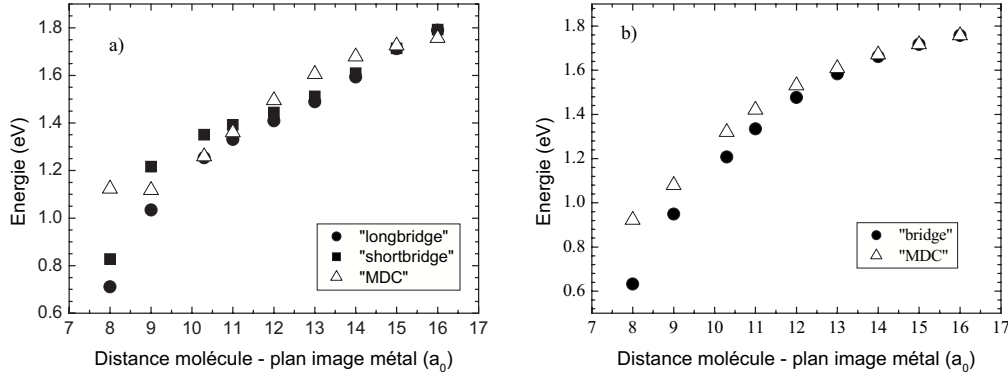
Nous allons rappeler à l'aide d'un schéma simple (voir figure 5.22) les différences concer-



**FIG. 5.22:** Géométrie de la monocouche d'Ar adsorbée sur métal dans l'approche de milieu continu (à gauche) et dans notre modèle microscopique.

nant le positionnement de la couche d'Ar dans les deux modèles. Dans le cas du modèle de milieu diélectrique continu (MDC) la couche d'Ar a une épaisseur égale à la distance entre deux plans d'Ar successifs dans un solide massif d'Ar dans la direction (111), c'est à dire  $5.74a_0$ . L'interface Ar-vide est placée donc à cette distance du plan image du métal. Le plan atomique d'Ar est supposé être positionné à mi-distance entre le plan image du métal et l'interface Ar-vide, à  $2.87a_0$  par rapport au plan image du métal. Dans le cas du modèle microscopique, la couche d'Ar a les caractéristiques déterminées au chapitre 2, le plan d'Ar étant situé à une distance de  $4.67a_0$  du plan image du Cu(100). Les deux distances sont très différentes.

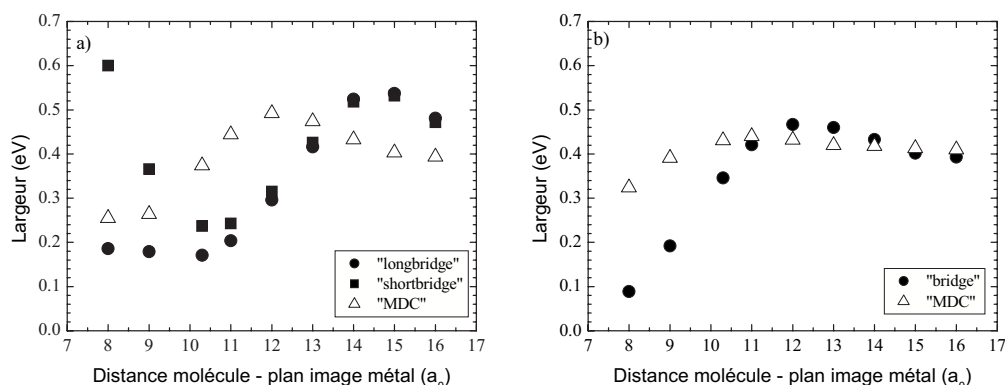
Nous avons représenté sur la figure 5.23 l'énergie de la résonance en fonction de la distance



**FIG. 5.23:** Énergie de la résonance pour la molécule de  $N_2$  située au dessus d'une monocouche d'Ar/métal en fonction de la distance molécule - plan image du métal, composante symétrique (a) et antisymétrique (b) de la résonance. Symboles pleins : modèle microscopique, symboles creux : modèle diélectrique continu.

molécule - plan image du métal pour les composantes symétrique (figure 5.23a) et antisymétrique (figure 5.23b) de la résonance et pour les situations considérées : " long bridge ", " short bridge " et milieu diélectrique continu (MDC). Loin de la surface, les énergies montrées ont des évolutions similaires avec la hauteur d'adsorption. Ce comportement prouve que, dans cette région, le potentiel entre l'électron et la surface aux alentours de la molécule est presque le même. Ce potentiel est la superposition entre le potentiel image du métal, le même dans les deux cas, et le potentiel électron - diélectrique en présence du métal. Près de l'interface vide - Ar, l'énergie dans le cas du milieu continu est cependant remontée, et ceci dû à la forme du potentiel près de cette interface (cette forme a été choisie arbitrairement pour enlever la divergence non-physique existant dans un potentiel purement électrostatique au passage de la frontière entre deux milieux différents ; voir l'article en appendice pour la forme du potentiel près de l'interface vide - Ar).

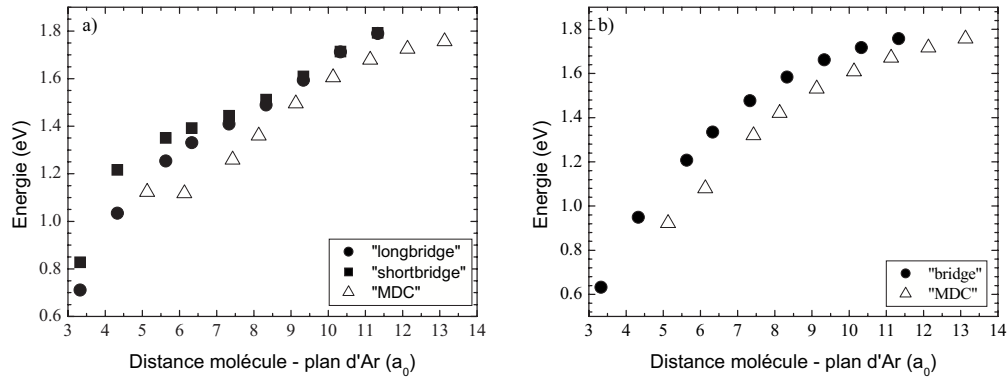
Les largeurs résonnantes correspondantes sont montrées sur la figure 5.24. Les résultats obtenus avec les deux modèles et pour les deux composantes de la résonance présentent des oscillations avec la hauteur d'adsorption, attribuées dans les deux cas à la réflectivité de l'interface vide -Ar. Comme déjà discuté dans la section précédente, la réflectivité de cette interface génère des interférences entre l'onde électronique résonnante émise par la molécule et l'onde réfléchiée par la surface et renvoyée sur la molécule. Les oscillations des largeurs ne sont pas en



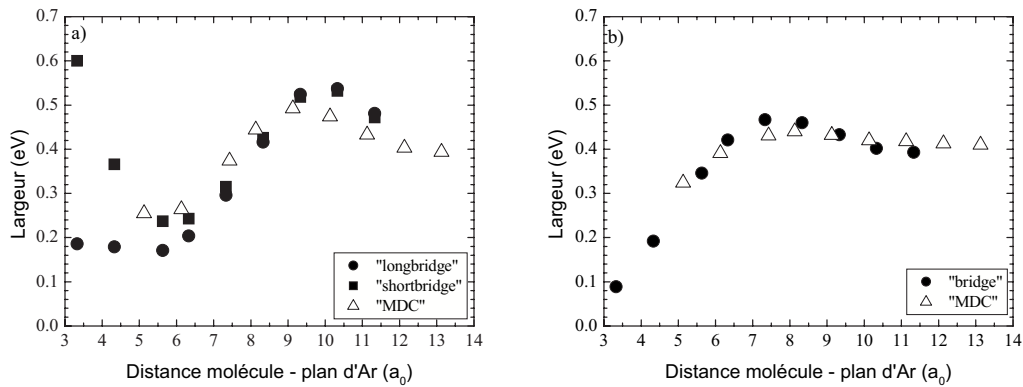
**FIG. 5.24:** Largeur de la résonance pour la molécule de  $N_2$  située au dessus d'une monocouche d'Ar/métal en fonction de la distance molécule - plan image du métal, composante symétrique (a) et antisymétrique (b) de la résonance. Symboles pleins : modèle microscopique, symboles creux : modèle diélectrique continu.

phase dans les deux approches du fait que l'interface vide -Ar n'est pas positionnée de la même façon dans les deux cas. Dans le cas du milieu microscopique cette interface n'est d'ailleurs pas strictement définie comme dans le cas du modèle continu. On peut néanmoins supposer que la position du plan d'Ar de la couche joue un rôle important dans la réflexion de la fonction d'onde résonnante. Ceci nous a suggéré une autre manière de présenter ces résultats, en rapportant la distance d'adsorption de la molécule non pas au plan image du métal, mais au plan d'Ar de la couche. Les résultats correspondants sont montrés sur la figure 5.25 pour l'énergie et sur la figure 5.26 pour la largeur. Avec cette représentation, les énergies obtenues avec les deux approches sont décalées pour la même distance d'adsorption molécule - plan d'Ar. Ceci n'est pas surprenant car le potentiel électron - métal est différent. En ce qui concerne les largeurs, il se trouve que si l'on cale la distance d'adsorption par rapport à la couche d'Ar, les oscillations en fonction de la distance molécule - couche d'Ar sont presque en phase et ont des périodes très proches dans les deux modèles. Ceci montre que l'effet interférentiel sur la résonance dépend principalement de la position de la molécule par rapport à la couche d'Ar.

On peut conclure que l'énergie de la résonance est dominée par l'effet du potentiel entre l'électron et son image électrique dans le métal et que la largeur de la résonance est dominé par l'effet d'interférence discuté auparavant. Les deux effets sont "calés" avec des distances différentes. Un modèle de diélectrique continu permet de reproduire les grandes lignes du comporte-



**FIG. 5.25:** Energie de la résonance pour la molécule de  $N_2$  située au dessus d'une monocouche d'Ar/métal en fonction de la distance molécule - plan d'Ar, composante symétrique (a) et antisymétrique (b) de la résonance. Symboles pleins : modèle microscopique, symboles creux : modèle diélectrique continu.



**FIG. 5.26:** Largeur de la résonance pour la molécule de  $N_2$  située au dessus d'une monocouche d'Ar/métal, en fonction de la distance molécule - plan d'Ar, composante symétrique (a) et antisymétrique (b) de la résonance. Symboles pleins : modèle microscopique, symboles creux : modèle diélectrique continu.

ment de l'énergie et de la largeur en fonction de la distance molécule - substrat : la stabilisation de l'énergie de résonance au fur et à mesure que la molécule approche la surface, les oscillations de la largeur et la plage de variation de celle-ci avec la distance molécule - surface. Cependant, pour les faibles distances molécule - surface, des différences notables apparaissent entre les

résultats du modèle MDC et ceux du modèle microscopique. ils sont dus d'une part à la corrugation de la surface et d'autre part aux défauts susceptibles d'apparaître lors de l'application d'un modèle continu à un système de taille atomique. En effet, l'utilisation des paramètres tels que la permittivité diélectrique du solide d'Ar, le fond de la bande de conduction de l'Ar massif, ou même l'épaisseur et le positionnement de la monocouche dans le potentiel de milieu continu pour un tel système pourrait être imprudente. On peut rappeler, à ce sujet, la grande différence des distances d'adsorption dans les deux approches. A ceci se rajoute le fait que le potentiel à l'interface vide - diélectrique est ajusté de manière arbitraire, et dans le cas d'un système dont l'une des dimensions est comparable à la taille de cette interface, un tel ajustement peut causer des artefacts. Ceci n'exclut bien évidemment pas que pour des systèmes de taille plus grande le modèle de diélectrique continu s'applique avec succès et avec un coût numérique minimal (voir l'article en appendice).

### 5.6.3 Comparaison avec des résultats expérimentaux

Les largeurs et les énergies de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  obtenues avec la méthode CAM statique ne sont pas des grandeurs physiques observables. Des observables de la diffusion résonnante étudiée dans cette thèse seraient les sections efficaces d'excitation vibrationnelle par impact d'électrons de basse énergie. Comme annoncé dans le paragraphe 5.2, une étude de la dynamique d'excitation vibrationnelle pour la molécule d'azote adsorbée sur un film d'Ar est présentée dans l'appendice. Cette étude fait appel à la méthode CAM dynamique et utilise le modèle de milieu diélectrique continu pour décrire l'interaction électron - film d'Ar. Les sections efficaces inélastiques obtenues sont différentes de celles de la molécule libre ou de la molécule adsorbée sur métal propre. Ces sections d'excitation vibrationnelle présentent des pics plus fins que dans le cas de la molécule libre, déplacés vers les basses énergies. Le deuxième pic de la section d'excitation  $\nu = 0 \rightarrow 1$  a tendance à se dédoubler. Ces comportements ont été associés à la stabilisation de la résonance, par rapport à la résonance de la molécule isolée, en énergie dû au potentiel électron - surface et en largeur dû aux interférences entre l'électron résonnant émis et l'électron réfléchi par l'interface vide - Ar. La comparaison de ces résultats théoriques aux résultats expérimentaux obtenus dans le groupe du Prof. Sanche montre un accord quantitatif très satisfaisant entre les sections efficaces d'excitation théoriques et les fonctions d'excitation expérimentales pour les couches épaisses (voir l'article en appendice).

Néanmoins, des différences entre les résultats théoriques et expérimentaux existent pour les films d'Ar très peu épais (1-4ML). Les fonctions d'excitation expérimentales sont beaucoup plus larges dans ce cas. On s'est demandé si les résultats théoriques obtenus dans ce cas sont tributaires du modèle diélectrique continu employé dans cette étude.

Dans le cas de la description microscopique de la couche d'Ar, une approche dynamique nécessiterait une base très grande, de taille égale à la taille de la base angulaire utilisée dans le cas statique (pour  $l_{max} = 30$ , la taille de la base angulaire est d'environ 240 pour chacune des composantes de la résonance) fois la taille d'une base de fonctions propres vibrationnelles de la molécule (typiquement 14 voies). Ce calcul est difficilement envisageable et nous n'avons pas tenté de le réaliser. On peut toutefois essayer d'estimer l'impact sur les résultats en dynamique de l'emploi du modèle microscopique. Ces estimations sont basées sur le fait que les structures dans les sections efficaces d'excitation vibrationnelle de  $N_2$  sont très sensibles à la durée de vie de la résonance : un simple raccourcissement ou allongement de la durée de vie de la résonance peut changer la structure de "boomerang".

Rappelons tout d'abord les caractéristiques statiques de la résonance dans les deux modèles, microscopique et milieu continu, pour la distance d'adsorption de la molécule d'azote. Dans le cas du milieu diélectrique continu, la hauteur d'adsorption considérée était de  $9.04a_0$  par rapport au plan image du métal, correspondant à une distance d'adsorption de  $3.3a_0$  par rapport à l'interface diélectrique - vide. Dans le cas du modèle microscopique, l'une des géométries d'adsorption les plus probables correspond à la molécule orientée à plat en site "long bridge" adsorbée à une distance de  $10.3a_0$  du plan image du métal. Les caractéristiques des résonances dans les conditions supposées d'adsorption de la molécule dans ces deux descriptions sont résumés dans le tableau 5.5.

On remarque que l'énergie des résonances n'est pas autant abaissée dans le cas microscopique que dans le cas du milieu continu mais que par contre la durée de vie de ces résonances est aussi fortement allongée. On doit donc s'attendre à ce que les effets dus à l'allongement de la durée de vie sur l'excitation vibrationnelle soient encore plus forts dans l'approche microscopique. Les sections efficaces que l'on obtiendrait avec l'approche microscopique ne ressembleraient donc pas plus à celles obtenues expérimentalement. Il y a cependant plusieurs raisons qui font que la comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques est difficile pour le cas supposé d'une monocouche d'Ar :



	Symétrie	Modèle microscopique	MDC
Energie (eV)	"S"	1.254	1.117
	"A"	1.207	1.080
Largeur (eV)	"S"	0.171	0.264
	"A"	0.346	0.391

**TAB. 5.5:** *Caractéristiques de la résonance pour la molécule de  $N_2$  adsorbée sur une monocouche d'Ar/ métal calculées avec le modèle microscopique et avec le modèle diélectrique continu.*

- La géométrie d'adsorption de la molécule, même à 0K, n'est pas unique, comme l'on a vu au paragraphe 5.3. Une moyenne statistique sur les caractéristiques de la résonance qui prendrait en compte toutes les orientations et sites d'adsorption possibles est alors nécessaire.
- Dans les conditions expérimentales (à 14K), la vibration thermique molécule - substrat et les phonons du substrat modifient le potentiel d'interaction molécule -substrat et peuvent changer aussi la géométrie d'adsorption de la molécule.
- Les défauts de la monocouche peuvent mener à l'adsorption de molécules de  $N_2$  directement sur le métal. Ceci peut en partie expliquer aussi le décalage vers les basses énergies observés dans les sections efficaces expérimentales par rapport aux sections théoriques. Une étude théorique de cette situation correspondrait alors à la situation où la molécule est adsorbée dans un site de substitution dans la couche d'Ar. Ce dernier effet est vraisemblablement le plus fort. On peut noter que, pour des couches d'Ar épaisses, cet effet, bien que présent, doit influencer très peu les résultats et ne doit donc pas remettre en cause l'accord théorie - expérience obtenu pour les couches épaisses ( 8-32ML) (voir l'appendice)
- Dans le cas de l'expérience, le substrat métallique est un polycristal, ce qui peut influencer la géométrie d'adsorption de la monocouche mais aussi influencer le signal d'électrons à cause des diffusions par le substrat.

## 5.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés statiques (énergie et largeur) de la résonance  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ ) dans le cas où la molécule de  $N_2$  est adsorbée sur une monocouche d'Ar déposée sur métal.

La géométrie d'adsorption d'une molécule unique d'azote sur une monocouche d'Ar déposée sur métal a été déterminée dans un premier temps. Nous avons trouvé que la molécule se met préférentiellement à plat sur la surface au dessus des vallées situées entre les atomes d'Ar et que les géométries d'adsorption de la molécule dans ces vallées sont énergétiquement pratiquement indiscernables. Pour des raisons de symétrie, on a retenu comme structure d'adsorption la géométrie correspondant à la molécule à plat en site "long bridge" à une distance de  $10.3a_0$  du plan image du métal.

L'emploi de l'approche microscopique de la couche d'Ar dans le calcul des propriétés résonnantes (énergie et largeur) (effectué avec la méthode CAM) a nécessité une étude de convergence avec la taille de la base angulaire et le nombre d'atomes d'Ar à prendre explicitement en compte. Nous avons montré que les propriétés résonnantes convergent très vite avec ces paramètres et qu'il suffit de prendre en compte explicitement un nombre très restreint d'atomes d'Ar (les 14 atomes d'Ar plus proches de la molécule suffisent !). On a attribué ce résultat au fait que les propriétés résonnantes sont dominées par l'environnement proche de la molécule.

La résonance d'une molécule adsorbée à  $10.3a_0$  du plan image du métal dans différents sites (ponté et apical) et/ou pour différentes orientations (molécule debout ou couchée sur la surface) est stabilisée en énergie et largeur par rapport à la molécule isolée ou adsorbée sur métal propre. Des effets de corrugation de la couche se font également sentir sur les résonances considérées.

Les caractéristiques de la résonance en fonction de la distance d'adsorption pour des molécules à plat en site "long bridge" et "short bridge" ont mis en évidence deux types d'effets : des effets interférentiels, pour toute la gamme de distances molécule - substrat étudiée et des effets de cristallographie, sensibles surtout à de courtes distances molécule - substrat. Une comparaison entre ces résultats et ceux obtenus avec le modèle de diélectrique continu a montré que le modèle continu reproduit en grandes lignes les effets introduits par la couche d'Ar ; effets interférentiels et stabilisation en énergie.



# Bibliographie

- B. Bahrim, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Electronic excitation by electron impact of the  $O_2$  molecule physisorbed on a metal*. J. Chem. Phys., **104**, 10014, 1996.
- D. T. Birtwistle et A. Herzenberg. *Vibrational excitation of  $N_2$  by resonance scattering of electrons*. J. Phys. B, **4**, 53, 1971.
- N. Chandra et A. Temkin. *Hybrid theory and calculation of  $e - N_2$  scattering*. Phys. Rev. A, **13**, 188, 1976.
- J. E. Demuth, D. Schmeisser, et Ph. Avouris. *Resonance scattering of electrons from  $N_2$ , CO,  $O_2$  and  $H_2$  adsorbed on a silver surface*. Phys. Rev. Lett., **47**, 1166, 1981.
- V. Djamo, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Low-energy electron scattering by  $N_2$  molecules physisorbed on Ag : study of the resonant vibrational excitation process*. Phys. Rev. B, **51**, 5418, 1995.
- V. Djamo, D. Teillet-Billy, et J. P. Gauyacq. *Resonant vibrational excitation of  $N_2$  molecules physisorbed on a metal surface : effect of the molecular axis orientation*. Surf. Sci., **346**, 253, 1996.
- W. Domke et L. S. Cederbaum. *Theory of the vibrational structure of resonances in electron - molecule scattering*. Phys. Rev. A, **16**, 1465, 1977.
- L. Dubé et A. Herzenberg. *Absolute cross sections from the "boomerang model" for resonant electron - molecule scattering*. Phys. Rev. A, **20**, 194, 1979.
- J. P. Gauyacq. *Dynamics of Negative Ions*. World Scientific, Singapore, 1987.
- A. Gerber et A. Herzenberg. *Resonance scattering of electrons from  $N_2$  adsorbed on a metallic surface*. Phys. Rev. B, **31**, 6219, 1985.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, vol.3*. Krieger Publishing Co, Florida, 1991.
- P. J. Jennings, R. O. Jones, et M. Weinert. *Surface barrier for electrons in metals*. Phys. Rev. B, **37**, 6113, 1988.
- Q. B. Lu, A. D. Bass, et L. Sanche. *Superinelastic Electron Transfer : Electron Trapping in H<sub>2</sub>O Ice via the N<sub>2</sub><sup>-</sup> (<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>) Resonance*. Phys. Rev. Lett., **88**, 147601, 2002.
- D. C. Marinica, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, M. Michaud, et L. Sanche. *Resonant electron scattering by molecules adsorbed on rare - gas films : N<sub>2</sub> vibrational excitation via the N<sub>2</sub><sup>-</sup> (<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>)*. Phys. Rev. B, **64**, 085408, 2001.
- A. Marmier, C. Ramseyer, P. N. M. Hoang, C. Girardet, J. Goerge, P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David, et G. Comsa. *Adsorption and structure of N<sub>2</sub> on copper(110)*. Surf. Sci., **383**, 321, 1997.
- M. Michaud et L. Sanche. *The <sup>2</sup>Π<sub>g</sub> shape resonance of N<sub>2</sub> near a metal surface and in rare gas solids*. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., **51**, 237, 1990.
- R. E. Palmer et P. J. Rous. *Resonances in electron scattering by molecules on surfaces*. Rev. Mod. Phys., **64**, 383, 1992.
- G. Perluzzo, L. Sanche, C. Gaubert, et R. Baudoing. *Thickness-dependent interference structure in the 0-15 eV electron transmission spectra of rare-gas films*. Phys. Rev. B, **30**, 4292, 1984.
- P. J. Rous. *The lifetime and energy of the <sup>2</sup>Π<sub>g</sub> shape resonance of N<sub>2</sub> adsorbed on Ag(111) : the role of the substrate electronic structure*. Surf. Sci., **326**, 67, 1995a.
- P. J. Rous. *Negative Ion Formation in Adsorbed Molecules : The Role of Surface States*. Phys. Rev. Lett., **74**, 1835, 1995b.
- P. J. Rous. *Layer-KKR theory of negative-ion formation in adsorbed molecules*. Phys. Rev. B, **53**, 11076, 1996.
- L. Sanche. *Low-energy electron scattering from molecules on surfaces*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., **23**, 1597, 1990.

- L. Sanche et M. Michaud. *Resonance-enhanced vibrational excitation in electron scattering from O<sub>2</sub> multilayer films*. Phys. Rev. Lett., **47**, 4008, 1981.
- D. Schmeisser, J. E. Demuth, et Ph. Avouris. *Electron-energy-loss studies of physisorbed O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Ag and Cu surfaces*. Phys. Rev. B, **26**, 1457, 1982.
- B. I. Schneider, M. Le Dourneuf, et Vo Ky Lan. *Resonant vibrational excitation of N<sub>2</sub> by low-energy electrons : an ab initio R-matrix calculation*. Phys. Rev. Lett., **43**, 1926, 1979.
- G. J. Schulz. *Vibrational excitation of nitrogen by electron impact*. Phys. Rev., **125**, 229, 1962.
- G. J. Schulz. *Resonances in electron impact on diatomic molecules*. Rev. Mod. Phys., **45**, 423, 1973.
- S. F. Wong. *non publié, cité dans Dubé et Herzenberg*. 1979.

## **BIBLIOGRAPHIE**

---

# Chapitre 6

## Conclusions

Je me suis intéressée tout au long de cette thèse aux propriétés des états électroniques excités en surface et plus précisément à la façon dont ces propriétés sont perturbées par la présence d'une couche ultramince d'isolant, dans ce cas une couche d'Ar, déposée sur un métal. On a cherché notamment des effets de changement de durée de vie des états excités, paramètre clef dans la réactivité en surface induite par électrons. Les états étudiés ont été de deux types : des états délocalisés à la surface comme les états image, les résonances image et les résonances de puits quantique, et des états localisés sur des adsorbats moléculaires comme les résonances d'ion négatif formées par impact d'un électron de faible énergie.

Jusqu'à présent, le potentiel entre un électron et une couche diélectrique de gaz rare déposée sur un métal avait été traité essentiellement dans le cadre de l'approche du milieu diélectrique continu. Nous avons considéré qu'une telle approche n'était pas réaliste dans le cas des couches diélectriques d'épaisseur atomique (quelques monocouches) : d'une part, les propriétés électroniques de ces couches sont a priori différentes des propriétés électroniques du diélectrique massif, d'autre part les interfaces vide - diélectrique et diélectrique - métal ont une extension spatiale comparable à celle des couches et doivent, par conséquent, être traitées de manière adaptée. Nous avons proposé dans cette thèse un modèle microscopique tridimensionnel pour décrire l'interaction entre un électron de faible énergie (quelques eV autour du niveau du vide) et des couches d'Ar ultraminces (1 à 4 monocouches).

La démarche a été de construire un potentiel électron - couche d'Ar sans aucun paramètre



## Chapitre 6: Conclusions

---

ajustable. Les trois étapes impliquées dans la réalisation de cet objectif sont résumées ci-après :

- Détermination de la structure d'adsorption de quelques couches d'Ar sur métal (dans le cas présent, Cu(100)). Nous avons trouvé que les monocouches d'Ar s'empilent dans une structure de type *cfc* dans la direction (111) et que les structures dans les monocouches sont incommensurables avec le substrat. La présence du métal et la taille finie de la couche adsorbée ont mené à des distances entre les monocouches plus petites que dans le solide massif d'Ar et à des distances interatomiques plus grandes à l'intérieur de chaque couche.
- Détermination du potentiel d'interaction entre un électron et un atome isolé d'Ar. Nous avons ajusté un potentiel modèle afin de reproduire les données de diffusion (déphasages *s*, *p* et *d*) électron - atome d'Ar à basse énergie (0-6eV). Ce potentiel est répulsif à très courte portée, très attractif à courte portée (le potentiel admet deux états liés, *s* et *p*) et de polarisation à longue portée.
- Détermination du potentiel d'interaction entre un électron et les couches de diélectrique adsorbées sur métal. Ce potentiel a été construit à partir des potentiels électron - atome d'Ar, en tenant compte des polarisations mutuelles des atomes d'Ar et de la polarisation des atomes par le métal. L'interaction entre l'électron et le métal a été traitée par un potentiel modèle monodimensionnel de Jennings (Jennings et al., 1988) dans le cas des métaux à électrons libres et de Chulkov (Chulkov et al., 1999) dans le cas des métaux à bande interdite projetée.

La description microscopique du diélectrique a été validée par un calcul de la structure électronique de la bande de conduction de l'Ar solide à des énergies proches du fond de la bande. L'énergie du fond de la bande de conduction et la masse effective de l'électron près du fond de la bande que nous avons trouvées sont en très bon accord avec les valeurs données par d'autres études. Nous avons conclu que la dépolarisation mutuelle des dipôles d'Ar induits par l'électron dans le solide est essentielle pour le positionnement correct du fond de la bande de conduction, très important dans l'étude des états excités. Cette dépolarisation à l'échelle microscopique construit la permittivité électrique  $\epsilon$  du solide, et donc son caractère diélectrique.

La première application du modèle microscopique développé a concerné des états électroniques excités en surface à caractère bidimensionnel (localisés dans la direction normale à la surface et délocalisés parallèle à la surface) dans le système Ar (1 à 4 monocouches) déposé sur métal. Les propriétés de ces états ont été calculées par une méthode de propagation de paquets d'ondes à 3D. Résumons les situations analysées et les résultats trouvés :

- 
- Les états images ( $n=1,2,3$ ) sur Cu(100) sont très perturbés lors de l'adsorption des couches d'Ar du fait de la localisation des états à l'extérieur du métal, dans la région où l'on amène l'adsorbat. Les fonctions d'onde des états, calculées dans une approche monoélectronique d'états liés, montrent que le caractère d'état image est conservé pour tous les états ( $n=1,2,3$ ) et épaisseurs (1 à 4ML) étudiés et que les énergies de ces états se trouvent en dessous du fond de la bande de conduction dans la direction normale à la surface, en face de la bande interdite projetée des couches d'Ar. L'effet principal introduit par ces couches est de découpler les états image et le métal. On a ainsi montré qu'une couche ultramince d'Ar (même une monocouche) est un bon isolant. Le déclin des états image (à  $k_{\parallel} = 0$ ) se fait par transmission à travers la couche d'Ar suivie d'une collision inélastique avec les électrons du métal. Les durées de vie, calculées dans une approche simple à partir des pénétrations des fonctions d'onde dans le métal, augmentent avec l'épaisseur de la couche, elles gagnent 2 à 3 ordres de grandeur entre le cas du métal propre et celui d'Ar(4ML)/Cu(100). Grâce au modèle 3D de la couche d'Ar, nous avons pu calculer les changements des masses effectives dûs à la présence de la couche d'Ar et nous avons trouvé des valeurs très proches de la masse de l'électron libre. L'étude des états image a été motivée par des expériences très récentes de photoémission à deux photons résolue en temps (TR-2PPE) sur ce système réalisées dans le groupe du Prof. Höfer à Marburg, Allemagne (Marinica et al., 2002), (Berthold et al., 2004). Les résultats que nous avons trouvés sont en excellent accord quantitatif avec les résultats expérimentaux.
  - Nous avons montré que des résonances image, inexistantes sur un métal à électrons libres nu, existent suite à l'adsorption de quelques couches d'Ar sur le métal. Les énergies de ces résonances sont presque identiques aux énergies des états image sur Ar/ Cu(100), ce qui signifie que les deux types d'états sont localisés dans la même région de l'espace. Le déclin des résonances image dans le métal est principalement monoélectronique, il se fait par transmission à travers la couche. Les résonances images sur ce système n'ont pas été observées expérimentalement jusqu'à présent. Les durées de vie de ces états, plus courtes que celles des états image, montrent que les résonances image devraient être accessibles à la mesure dans les expériences de type pompe-sonde résolues en temps (TR – 2PPE). Cette étude théorique a ainsi une valeur de prédiction.
  - Pour Ar (2 à 4 monocouches)/Cu(100) nous avons mis en évidence l'existence de résonances de puits quantique, associées à la quantification du mouvement électronique dans la couche d'Ar de taille finie. Le déclin monoélectronique de ces états vers le vide l'em-

## Chapitre 6: Conclusions

---

porte sur le déclin biélectronique vers le métal. Du fait de la localisation des états dans la couche d'Ar, la dispersion des énergies avec  $k_{\parallel}$  correspond à une masse effective proche de celle de l'électron dans le solide d'Ar. Les largeurs des états sont de plus en plus petites au fur et à mesure que  $k_{\parallel}$  augmente. Les résonances images ont pu être observées expérimentalement dans le groupe du Prof. Höfer (Höfer, 2003).

- Le modèle microscopique que nous avons développé s'est montré supérieur aux autres modèles plus simples utilisés dans la littérature pour l'étude des états image sur Ar (1-4ML)/Cu(100) : d'une part, le modèle de diélectrique continu n'a pas été capable de reproduire les caractéristiques des états en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar, d'autre part le potentiel monodimensionnel développé par Berthold et al (Berthold et al., 2004) est basé sur des paramètres ajustables sur les propriétés des états image. Le modèle microscopique présente en outre l'avantage de permettre l'étude du mouvement électronique parallèle à la surface.
- Pour le système étudié, les états de puits quantique sont situés à énergie positive par rapport au niveau du vide et les états images à énergie négative (au point  $\bar{\Gamma}$ ). Ces deux types d'états sont alors très bien séparés, à la différence des couches des autres gaz rares étudiés par ailleurs (Kr et Xe) où les deux types d'états sont mélangés.

Une amélioration possible de la modélisation des propriétés des états images sur Ar (1-4ML)/Cu(100) est le calcul "many-body" des durées de vie de ces états. Nous avons démarré à ce sujet une collaboration avec le groupe des Prof. Echenique et Chulkov à San Sebastian, Espagne. Ce calcul devrait utiliser notre potentiel 3D de la couche d'Ar pour déterminer les fonctions d'ondes du métal et avec ces fonctions la réponse du métal pour accéder ensuite à la self énergie de l'électron excité. Avec ce type d'approche, non seulement la perturbation de la couche d'Ar par le métal, mais aussi celle du métal par la couche d'Ar serait prise en compte. Ce calcul est faisable mais il demande à l'heure actuelle un effort numérique considérable.

La deuxième application à laquelle nous nous sommes intéressés dans cette thèse a été l'influence d'une monocouche d'Ar déposée sur un métal à électrons libres sur la résonance  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ ) de la molécule d'azote adsorbée sur ce système. Pour calculer les caractéristiques de la résonance (énergie et largeur), nous avons utilisé la méthode CAM statique que nous avons adaptée à la symétrie du système. Les conclusions de cette étude sont résumées ci-dessous :

- Nous avons déterminé la géométrie d'adsorption d'une molécule unique sur une mono-

- 
- couche d'Ar déposée sur métal. La molécule a tendance à se mettre à plat au dessus de la surface, dans des vallées situées entre les atomes d'Ar. Plusieurs géométries sont équivalentes du point de vue de l'énergie d'adsorption de la molécule sur le substrat. Nous avons retenu comme géométrie d'adsorption la molécule à plat sur la surface en site "long bridge", adsorbée à une distance de  $10.3a_0$  du plan image du métal. Cette géométrie est située au centre de la zone de sites possibles d'adsorption et présente une haute symétrie.
- La méthode CAM a été pour la première fois utilisée avec un modèle microscopique de couche infinie parallèlement à la surface. Une étude de convergence des propriétés de la résonance (énergie et largeur) avec le nombre d'atomes d'Ar à traiter explicitement a permis de montrer qu'il suffit de considérer explicitement les atomes d'Ar proches de la molécule (14 atomes suffisent) tout en prenant en compte le potentiel créé près du centre de la molécule par les atomes d'Ar lointains. On a interprété ce résultat par le fait que seule est importante la diffusion des électrons reliée à l'orbitale résonante, c'est à dire "filtrée" par la résonance.
  - Les propriétés de la résonance (position énergétique et durée de vie) sont sensibles à l'orientation et à la distance de la molécule par rapport au substrat. Nous avons montré que les propriétés de la résonance sont modifiées essentiellement à cause de deux effets : l'interférence de la fonction d'onde résonante avec la fonction d'onde réfléchie à l'interface monocouche d'Ar - vide et les couplages entre l'orbitale résonante et les autres ondes partielles. Le comportement (oscillations) des largeurs de la résonance en fonction de la distance molécule - substrat a montré un évident effet interférentiel. Près de la surface, des effets liés à la cristallographie de la couche ont été de plus mis en évidence.
  - Pour une distance molécule - substrat égale à la distance d'adsorption, la résonance est stabilisée en énergie et en largeur par rapport à la molécule isolée ou adsorbée sur un métal propre à la même distance du métal.
  - Comme il a été dit dans le corps de la thèse, l'étude de la dynamique dans le cas de  $N_2$  et de la résonance  $N_2^- (^2\Pi_g)$  conduisant à l'excitation vibrationnelle est difficilement envisageable. On a estimé, au vu des propriétés statiques de la résonance établies dans le cadre de la description microscopique, que les sections efficaces théoriques d'excitation vibrationnelle de la molécule d'azote adsorbée sur une monocouche d'Ar devraient avoir un comportement tout à fait similaire à celles calculées avec le modèle de milieu continu. En particulier, on ne peut pas s'attendre à ce que les structures dans ces sections puissent apparaître élargies par rapport au calcul fait dans le cadre du modèle du diélec-

## Chapitre 6: Conclusions

---

trique continu. Ceci nous a conduit à suggérer plusieurs autres origines possibles pour les élargissements observés dans les sections efficaces expérimentales dans le cas des monocouches de gaz rare sur métaux.

En perspective directe de ce travail, nous pouvons envisager des extensions telles que l'étude des caractéristiques de la résonance de la molécule sonde adsorbée sur plusieurs monocouches d'Ar. Ceci serait intéressant puisque les propriétés électroniques des couches ultraminces changent très vite avec la taille de ces objets. La molécule pouvant s'adsorber aussi à l'intérieur de la couche d'Ar, une autre étude intéressante serait la considération des deux sites particuliers et très différents de ceux discutés dans la thèse : les sites d'insertion et de substitution. On doit s'attendre en particulier à ce que la couche soit transparente pour l'une des composantes de la résonance mais que par contre l'autre composante soit fortement confinée par les atomes de gaz rare proches.

Dans le cas des couches ultraminces de gaz rare déposées sur métal, une application intéressante serait l'étude des perturbations des états images par la présence de défauts, de marches ou d'îlots sur la surface. Le modèle 3D du diélectrique est dans ce cas très utile.

En ce qui concerne les autres gaz rares, on a déterminé de la même manière que pour l'Ar un potentiel modèle électron - Ne. Des études similaires à celles présentées dans cette thèse présentent l'intérêt que le fond de la bande de conduction du Ne massif est situé à une énergie plus grande et ainsi le couplage entre les états excités en surface et le métal est a priori affaibli. Malheureusement il n'y a pas d'études expérimentales sur ce système, vraisemblablement dû au fait que le piégeage du Ne sur la surface d'un métal demande des températures très basses. Par contre la richesse de données expérimentales sur des systèmes de taille finie impliquant le Xe rend ce système particulièrement intéressant et la construction d'un potentiel modèle pour le Xe reste à ce jour un défi.

Le développement du modèle microscopique a trouvé ainsi un type d'applications dans l'étude de système de couches ultraminces déposées sur métaux. Nous avons pu montrer de quelle manière les propriétés électroniques de ce système modifient les caractéristiques des états excités en surface, intermédiaires très importants de la réactivité. Un tel modèle microscopique peut s'appliquer à d'autres objets diélectriques tels que des agrégats de gaz rare. Dans une étude qui ne fait pas l'objet de cette thèse nous avons considéré l'excitation électronique de la molécule d'oxygène immergée dans un agrégat de gaz rare (formé d'atomes de Ne et non

---

pas d'Ar, à cause de difficultés de convergence) de taille croissante. Le but a été de sonder comment la structure électronique de l'agrégat modifie les propriétés d'excitation induite par impact d'électrons sur cette molécule.



# Bibliographie

- W. Berthold, F. Rebentrost, P. Feulner, et U. Höfer. *Influence of Ar, Kr and Xe layers on the energies and lifetimes of image-potential states on Cu(100)*. Appl. Phys. A, **78**, 131, 2004.
- E. V. Chulkov, V. M. Silkin, et P. M. Echenique. *Image potential states on metal surfaces : binding energies and wave functions*. Surf. Sci., **437**, 30, 1999.
- U. Höfer. *communication personnelle*. 2003.
- P. J. Jennings, R. O. Jones, et M. Weinert. *Surface barrier for electrons in metals*. Phys. Rev. B, **37**, 6113, 1988.
- D. C. Marinica, C. Ramseyer, A. G. Borisov, D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, W. Berthold, P. Feulner, et U. Höfer. *Effect of an Atomically Thin Dielectric Layer on the Surface Electron Dynamics : Image-Potential States in the Ar/Cu(100) System*. Phys. Rev. Lett., **89**, 046802, 2002.





# Appendice

## Resonant electron scattering by molecules adsorbed on rare-gas films: $N_2$ vibrational excitation via the $N_2^- (^2\Pi_g)$ resonance

D. C. Marinica, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq

*Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires, Unité Mixte de Recherche CNRS-Université Paris Sud UMR 8625, Bât 351, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France*

M. Michaud and L. Sanche

*Groupe des Instituts de Recherche en Santé du Canada en Sciences des Radiations, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada J1H 5N4*

(Received 28 November 2000; published 3 August 2001)

Vibrational excitation by low-energy electron impact of  $N_2$  molecules physisorbed on rare-gas films is studied both experimentally and theoretically in the energy range of the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance. The experimental measurements provide the energy dependence of the vibrational excitation (i.e., the excitation function) and the overtone ratio for solid films of Ar with thickness varying between 1 and 32 monolayers condensed on a Pt substrate. The oscillations in the excitation function (i.e., the “boomerang” structure) are deeply modified by the presence of the rare-gas film. The theoretical study, using a dielectric continuous medium modeling of Ar and Xe rare-gas films, shows that the experimental observations are linked to a lowering of the energy and an increase in the lifetime of the resonance on the solid rare-gas film, which strongly influences the boomerang oscillations. The various features observed in the excitation function are attributed to the presence of a potential barrier at the dielectric-vacuum interface.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.085408

PACS number(s): 79.20.-m, 79.60.Dp, 34.80.Gs

### I. INTRODUCTION

A major challenge in surface science is to induce and control chemical reactions at interfaces both at the macroscopic and microscopic levels. Along the reactive route from reactants to products, transient species can be formed. Controlling the formation and decay of these transient intermediate states would allow one to act more efficiently on the entire reactive process. A large class of surface reactions involves a charge transfer as an intermediate step. Transient negative ions (i.e., electron resonances) play an important role in reactions and in particular in surface reactions.<sup>1-4</sup> This has been clearly demonstrated for excitation, fragmentation, and desorption processes. In all of these processes, the formation of a transient negative ion allows the transfer of energy from electronic motion to nuclear motion. Given a resonance vibrational coupling, the efficiency of this transfer depends on the resonance lifetime, which can be strongly dependent on the molecular environment. Numerous studies have focused on resonance-mediated electron impact vibrational excitation and dissociative attachment of molecules physisorbed on bare metal surfaces; the effect of the neighboring metal on the resonance characteristics (energy position and width) as well as on the energy transfer itself have been discussed. In the present work, we investigate both experimentally and theoretically the dynamics of vibrational excitation by low-energy electron impact of  $N_2$  molecules physisorbed on an insulating rare-gas film.

Vibrational excitation of  $N_2$  molecules by low-energy electron impact is dominated by the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance. In the free molecule, this resonance is located at 2.3 eV and its width is around 0.4 eV at the  $N_2$  equilibrium position, which corresponds to a lifetime of the order of the vibrational pe-

riod. This resonance is not sufficiently long lived to allow the quantization of its nuclear motion. The resonance decays by electron emission in the course of nuclear motion, and the molecule only vibrates once during the collision. The interference between electron emission at different times of the vibrational motion leads to the appearance of so-called “boomerang” oscillations in the energy dependence of the vibrational excitation cross sections. Herzberg theoretically described these in the 1970s.<sup>5,6</sup> The boomerang pattern is different for each final vibrational channel. It is extremely sensitive to the characteristics of resonant scattering, which makes the  $N_2$  molecule a very appealing probe to study perturbations introduced by the environment on a transient negative ion.

Quite a few theoretical and experimental studies have been devoted to the case of transient negative ions on bare metal surfaces. For free-electron metals, the dominant perturbation is caused by the image charge interaction that results in the lowering of the energy position of the resonance and in the increase of the resonance width. This was recognized very early<sup>7-10</sup> and led to qualitative discussions of various experimental results on the resonant vibrational excitation of physisorbed molecules.<sup>11-15</sup> As for theoretical studies of the electron impact vibrational excitation process itself,<sup>16</sup> they revealed that besides the changes in the resonance energy and width, the presence of a metal surface introduces an asymmetry in space that strongly influences the excitation process and in particular the overtone excitation. In the case of non-free-electron metal surfaces, the peculiarities of the band structure of a metal have also been shown to influence the position and width of transient states interacting with the metal. Rous<sup>17</sup> showed that it could lead to an increase or a decrease of the resonance width.

Transient states in an insulating environment also re-

ceived some attention. Condensed gases and in particular rare gases provide a simple system, the prototype of insulating thin films, modifying the electronic environment of a molecule. Dissociative electron attachment (DEA) in condensed gases has been studied in detail experimentally either in the case of a pure condensed molecular gas or with a rare gas used to dilute the active molecule or separate it from the substrate.<sup>18</sup> Energy shifts of the DEA reaction and the change of selection rules, as well as reactions in the condensed layers induced by DEA have been reported.<sup>19</sup> Theoretical studies are scarcer. The DEA process in halogen containing molecules adsorbed on rare-gas solid (RGS) films has been modeled by simply introducing an energy shift of the transient negative ion into the DEA treatment of the free molecule.<sup>20,21</sup> This accounted well for the experimentally observed increase of the DEA cross section by several orders of magnitude when going from the free molecule to the adsorbed system.<sup>20,21</sup>

Transient electronic states analogous to those involved in resonant electron scattering are present in other experiments. Recently, the development of time-resolved two-photon photoemission (TR-2PPE) experiments in the femtosecond range allowed a direct study of some of these states. These are located below the vacuum level in contrast to the molecular resonances probed by electron scattering. In the case of adsorbate-induced states on surfaces such as Cu(111), very-long-lived states have been observed;<sup>22,23</sup> this feature has been shown to be related to the effect of the electronic band structure and more specifically to the presence of a projected band gap that blocks the electron transfer between the adsorbate and the substrate.<sup>24</sup> Image states at surfaces and in particular their perturbation by an insulating layer on the surface (rare gas or condensed molecules) (Refs. 25–28) also received considerable attention. Image states, in which an electron is trapped in the long-range image charge potential and travels in front of the surface, are the delocalized equivalent of the transient negative-ion states that are localized on an adsorbate. Their characteristics (energy and lifetime) are quite sensitive to the surface environment. Theoretical studies of this problem have been developed by modeling the electrostatic potential modifications introduced by the presence of an insulator layer on the metal surface.<sup>26,28</sup> Finally, one should mention studies of negative-ion formation by electron impact on a molecular layer adsorbed on a metal surface and covered by an insulating overlayer,<sup>29</sup> which also imply modifications of transient state characteristics due to an insulating environment. The survival of these negative ions during their escape from the surface has been studied using an electrostatic modeling of the insulator layer effect,<sup>30</sup> and the corresponding predictions have been successfully compared to the experimental data.

In the past, we have extensively studied the excitation and reactive processes induced by electron impact on condensed gases.<sup>1,2</sup> In particular, we can mention the case of a thick film of N<sub>2</sub> condensed on a metal substrate.<sup>31–33</sup> RGS matrix films have been used to dilute the reactive medium, formed by different condensed species. RGS films of variable thickness have also been employed as mere spacers to study the long-range interaction between the metal substrate and condensed

molecules.<sup>34</sup> However, this is not the only possible effect since the RGS film may also modify the electronic environment of the molecule. This has been convincingly shown in Ref. 34 where the  $v=1$  excitation function, measured around the <sup>2</sup>Π<sub>g</sub> resonance energy for 0.1 monolayer (ML) of N<sub>2</sub> physisorbed on an Ar film of variable thickness (i.e., 0–32 ML) condensed on a Pt substrate is presented. At large thicknesses, the boomerang structure is perfectly visible, but is significantly different from that observed in the gas phase. This is clearly observed<sup>34</sup> even for a 32-ML Ar film, for which the N<sub>2</sub> molecule is located at about 100 Å from the metal surface. Besides, the excitation function exhibits a downward energy shift, which increases when the thickness of the RGS film is reduced. This is not surprising since, when the N<sub>2</sub><sup>-</sup> compound state is formed closer to the metal, the attractive image charge potential is stronger. The boomerang structure fades away, however, when the molecule is adsorbed on the bare metal substrate and in the case of the monolayer and bilayer.

The present work is devoted to a joint experimental and theoretical study of the electron impact vibrational excitation of N<sub>2</sub> molecules adsorbed on RGS films condensed on a metal surface so as to explain more adequately these previous results. The latter are now extended to the  $v=2$  and 3 decay channels. Furthermore, we discuss modifications of the dynamics of the N<sub>2</sub> vibrational excitation process and in particular of the “boomerang” oscillations associated with the N<sub>2</sub><sup>-</sup> (<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>) resonance as a function of the thickness of the underlying insulating film. In this way, we can characterize the effect of the environment on the resonance characteristics. In addition to modifications due to the space asymmetry introduced by the insulating surface, the main result is a stabilization of the N<sub>2</sub><sup>-</sup> transient state in front of the RGS spacer. These two effects account well for the intriguing features observed experimentally in the boomerang structure of the excitation functions.

## II. EXPERIMENT

The electron-scattering measurements were performed with a hemispherical electrostatic electron energy loss (EEL) spectrometer<sup>31</sup> having the following characteristics. With polar coordinates defined relatively to the outward normal of the sample, the polar angle of the monochromator (i.e., the angle of incidence,  $\theta_0$ ) can be rotated between 14° and 70° at a fixed azimuthal angle. The polar angle of the analyzer (i.e., the angle of analysis,  $\theta_d$ ) is fixed at 45° at the opposite azimuth. Double-zoom electron lenses mounted at the exit of the monochromator and also at the entrance of the analyzer allow the focusing of the incident and analyzed electron beam on the sample over a wide energy range (e.g., 1–20 eV). An EEL spectrum is obtained by fixing the energy of the monochromator while sweeping the energy of the analyzer. The incident electron energy dependence of a given energy-loss feature, also termed the excitation function, is obtained by sweeping the energy of both the monochromator and analyzer while keeping a difference between their energy equal to the probed energy loss. The EEL spectrometer is housed in a bakeable cryopumped ultrahigh-vacuum system (UHV)<sup>34</sup>

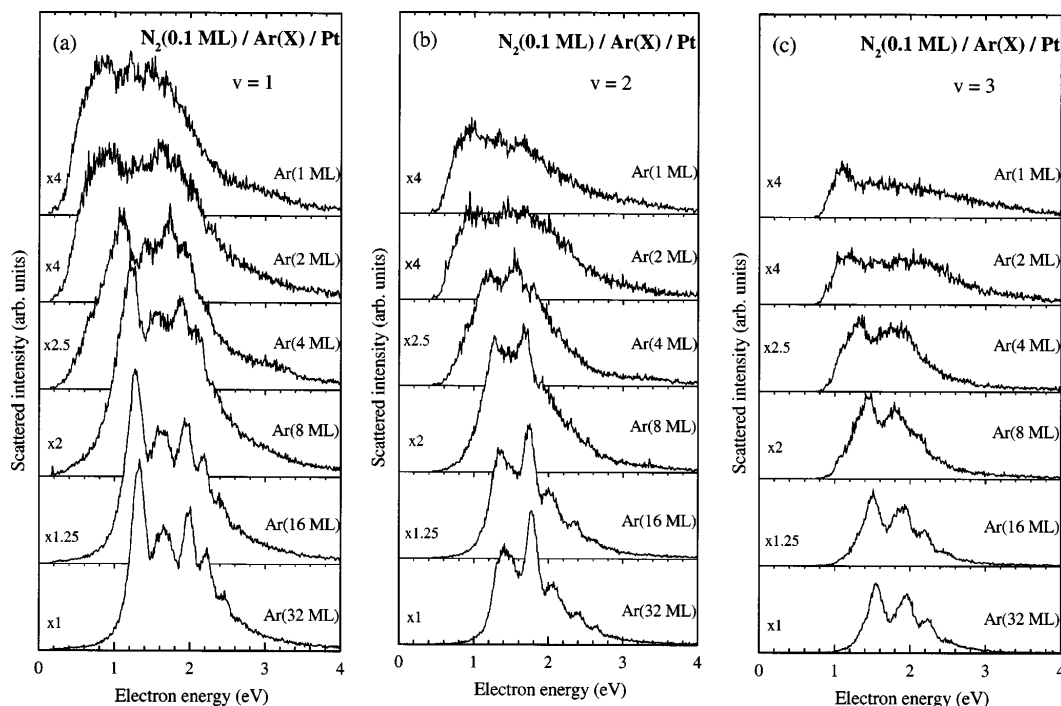


FIG. 1.  ${}^2\Pi_g$  resonance-excitation functions for the  $v=1,2,3$  vibrational levels of 0.1 ML of  $N_2$  physisorbed on a solid Ar film whose thickness is increased from 1 to 32 ML. The angle of incidence,  $\theta_0$ , is  $14^\circ$  and that of analysis,  $\theta_d$ , is  $45^\circ$ .

at a typical base pressure of  $5 \times 10^{-11}$  Torr. The samples to be studied are condensed from gas phases onto a metal substrate cooled at 14 K. The gases initially prepared in a gas-handling manifold are introduced in the system through a valve which is connected to a small tube having an opening located in front of the metal substrate. This latter is electrically isolated and press fitted with a ceramic plate to the tip of the cryopump which is mounted on a bellows to allow for X, Y, Z positioning. The gas-handling manifold consists of two different gas sources connected to a small calibrated volume through bypass and precision-leak valves. In the present experiment, the combined resolution of the selectors was adjusted at 18 meV full width at half maximum (FWHM) for a corresponding current at the substrate of 0.3 nA. For all the results to be shown in the next section, the incident electron energy ( $E_0$ ) scale was calibrated with respect to the vacuum level by measuring, within  $\pm 0.01$  eV, the threshold of the electron current transmitted through the deposited films (i.e., current measured on the substrate).

The metal substrate consists of a  $2.0 \times 1.0$  cm<sup>2</sup> polycrystalline platinum (Pt) ribbon of 0.2 mm nominal thickness supplied by the Ventron Corporation with a stated purity of 99.95%. The ribbon was cleaned by resistive heating in UHV to a temperature of 1500 °C and, in the presence of oxygen, to 900 °C. The EEL spectra obtained after these treatments were free from any spurious vibrational losses. The metal surface could be further characterized from the observation

of low-energy electron diffraction (LEED) threshold interference structures present in the energy dependence of the intensity of the electron beam reflected specularly (i.e., 00 beam). This analysis indicated the presence of disordered Pt microcrystals with a large number of microfacets having the (111) plane parallel to the surface with a strong azimuthal disorder. Ar and  $N_2$  gases were supplied by Matheson of Canada Ltd., both with a stated purity of 99.9995%. The amount of gas leaked into the vacuum system was monitored by the differential pressure drop in the gas-handling manifold. The number of condensed monolayers was estimated to  $\pm 10\%$  from the calibrated amount of gas needed to deposit one monolayer, assuming no change of the sticking coefficient for the adlayers, as previously described.<sup>35,36</sup> We found, from the observation of the amplitude of the quantum-size interferences in the transmitted as well as reflected current in the specular direction, that Ar film grow layer by layer up to eight monolayers in an azimuthally disordered fcc polycrystal with a preferential (111) orientation normal to the surface and with a minimal addition of defects in going up to 50 ML.<sup>35</sup>

### III. RESULTS

In Figs. 1(a), 1(b), and 1(c) we present the  ${}^2\Pi_g$  resonance-excitation functions for the  $v=1, 2$ , and 3 vibrational levels of 0.1 ML of  $N_2$  physisorbed on an Ar spacer,

TABLE I. Overtone excitation ratio as a function of the Ar film thickness.

Rare-gas film thickness (ML)	$\frac{\int \sigma(0 \rightarrow 2) dE}{\int \sigma(0 \rightarrow 1) dE}$		$\frac{\int \sigma(0 \rightarrow 3) dE}{\int \sigma(0 \rightarrow 2) dE}$	
	Theory	Experiment	Theory	Experiment
0	0.22		0.27	
1	0.40	$0.50 \pm 0.04$	0.40	$0.54 \pm 0.04$
2		$0.55 \pm 0.04$		$0.55 \pm 0.04$
4	0.45	$0.56 \pm 0.04$	0.46	$0.55 \pm 0.05$
8	0.47	$0.55 \pm 0.04$	0.49	$0.51 \pm 0.04$
16	0.48	$0.56 \pm 0.04$	0.52	$0.51 \pm 0.04$
32		$0.55 \pm 0.04$		$0.52 \pm 0.04$
Free molecule	0.50	$0.50^a$ $0.47^b$	0.57	$0.69^b$

<sup>a</sup>From Ref. 38.<sup>b</sup>From Ref. 39.

the thickness of which is increased from 1 to 32 ML. The angle of incidence,  $\theta_0$ , is  $14^\circ$  and that of analysis,  $\theta_d$ , is  $45^\circ$ . The boomerang structures present in the three vibrational levels are different from those in the gas phase (see, e.g., Refs. 16 and 37–39) as well as on the bare metal substrate (shown in Fig. 1 of Ref. 33). A striking feature is the drop of the second peak in the boomerang structure of the  $\nu = 1$ . The strong modifications, which are observed even away from the metal, indicate that  $N_2$  adsorbed on a thick rare gas slab experiences a potential quite different from that felt in the free molecule. The overtone excitation ratio, which is defined as the ratio between the  $\nu = 1, 2$ , and 3 excitation functions integrated over the collision energy, is given in Table I as a function of the Ar film thickness. For large film thicknesses, the overtone ratio is virtually constant, thus showing that a convergence of the excitation has been reached. We further note that this limit is close to the value for the free molecule, although the shape of the boomerang structure is different. The same is not true for  $N_2$  molecules physisorbed on a clean metal surface, where it has been shown, both experimentally and theoretically, that the overtone excitation ratio is considerably reduced compared to the free-molecule case.<sup>12,16</sup> This effect has been attributed to both a reduction in the resonance lifetime and the space asymmetry due to the presence of the metal surface.<sup>16</sup>

#### IV. THEORETICAL METHOD

The theoretical description is based on the coupled angular mode (CAM) method, a formulation developed to handle resonant electron scattering by molecules located in an anisotropic environment.<sup>16,40,41</sup> The electron is scattered by the combined molecule-surface system. When molecular adsorption does not perturb too much the electronic properties of the adsorbate and substrate, as in the case of physisorption, the electron-molecule,  $V_{e-mol}$ , and the electron-substrate,  $V_{e-S}$ , interactions can be considered additive and the Hamiltonian for the electron can be written as

$$H = T + V = T + V_{e-mol} + V_{e-S}, \quad (1)$$

where  $T$  is the electron kinetic energy. Up to now this method has been used to treat free molecules or molecules physisorbed on free-electron metal surfaces.<sup>16,40,41</sup> In the present case, the electron-substrate interaction includes the interaction with the rare-gas film and the underlying metal substrate.

#### A. Electron-substrate interaction potential

The present system consists of a single molecule physisorbed on top of a RGS film deposited on the surface of a metal. We mainly consider Ar films of variable thickness. Some results for Xe films are also shown to further illustrate the interpretation of the effect of the RGS film. The rare gases grow on metal surfaces in a fcc structure in the (111) direction. The atomic planes are spaced by a distance  $l_{Ar} = 3.04 \text{ \AA}$  ( $l_{Xe} = 3.58 \text{ \AA}$ ) in the (111) direction. The interface plane is located half a monolayer spacing from the outermost atomic plane. So the thickness  $t$  of a rare-gas film is equal to  $n$  times  $l_{Ar}$  (or  $l_{Xe}$ ), where  $n$  is the number of monolayers of rare gases.

The free-electron metal substrate is described in the jellium approximation. The electron interaction with the combined system of RGS film and metal substrate is described by classical electrostatics, treating the film as a dielectric continuous medium (DCM).<sup>42</sup> The shape of the potential is very close to that used by Hotzel *et al.*<sup>28</sup> The DCM is characterized by two constants: the dielectric constant  $\epsilon$  and the bulk electron affinity (EA). The latter corresponds to the bottom of the conduction band of the bulk dielectric. Depending on the RGS, the bottom of the conduction band is located either below the vacuum level (EA = 0.45 eV for Xe) or above the vacuum level (EA = -0.25 eV for Ar).<sup>43</sup> The  $\epsilon$  dielectric constant ( $\epsilon = 1.7$  for Ar and 2.2 for Xe) has been obtained from the Clausius-Mossotti relation using the atomic polarizability and the volumes of the primitive cells.<sup>43,44</sup>

The electron in front of the metal surface covered by a dielectric slab of thickness  $t$  feels a modified image charge potential. The polarization interaction induced by the negative charge is screened by the dielectric slab depending on its dielectric constant  $\epsilon$ . In this problem, there are two interfaces that separate three different regions of space: the metal substrate ( $z < 0$ ), the dielectric medium ( $0 < z < t$ ), and vacuum ( $z > t$ ). The  $z$  electron coordinate is defined with respect to the metal image plane ( $z = 0$ ). The potential energy of an electron in the various regions is given by

$$V_{e-S}(z) = -\frac{e^2}{4\epsilon} \left( \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt-z} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt+z} + \frac{2 \ln(1+\beta)}{t} \right) - EA, \quad \text{for } 0 < z < t, \quad (2)$$

$$V_{e-S}(z) = -\frac{e^2}{4} \left( \frac{\beta}{z-t} + \frac{4\epsilon}{(\epsilon+1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt+z} \right), \quad \text{for } z > t, \quad (3)$$

with  $\beta = (\epsilon - 1)/(\epsilon + 1)$ ; and

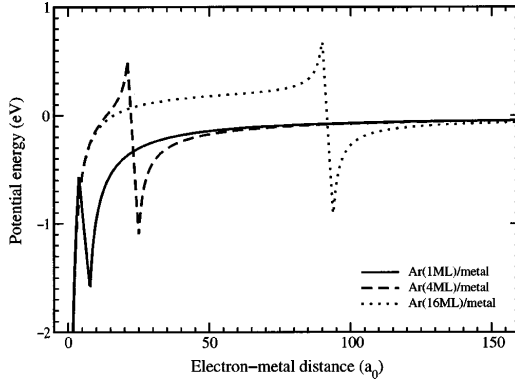


FIG. 2. Electrostatic potential along the normal to the surface for three different Ar film thicknesses in the continuous dielectric model: 1 ML (solid line), 4 ML (long dashed line), and 16 ML (dotted line). The origin of coordinates is the metal image plane.

$$V_{e-s}(z) = -V_0/(1 + Ae^{Bz}), \quad \text{for } z < 0. \quad (4)$$

The potential inside the metal, Eq. (4), has the form proposed by Jennings *et al.*<sup>45</sup> The values of the  $A$  and  $B$  parameters are defined from the jellium parameters  $\lambda$  and  $V_0$  by assuming the continuity of the potential and its derivative at the bare metal surface. In the present case, we have chosen  $\lambda = 0.97a_0^{-1}$  and  $V_0 = 13.74$  eV. The corresponding potential in vacuum (i.e., with no dielectric slab) would be given by

$$V(z) = -\frac{1}{4z}(1 - e^{\lambda z}).$$

At metal- and vacuum-film interfaces, the electrostatic potential presents a discontinuity. Various methods have been proposed to remove these divergences.<sup>26,28,30</sup> In the present work, at the metal-film interface, the potential is chosen to be constant and equal to  $-\lambda/4$ ; it thus joins the relation (4) at  $z=0$  and Eq. (2) inside the dielectric. At the vacuum-film interface, we use the recent prescription of Hotzel *et al.*<sup>28</sup> who introduce a linear variation of the potential between  $t - b/2$  and  $t + b/2$  to remove the divergence at  $t$ . The distance  $b$  is related to the energy jump  $-EA + E_p$ , with  $E_p$  the polarization energy induced by a point charge in the bulk medium of the dielectric constant  $\epsilon$ :

$$b = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \frac{e^2}{2E_p}. \quad (5)$$

For Ar, the polarization energies found in the literature<sup>46</sup> lie between 1 and 1.4 eV, which corresponds to  $b$  values between 2.11 and 2.96 Å. In our calculation, we have chosen  $b_{\text{Ar}} = 2.11$  Å. In the case of Xe,  $b_{\text{Xe}} = 2.73$  Å according to Ref. 28.

Figure 2 presents the electron-substrate interaction potential in the case of Ar slabs of 1, 4, and 16 ML thickness. For a sufficiently thick film (e.g., 16 ML), the potential is relatively flat inside the RGS film and its value corresponds to

the bottom of the conduction band of the bulk dielectric. The potential presents a steep variation near the vacuum-film interface. It appears that this interface effect dominates the potential at small thickness. Because of the importance of the interface region, the DCM should be used with care in the case of thin films. Below, we present results for various thicknesses, but the details are concentrated on the results for thick films.

### B. Electron-molecule interaction:

The electron-molecule interaction is modeled by the effective range theory (ERT) approximation.<sup>47,48</sup> In this method, the electron space around the molecule is cut into two regions. In the outer region ( $r > r_c$ ), where  $r$  is the electron-molecule distance, the electron-molecule interaction is described explicitly via a long-range interaction potential and one assumes the separation of angular modes, which are taken as spherical harmonics  $Y_{lm}$  in the present case of  $N_2$ . The long-range interaction potential is taken from the *ab initio* study of Le Dourneuf *et al.*<sup>49</sup> The effect of the short-range interaction region ( $r < r_c$ ) is treated via a boundary condition on the electron radial wave function  $F_{lm}$  at the boundary  $r = r_c$ :

$$\frac{1}{F_{lm}} \left. \frac{dF_{lm}}{dr} \right|_{r=r_c} = f_{lm}. \quad (6)$$

The boundary condition  $f_{lm}$  depends on the internuclear distance  $R$  of the molecule. In the present work, we followed the same approach as in our previous work on  $N_2$  molecules physisorbed on a metal surface.<sup>10,16</sup> The  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance is associated with a  $d\pi$  ( $l=2, m=\pm 1$ ) wave in the molecular frame. In particular, the ERT modeling of the  $e-N_2$  scattering in the region of the  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance quantitatively reproduces the boomerang structure and the overtone ratios in the case of electron scattering by a free molecule and their modification in the case of a molecule physisorbed on a free-electron metal.<sup>16</sup>

### C. CAM coupled equations

The essence of the CAM method is to expand the electron wave function  $|\Psi\rangle$  over an angular basis that is well adapted to the description of the electron-molecule interaction: the basis of spherical harmonics centered on the molecule. Two types of situations are investigated: electron scattering by a static molecule (fixed internuclear distance  $R$ ) and electron scattering by a vibrating molecule. For the problem of an electron scattered by a molecule with a fixed internuclear distance, one has

$$|\Psi\rangle = \sum_{lm} \frac{1}{r} F_{lm}(r) |Y_{lm}\rangle, \quad (7)$$

where  $F_{lm}$  is the electron radial wave function associated with the  $lm$  angular momentum. The electron-substrate interaction, which is not of spherical symmetry, generates coupling terms between the different spherical harmonics  $\langle lm|V_{e-s}|l'm\rangle$ . In the case where the  $N_2$  molecular axis is



perpendicular to the surface, the molecular axial symmetry is retained and the expansion (7) has to contain only terms with  $m = \pm 1$  to treat the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance. In the case of another orientation of the molecular axis, the symmetry of the problem is lowered, and a few  $m$  terms have to be considered (see the discussion in Ref. 50), leading to the splitting of the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  state into two resonances. Below, we present results for two geometries—molecular axis parallel or perpendicular to the surface—in order to discuss the effect of the adsorption geometry. As shown in Ref. 50, for the parallel geometry, the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  state splits into two resonances with different characteristics: symmetric or anti-symmetric with respect to a plane normal to the surface and containing the molecular axis. The symmetric resonance characteristics (parallel geometry) are very close to those of the doubly degenerate resonance in the perpendicular geometry, whereas the asymmetric one is different, being less perturbed by the presence of the surface. The presentation of the theoretical approach below is done for the perpendicular geometry: the modifications required to treat the parallel geometry case can be found in Ref. 50.

For electron scattering from a fixed-nuclei molecule at energy  $E$ , bringing the expansion (7) into the Schrödinger equation yields a set of coupled radial equations (in the perpendicular geometry,  $m$  is a good quantum number equal to  $+1$  or  $-1$ ):

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 F_{lm}(r)}{dr^2} + V_{e-mol}^{lm}(r) F_{lm}(r) + \sum_{l'} \langle lm | V_{e-s} | l' m \rangle F_{l'm}(r) = E F_{lm}(r), \quad (8)$$

the  $F_{lm}$  radial wave functions verifying the boundary condition (6). The coupling introduced by the electron-substrate interaction does not vanish at infinity and so, after solving the above equations in the spherical harmonics basis, one has to perform a basis change into the angular basis that diagonalizes the interaction at infinity (adiabatic angular modes). The scattering  $S$  matrix can be extracted in this adiabatic angular basis. The analysis of the energy dependence of the corresponding time delay matrix<sup>51</sup> then yields the energy position and width of the  $N_2^-$  resonance perturbed by the surface. Indeed, these energies and widths depend on the molecule internuclear distance.

To study the electron impact vibrational excitation process, one has to describe the electron scattering and molecular vibration at the same time, since the resonance lifetime is of the order of magnitude of the vibrational frequency. The CAM procedure allows treating this problem exactly within the ERT approximation. The total wave function of the system is expanded over the angular basis set *and* over a nuclear basis set; the nuclear basis set is the basis of vibrational wave functions of the neutral  $N_2$  molecule. One thus has

$$|\Psi\rangle = \sum_v \sum_l \frac{1}{r} F_{lm}^v(r) \chi_v(R) |Y_{lm}\rangle. \quad (9)$$

The boundary condition at  $r = r_C$  on the radial wave functions is now written as

$$\sum_v \left\{ \left. \frac{dF_{lm}^v}{dr} \right|_{r=r_C} \delta_{v'v} - \langle \chi_{v'} | f_{lm}(R) | \chi_v \rangle F_{lm}^v(r_C) \right\} = 0. \quad (10)$$

Bringing the expansion (9) into the Schrödinger equation leads to a set of coupled equations for the radial wave functions  $F_{lm}^v(r)$ . Couplings only exist inside each block  $v$ , and the coupled equations are analogous to Eq. (8). Their solution in the spherical harmonics angular basis followed by the transformation into the adiabatic angular mode basis yields the scattering  $S$  matrix in the  $(v, i)$  basis product of the  $N_2$  vibrational basis and of the adiabatic angular mode basis.

#### D. Vibrational excitation probabilities and cross sections

The solution of the CAM coupled equations yields the scattering  $S$ -matrix elements  $S_{v_f k', v_i k}(E)$ , which connect the initial state  $v_i, k$  (vibrational level  $v_i$ , adiabatic angular mode  $k$ ) to the final  $v_f, k'$  state (vibrational level  $v_f$ , adiabatic angular mode  $k'$ ). They depend on the incident collision energy  $E$ . By analogy with the case of scattering by a free molecule, one can define the inelasticity  $I_{v_i \rightarrow v_f}$  for the vibrational transition from the initial vibrational level  $v_i$  to the final level  $v_f$ :

$$I_{v_i \rightarrow v_f}(E) = \sum_{k, k'} |S_{v_f k', v_i k}(E)|^2. \quad (11)$$

The inelasticities play the role of vibrational excitation probabilities; for a free molecule, they are directly proportional to the total excitation cross sections for the various vibrational transitions.

In the presence of the substrate-vacuum interface, the electron space is divided into two regions, the vacuum side and the substrate side, with different asymptotic energies and so different vibrational excitation properties. In an electron-induced excitation process, one can then define four different processes, depending on the regions of space where the incident electron is coming from and where the outgoing electron is going to (see the discussion in Ref. 16). For example, a “usual” scattering experiment will correspond to scattering from and to the vacuum ( $VV$  process). But other processes involving the metal or substrate side ( $M$ ) are also present and important; they involve hot electrons in the substrate. In principle, the adiabatic angular modes belong either to the ( $M$ ) or ( $V$ ) side.

In our previous studies,<sup>16</sup> which involved a free-electron–metal–vacuum interface, the separation between  $V$  and  $M$  adiabatic modes was not fully converged for the finite angular basis used. Instead, we had taken an alternative and efficient method that consists in sharing the excitation probability between the  $M$  and  $V$  sides, according to a classical description of the electron refraction by the long-range image charge potential.<sup>16</sup> In the present case, the strong variation of the electrostatic potential at the substrate–vacuum interface introduces a very efficient effective separation of the adiabatic angular modes. This separation converges with a rather limited size of the angular basis and allows recognizing the adiabatic angular modes belonging to the  $V$  or metal



$M$  sides. Thus we can define the vibrational excitation probabilities for the various processes ( $VV$ ,  $VM$ ,  $MV$ , or  $MM$ ) by restricting the sum in Eq. (11) to the relevant adiabatic angular modes. From these, we can define the “summed” excitation cross sections that are defined as the integrals of the differential excitation cross section over the final angle, averaged over the initial angle, the initial and final angle variation being restricted inside  $M$  or  $V$ . One thus has for the  $VV$  summed cross section, to be compared with scattering experiment results,

$$\sigma_{VV}(v_i \rightarrow v_f) = 2\pi \sum_{k, k' \in V} \frac{1}{k_i^2} |S_{v, k', v_i, k}|^2, \quad (12)$$

where the sum over the angular modes is restricted to the ones belonging to the  $V$  side.  $k_i$  is the electron momentum in the incident channel. Analogous expressions are obtained for the  $VM$ ,  $MV$ , and  $MM$  processes. The factor of 2 in Eq. (12) is associated with the double degeneracy of the  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance in the perpendicular geometry. In the parallel geometry, the two contributions from the two resonances have to be summed.

The following basis set was found to be sufficiently large to reach convergence in the present problem: we used 12 spherical harmonics for the electron angular basis and 14 vibrational levels for the nuclear basis. The size of the system of coupled equations was thus  $12 \times 14$ . Their solution, using the De Vogelaere propagator,<sup>52</sup> was performed in a sphere of radius of  $(300-600)a_0$  depending on the RGS film thickness.

#### V. $N_2$ PHYSISORBED ON Ar FILMS: $N_2^-$ ( ${}^2\Pi_g$ ) RESONANCE ENERGY POSITION AND WIDTH

The static properties of the  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance (energy position and width) are consistently extracted from a calculation with a fixed-nuclei molecule. The coupling of a negative-ion state with the electronic continuum of the substrate strongly depends on the normal distance of the molecule to the film-vacuum interface (i.e., adsorption height),  $Z$ . To modify the strength of the coupling, we can vary this distance  $Z$ . The adsorption height in the  $N_2$ /Ar/metal-physisorbed system has been estimated from the equilibrium distance ( $3.9 \text{ \AA}$ ) of the  $N_2$ -Ar van der Waals molecule.<sup>53</sup> Assuming that the Ar film surface corresponds to a fcc (111) plane, we computed the  $N_2$  equilibrium adsorption height for the hollow, bridge, and top sites, to be  $3.3a_0$ ,  $3.6a_0$ , and  $4.5a_0$  from the image plane, respectively. Below, we use the hollow site value; the results for the bridge site distance configuration should be very similar.

Figure 3 presents the energy shift and width of the  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance as function of the  $N_2$  adsorption height  $Z$  on a 4-ML Ar film. The  $N_2$  internuclear distance is at equilibrium. Figure 3 presents the results for the doubly degenerate resonance in the perpendicular geometry and for the antisymmetric resonance in the parallel geometry (the symmetric resonance in this case is extremely close to the perpendicular geometry case and is not shown here). At large  $Z$ , the resonance energy and width correspond to those of the free-

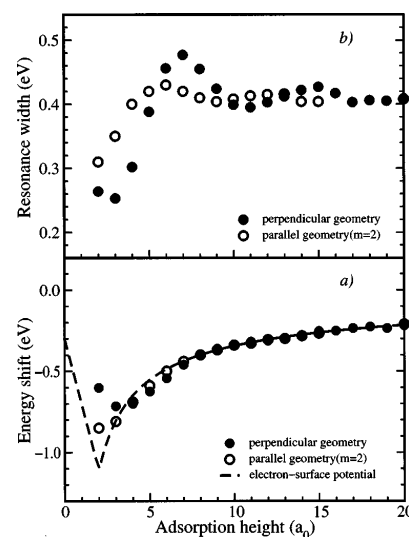


FIG. 3. a and b  $N_2^-$  ( ${}^2\Pi_g$ ) resonance energy shift (a) and width (b) (in eV) as a function of the adsorption height (in atomic units, measured from the film-vacuum interface). The resonance energy shift (a) corresponds to the difference in energy position of the resonance between an adsorbed molecule and the free molecule. This shift is compared with the electrostatic potential along the surface normal (dashed line). The Ar film thickness is 4 ML. Solid circles: molecular axis perpendicular to the surface ( $m=1$ ). Open circles: antisymmetric resonance ( $m=2$ ) for the molecular axis parallel to the surface.

molecule values (i.e., 2.3 and 0.4 eV, respectively). The resonance energy shifts with the molecule-surface distance, roughly following the electron-substrate interaction potential [dashed line in Fig. 3(a)]. In the perpendicular geometry, this downward energy shift stops around  $3.0a_0$ , i.e., in the vicinity of the estimated adsorption height. For smaller distances, an increase of the energy of the resonance follows the shape of the interaction potential, which presents a steep repulsive wall near the interface (Fig. 2).

In Fig. 3(b), the width of the resonance energy presents small oscillations, which increase in amplitude as the molecule approaches the surface. Thus the resonance may either be longer lived or shorter lived than in free space, depending on  $Z$ . These oscillations are due to the steep potential variation around the film-vacuum interface (see Fig. 2), which acts as a partially reflecting barrier. This generates interference between the molecular resonance wave function and the escaping electron wave that is reflected at the interface. The period of the oscillations as a function of  $Z$  is consistent with this interpretation.

Similar oscillations have been found in previous studies on molecules adsorbed on a metal surface where a steep potential variation is present or when the surface is reflective due to the electronic band structure.<sup>8,17,54</sup> This interference effect either increases the resonance decay or partially blocks it. As a result, at the estimated actual adsorption height  $Z$

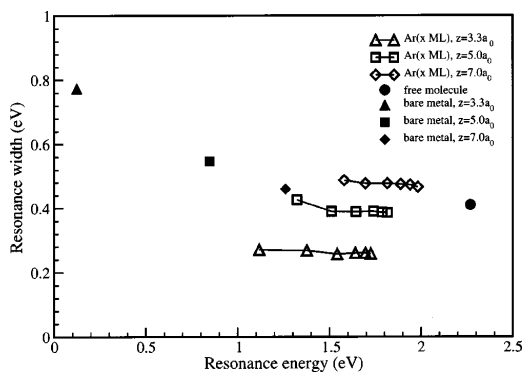


FIG. 4. Width of the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance vs its energy position, for three different adsorption heights  $Z$  (3.3, 5.0, and 7.0 a.u. measured from the film-vacuum interface: triangles, squares, and diamonds respectively). The open symbols correspond to an Ar film of variable thickness (1, 2, 4, 8, 16, and 32 ML). The solid symbols correspond to the case of a bare metal with the same adsorption height. The solid circle gives the free-molecule result.

$= 3.3a_0$ , the resonant state has a much longer lifetime than in free space. The presence of the insulating film thus results in the stabilization of the transient negative ion.

The results for the antisymmetric state (parallel geometry) exhibit the same qualitative features as in the perpendicular geometry; however, they slightly differ quantitatively. As explained in Ref. 50, the difference can be linked to the shape of the  $d\pi$  resonant orbital. In a perturbation picture, the “cloverleaf” shape of the orbital leads to different interactions, depending on whether the cloverleaf is perpendicular or parallel to the surface. The latter case (antisymmetric resonance in the parallel geometry) leads to a weaker interaction with the surface and thus to a smaller perturbation. This accounts well for the smaller amplitude of the width oscillations in Fig. 3(b) and to a resonance energy that is closer to the potential at the molecule center in Fig. 3(a). At the adsorption height, the antisymmetric resonance (parallel geometry) thus appears to be slightly lower in energy and broader than the resonance in the perpendicular geometry.

We further studied the influence of the RGS film thickness on the static properties of the resonance for three different adsorption heights:  $3.3a_0$ , which corresponds to the estimated  $N_2$  adsorption height,  $5.0a_0$ , where the width is roughly equal to the value in the free molecule, and  $7.0a_0$ , where the resonance is less stable than in the free molecule. In Fig. 4, we present the resonance width as a function of the resonance energy in the perpendicular geometry for different Ar film thicknesses (open symbols for 1, 2, 4, 8, 16, and 32 ML; the order of the points follows that of the thicknesses, the smallest thickness corresponding to the lowest resonance energy). Also included is the case of the free molecule and that of a molecule directly physisorbed on the bare metal surface at the same molecule-surface distance (solid symbols). It must be stressed here that the adsorption height is different on a bare metal from on an Ar film. In our earlier

work,<sup>16</sup> it was estimated to lie around  $5a_0$  from the image plane.

For a given distance between the molecule and film surface, decreasing the rare-gas film thickness leads to a decrease of the resonance energy. This is not surprising since, in a first approximation, the resonance energy shift is given by the electron-substrate interaction potential at the center of the molecule. The formation of a negative-ion state near the surface of the metal induces polarization charges that appear at the metal-dielectric-film interface. However, this polarization charge is partially screened by the dielectric medium due to its finite dielectric constant. In addition, the effect of the metal interface decreases when the distance of the molecule to the metal surface increases, i.e., when the film thickness increases (see Fig. 2). This accounts for the variation of the resonance position with film thickness and  $Z$ .

On the other hand, the resonance width, which strongly depends on the distance between the molecule and film surface, is nearly independent of the dielectric film thickness from 1 to 32 ML (the case of a bare metal appears to be different). This effect shows up as three different plateaus in the resonance width versus the energy position. The same type of oscillations as observed for a 4-ML film in the resonance width as a function of  $Z$  [Fig. 3(b)] is present for all dielectric film thicknesses. This is consistent with the above interpretation involving the reflectivity of the vacuum-dielectric interface as the key parameter for the resonance width.

The case of an  $N_2$  molecule adsorbed on a dielectric film is definitively different from the case of a molecule directly adsorbed on a bare free-electron metal surface.<sup>8–10</sup> In the latter case, one obtains a large downward energy shift of the resonance (roughly given by the  $-1/4Z$  term, coming from the image charge attractive potential), associated with a steady increase of the width. The resonance becomes more unstable when the molecule is adsorbed on a free-electron metal substrate. It is clear from Fig. 4 that this situation is completely modified when the molecule is adsorbed on a dielectric film, whatever its thickness. Differences in the resonance energy position are connected to differences in the electron-surface interaction potential at the center of the molecule, whereas the peculiarities of the resonance width for the Ar film are connected to the existence of a steep potential variation at the vacuum-dielectric interface.

The same kind of behavior is obtained for a Xe dielectric spacer. Figure 5 presents a comparison of the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance width at the  $N_2$  equilibrium internuclear distance as a function of  $Z$ , in the case of 4-ML films of Ar or Xe. As a striking feature, the oscillations of the resonance width as a function of  $Z$  are quite similar, while the amplitude is larger for the Ar film. Again, this is consistent with the interpretation in terms of the reflectivity of the vacuum-dielectric interface; the period of the oscillations depends only on the geometry and resonance energy, which is almost the same in the two cases. The reflectivities of the two surface barriers are slightly different for Xe and Ar films. The two rare-gas systems differ in particular by the energy of the bottom of the conduction band, which lies above the vacuum level for bulk Ar and below for Xe. This makes the Ar film more reflecting

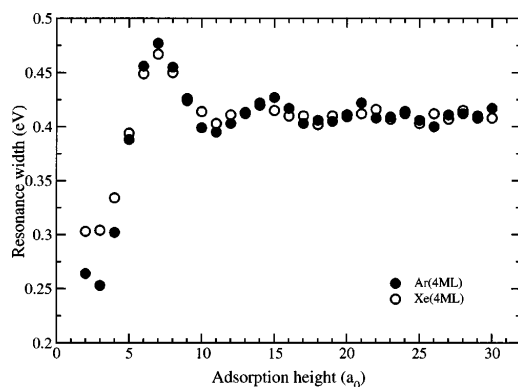


FIG. 5. Comparison between the  $N_2^- (^2\Pi_g)$  resonance width in the case of 4-ML Ar (solid circles) and 4-ML Xe (open circles) films. The molecular axis is perpendicular to the surface. The widths are presented as functions of the adsorption height, measured from the film-vacuum interface.

and thus accounts for the slight difference in amplitude of the oscillations between the two films and, in particular, the smaller width in the case of Ar at the equilibrium adsorption height (i.e., a resonance width of 0.25 eV for Ar compared to 0.3 eV for Xe). Although these effects come from the surface barriers, we do not expect the exact shape of the potential very near the interface plane and, in particular, the manner in which the discontinuity of the classical electrostatics calculation is treated to be the key parameters. The resonance characteristics should not depend on the way to handle the discontinuity at the dielectric-vacuum interface. For example, assuming a constant potential (equal to the bulk affinity) in the dielectric medium does not modify the resonance characteristics significantly.

## VI. THEORETICAL VIBRATIONAL EXCITATION PROBABILITY AND CROSS SECTION

Figure 6 presents the calculated  $v=0-1$  excitation probability (i.e., the inelasticity) for  $N_2$  adsorbed in the perpendicular geometry on 1, 4, and 16 ML of Ar as a function of the incident electron energy. The excitation function exhibits an oscillatory structure, which is nearly the same for different Ar film thicknesses, with the exception of a global shift in energy. This feature has to be linked with the results presented in Fig. 4, where the resonance width is shown to be virtually independent of the Ar film thickness, whereas the resonance energy is lowered when the film thickness is decreased. However, this oscillatory structure is clearly different from the one for free  $N_2$  seen at the bottom of Fig. 6. Moreover, the peaks are narrower, more intense, and almost completely separated from each other for  $N_2$  lying on the RGS. The second peak has a much smaller probability than the nearest ones by about a factor of 2, but it is split and broader than the other peaks. This is common to all Ar dielectric films within the present film thickness range. For free  $N_2$ , the second peak also exhibits a width broader than

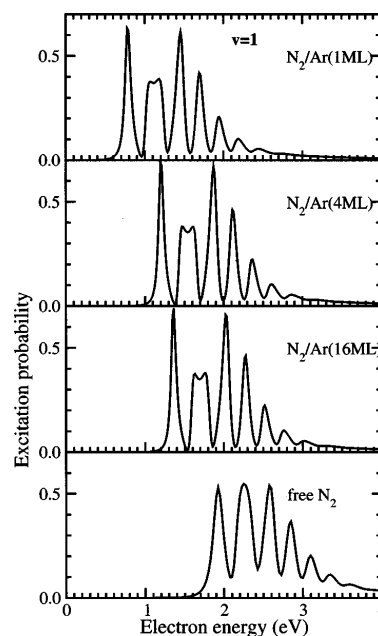


FIG. 6. Vibrational excitation probability ( $v=0-1$ ) as a function of the collision energy, for  $N_2$  molecules adsorbed in the perpendicular geometry on an Ar film (1, 4, and 16 ML). The case of the free molecule is also shown for comparison. The collision energies are measured with respect to the vacuum level.

the other peaks, but with no reduction in intensity.

It is well known that the boomerang structure is highly dependent on the lifetime of the intermediate state.<sup>5,6</sup> In the present case, the resonance lifetime, although longer than in the gas phase, is still comparable to the vibrational period, so that vibrational levels of the intermediate  $N_2^-$  ion cannot be defined independently, thus leading to boomerang oscillations. However, the narrowing of the peaks in the excitation function (Fig. 6) is a direct consequence of the decreased total width of the  $N_2^-$  ion, due to the presence of the Ar spacer. In the boomerang situation, the peaks cannot be energetically associated with the vibrational levels of the negative-ion intermediate; it must be stressed that the boomerang depends on the vibrational excitation transition that is considered (see below, Fig. 11). Following the arguments given for the free molecule by Herzberg,<sup>5</sup> the peak interval in the boomerang structure is larger than the vibrational spacing of the  $N_2^-$  ion, considered as a stable anion. Thus, if it were possible to go continuously from a boomerang situation to that of a perfectly stable  $N_2^-$  ion (i.e., to the long-lifetime limit), one would see an increase of the number of peaks in the vibrational excitation function. In the present study, when going from the free  $N_2$  to  $N_2$  adsorbed on Ar films, the anion's lifetime increases and the splitting of the second peak of the boomerang structure in the  $v=1$  vibrational excitation probability function is tentatively attributed to an increase of the number of peaks in the structure asso-

ciated with the transition from the boomerang situation to that of a more stable ion.

Figure 7(a) presents the  $VV$  cross section for the  $v=1$  vibrational excitation for the free molecule and for molecules adsorbed in the perpendicular geometry on Ar films (1, 4, and 16 ML thickness). For the free molecule, the cross section is defined with the same spatial restriction as for the molecules adsorbed on Ar, resulting in a  $VV$  cross section equal to one-fourth of the total excitation cross section. The cross sections present a boomerang structure similar to that seen in the excitation probability function. As the main feature, the detailed shape and absolute value of the energy dependence of the cross sections depend on the thickness of the Ar film: the cross section is smaller in the 1-ML case than for thicker films. The shape of the barrier at the dielectric-vacuum interface qualitatively explains this effect. The reflectivity of the surface barrier is expected to be higher in the case of a higher and broader barrier. As seen in Fig. 2, the height of the barrier is higher at large film thickness and thus corresponds to a higher reflectivity. The barrier reflectivity influences the resonance lifetime as discussed above, but it also globally increases the scattering into the vacuum, compared to that into the substrate, and this accounts for the film thickness effect observed in Fig. 7(a).

Figure 7(b) presents the results for the parallel geometry. The general discussion of the shape of the  $VV$  summed cross section and of its thickness dependence is identical to that of Fig. 7(a). The width of the peaks in the boomerang structure appears to be larger than in Fig. 7(a), consistently with the results in Fig. 3(b). Similarly, the second peak in the boomerang structure is not as well resolved as in Fig. 7(a). One can also notice that the decrease of the  $VV$  cross section when the film thickness decreases is stronger in the parallel geometry than in the perpendicular geometry.

Figure 8 presents the results for the  $VV$   $v=1$  vibrational excitation summed cross section in the case of  $N_2$  condensed in the perpendicular geometry on a 16-ML film of Xe. The Xe calculations are performed at the same adsorption height as for Ar, although one can expect a larger adsorption height for the Xe case. The comparison with the same molecule-surface distance  $Z$  is done to illustrate the effect of the differences in the electrostatic potentials of the Ar and Xe films. These results are very similar to the corresponding ones for a 16-ML Ar film in Fig. 7(a), but the excitation cross section is smaller and the narrowing of the peaks is slightly weaker. These differences between Ar and Xe can be discussed following the above discussion on the fixed internuclear separation results, involving the reflectivity of the dielectric-vacuum interface. Two parameters influence the excitation cross sections: the reflectivity and lifetime of the resonance. In the case of Xe, they both contribute to decrease the  $VV$  cross sections. The reflectivity of the Xe films is lower than that of the Ar films, owing to the lower conduction band edge in Xe. This lower reflectivity increases the importance of the electron emission towards the substrate and thus decreases emission channels towards vacuum. The shorter lifetime for  $N_2^-$  formed on Xe also decreases the magnitude of the excitation. As for the width of the peaks in the excitation function, they are directly connected to the resonance life-

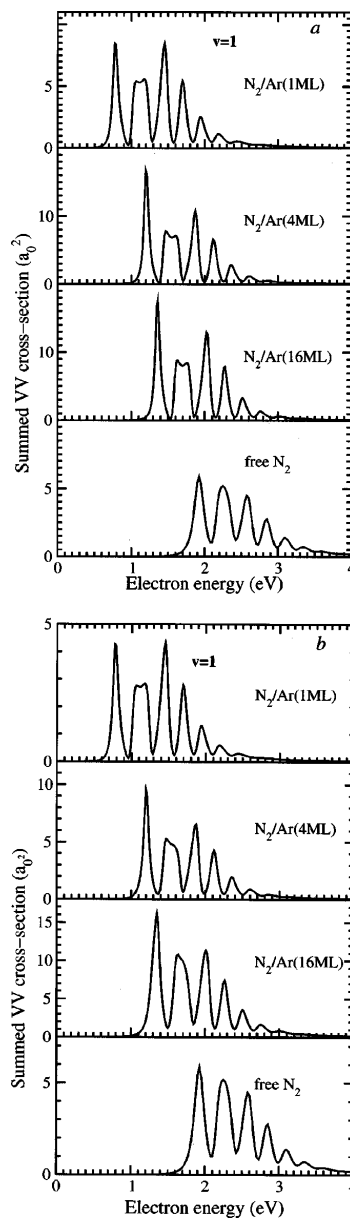


FIG. 7. (a)  $VV$  summed vibrational excitation cross section ( $v=0-1$ ) as a function of the electron energy, for  $N_2$  molecules adsorbed on an Ar film (1, 4, and 16 ML). The case of the free molecule is also shown for comparison. The molecular axis is perpendicular to the surface. (b) Same as (a) for the molecular axis parallel to the surface.

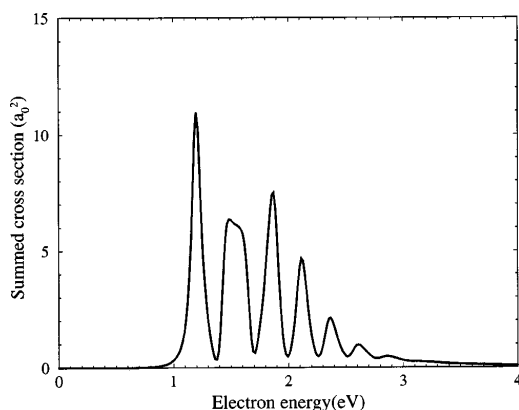


FIG. 8.  $VV$  summed vibrational excitation cross section ( $v=0-1$ ) as a function of electron energy, for  $N_2$  molecules adsorbed in the perpendicular geometry on a 16-ML Xe film.

time, which accounts for the small difference between the Ar and Xe calculations [Figs. 7(a) and 8].

Figure 9 presents the  $v=1$  vibrational excitation cross sections for the four processes  $VV$ ,  $VM$ ,  $MV$ , and  $MM$  in the case of a 16-ML Ar film (perpendicular geometry). The  $VM$  and  $MV$  summed cross sections are almost identical. The four cross sections are very similar, except for a dominance of the processes involving the vacuum side (i.e., the  $MM$  cross section is the smallest), indicating that the sharing of the inelasticity favors electron emergence in vacuum. On the contrary, the case of isolated  $N_2$  leads to four equal cross sections. Moreover, these results are quite different from what was found for a molecule directly adsorbed on a bare free-electron metal.<sup>16</sup> In this case, scattering to and from the metal was predominant, especially for low-energy electrons.

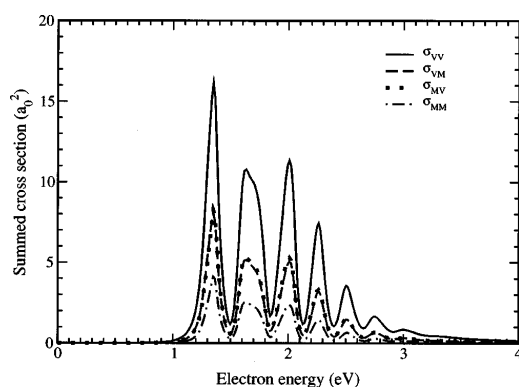


FIG. 9. Comparison between the various  $VV$ ,  $VM$ ,  $MV$ , and  $MM$  summed vibrational excitation ( $v=0-1$ ) cross sections as functions of the electron energy for  $N_2$  molecules adsorbed in the perpendicular geometry on a 16-ML Ar film. Solid line:  $VV$ . Dashed line:  $VM$ . Dotted line:  $MV$ . Dashed-dotted line:  $MM$ . The  $VM$  and  $MV$  cross sections are very close to each other.

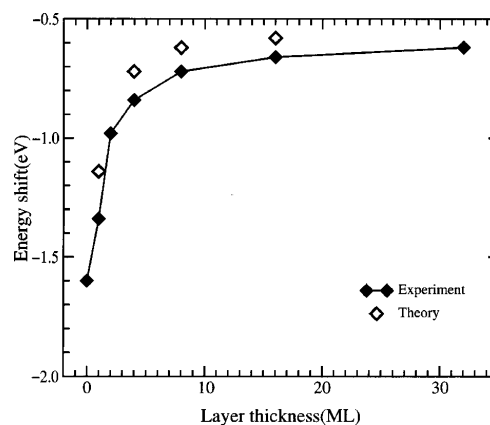


FIG. 10. Comparison between the energy shifts of the  $N_2$  vibrational excitation process ( $v=0-1$ ) obtained in the experimental (solid diamonds) and theoretical studies (open diamonds, parallel geometry).

The difference between the two situations can be interpreted by comparing surface barriers. The surface barrier of a metal is simply the image charge interaction that attracts the electron toward the metal and thus favors strongly electron emission into the metal. In the case of an insulating film, the potential barrier at the vacuum-dielectric interface reflects a larger portion of the electrons back into the vacuum, thus favoring the vacuum side. One can nevertheless notice that this favoring effect in the Ar film case is not very strong compared to the opposite effect in the bare surface case.

## VII. DISCUSSION: COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESULTS

### A. Energy shift of the vibrational excitation cross section

For a meaningful comparison of the experimental and calculated energy shifts due to the attractive image charge potential, it should be realized that the boomerang interference creates structures in the cross sections that are not the same for different vibrational exit channels. We chose to compare the shift of the energy position of the first peak in the boomerang structure.

As for the adsorption geometry, we do not know what the actual distribution of molecular orientations for the various films is. The difference between the two extreme cases (perpendicular and parallel) is, however, limited [see Figs. 7(a) and 7(b)], in part due to the fact that one of the resonances in the parallel case is identical to that in the perpendicular case. In the following, we use the results of the parallel geometry, which can be expected to have a larger weight than the perpendicular geometry.

Figure 10 presents the excitation cross section energy shift, obtained from the experimental measurements and theoretical calculations, as a function of Ar film thickness. There is a close agreement between these two curves, except for a nearly constant and small energy difference between



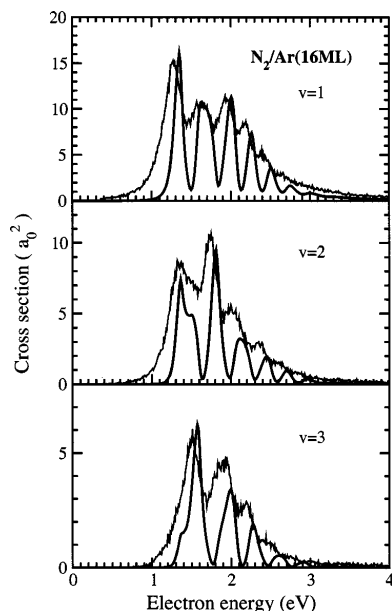


FIG. 11. Comparison between the experimental (thin solid line) and theoretical (thick solid line) vibrational excitation cross sections ( $v=0-1, 2$ , and  $3$ ) as functions of the collision energy for  $N_2$  molecules adsorbed on a 16-ML Ar film.

them. The theoretical shift is smaller than the experimental one by about 0.1 eV between 2 and 16 ML, which is larger than the experimental uncertainty. One can stress that a different choice of molecule-surface orientation would not significantly alter this comparison. It should also be noted that the resonance energy shift reaches its maximum around the equilibrium adsorption height (Fig. 3) and so, within the present choice of electron-substrate interaction potential  $V_{e-s}$  in the DCM model, a better agreement could not be reached merely by changing the adsorption height. A possible reason for this systematic difference then lies in the approximations implied in the present  $V_{e-s}$  potential, especially near the dielectric-vacuum interface.

#### B. Experimental and theoretical vibrational excitation cross sections

In Fig. 11 the experimental excitation functions for the  $v=1,2,3$  vibrational levels of 0.1 ML of  $N_2$  physisorbed on a 16-ML film of Ar are compared to the calculated summed excitation cross sections (parallel geometry). The experimental data are relative values, and only the  $v=1$  profile was scaled to the theoretical value (i.e., the ratio between the various curves is meaningful). The comparison in Fig. 11 is between excitation functions at fixed angle and summed cross sections; it makes the implicit assumption that the energy dependence of the excitation cross section is not very sensitive to the scattering angles. This is reasonable for a resonant process, where the angular distributions of the elec-

trons reflects the angular shape of the resonant orbital (here a  $d\pi$  orbital perturbed by the surface) and not that of interference phenomena. Nevertheless, a modification of the energy dependence could arise from a combined angular and energy dependence of the reflectivity of the vacuum-dielectric surface barrier.

The measured boomerang structure with all its distinct features in the different vibrational exit channels  $v$  (relative positions and intensities) is reproduced rather well by the calculation. The energy shift between the theoretical and experimental boomerang structure (Fig. 10), discussed in the previous section, is also present in the  $v=2$  and  $3$  vibrational exit channels, confirming its systematic character. The structures in the experimental excitation functions are also broader than in the calculated ones. In particular, the experimental  $v=1$  cross section extends considerably towards low collision energies. No definitive interpretation of this broadening can be proposed at this time. The energy resolution of the spectrometer (18 meV FWHM) cannot account for this broadening. Besides, a mere convolution of the theoretical data with a correspondingly broad Gaussian profile would not lead to a better agreement. A possibility could be the presence of inhomogeneities in the Ar- $N_2$  system. One may think of fluctuations in the Ar film thickness, variation in the numbers of neighboring Ar atoms, and the existence of different adsorption sites including interstitial sites.

One could also mention that the resonant intramolecular vibrational excitation of the  $N_2$  molecule should be associated with frustrated rotation and translation of the Ar- $N_2$  system (i.e., librations and phonons) via a similar resonant process, and this could influence the shape of the energy dependence. It has been found in high-energy electron-energy-loss spectroscopy (HREELS) measurements that the resonant excitation of the intramolecular vibrational excitation was associated with a broadening of the energy-loss peaks toward large energy losses, indicative of an associated unidentified excitation process.<sup>13,55-57</sup> On the theoretical side, it has been shown that the excitation of the molecule-frustrated rotation could be very efficient in the case of resonant scattering.<sup>58</sup>

Since the cross section behavior for all thicknesses above 4 ML, except for a global energy shift, are similar to that seen in Fig. 11, a similar agreement between theory and experiment is reached for all thick films. For smaller Ar coverages, further differences exist between theory and experiment. As seen in Figs. 1(a), 1(b), and 1(c), the boomerang structure gradually disappears as the Ar film thickness goes to zero, while it remains essentially unchanged in the calculations down to 1 ML (see Figs. 6 and 7). Earlier calculations on bare free-electron metal surfaces<sup>16</sup> showed that the boomerang structure was still visible, although much weakened, in agreement with experimental results on a polycrystalline bare Ag surface.<sup>12</sup> Various reasons can be invoked for these discrepancies. Experimentally, inhomogeneities can be more effective in thin film; the existence of  $N_2$  molecules in different positions on the surface could easily lead to a blurring of the boomerang oscillations. On the theoretical side, one must be reminded that the DCM model is a macroscopic

approach and hence should be valid mainly for thick films and could lead to deficiencies in the case of a very small coverage (e.g., 1 ML).

### C. Overtone excitation ratio

The relative magnitude of the fundamental and overtone vibrational levels characterizes the strength of the vibrational excitation process. Overtone excitation is usually considered as the signature of a resonant process and, in the case of a large overtone to fundamental ratio, as the sign of a very-long-lived resonance. However, in the case of adsorbed molecules, the space asymmetry between the vacuum and substrate sides can also play a role.<sup>16</sup>

The overtone excitation ratio is defined, theoretically, as the ratio between energy-integrated summed cross sections and, experimentally, as the ratio between energy-integrated excitation functions. The integration over the energy allows us to get rid of the boomerang interference as well as broadening effects that would not be energy dependent (as energy convolution). Table I presents these ratios as a function of the Ar film thickness:

$$\frac{\int \sigma(0 \rightarrow 2) dE}{\int \sigma(0 \rightarrow 1) dE} \quad \frac{\int \sigma(0 \rightarrow 3) dE}{\int \sigma(0 \rightarrow 2) dE}.$$

These ratios show that the overtone excitation is much weaker for N<sub>2</sub> adsorbed on a bare metal surface than for the free molecule. This has been discussed as the combined effect of the decrease of the resonance lifetime and of the space asymmetry introduced by the metal surface<sup>16</sup> (i.e., the effect of the surface barrier due to the image potential interaction). The same reasoning also applies, although to a smaller extent, for N<sub>2</sub> adsorbed on very thin Ar film (1–4 ML). For thicker films (4–32 ML), the overtone excitation ratio is observed, both experimentally and theoretically, to be roughly independent of the thickness.

One could have expected that, owing to the increased resonance lifetime, the overtone excitation would be larger for N<sub>2</sub> adsorbed on an Ar film than for the free molecule. The present results confirm the fact that the resonance lifetime is not the only parameter governing the overtone excitation ratio. For very thin films, one can see in Fig. 2 that the potential barrier at the dielectric-vacuum interface is rather low and somewhat similar to the one found in the bare metal case. So the decrease of the overtone excitation ratio in this case can be tentatively attributed to the effect of the image potential barrier, as in the case of the bare metal surface. For thick films, the potential barrier could also play a role. Another possibility is simply the saturation of the vibrational excitation process, which is already quite strong for the free-molecule situation and cannot increase further. In the limit of a very-long-lived resonance, the vibrational excitation probability at the position of the negative ion vibrational levels is simply given by Franck-Condon factors, which are independent of the resonance lifetime. This feature should make the overtone excitation ratio in N<sub>2</sub> much less sensitive to a decrease of the width than to an increase.

### D. Thickness dependence of the excitation cross sections

As can be seen in Fig. 7, the theoretical excitation cross section on the Ar film decreases when the film thickness decreases. This feature can be compared with the experimental data, using the energy-integrated cross sections defined in the previous section. The summed excitation cross sections are found to be proportional to 1, 0.69, and 0.34 for the 16, 8, and 4 ML thicknesses, respectively. The corresponding numbers are 1, 0.87, and 0.57 for the experimental data. The trend is the same, but the calculations overestimate the drop of the excitation cross section. In addition to the points mentioned in the discussion in the previous sections, one can stress that the variation of the magnitude of the excitation cross section with the film thickness is sensitive to the geometry of the adsorption (see Fig. 7).

## VIII. CONCLUSION

We have reported on joint theoretical and experimental studies on the resonant vibrational excitation of N<sub>2</sub> molecules by electron impact in the region of the N<sub>2</sub><sup>-</sup> (<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>) resonance. The N<sub>2</sub> molecules were adsorbed on Ar films condensed on a metal substrate. The control of the Ar film thickness allows the investigation of the effect of the environment on the resonant process, from a bare metal to an insulating substrate, by inserting an insulator between the molecule and the metal surface. Experimentally, the resonant process appears to be considerably influenced by its environment.

(i) The resonance structure in the electron energy dependence of the vibrational excitation cross section is strongly perturbed and is shifted toward lower energies: the shift increases as the film thickness decreases. For thick films (i.e., above 4 ML), the shape of the vibrational excitation function is roughly the same, except for an overall energy shift of the resonance structure.

(ii) Below 4 ML the boomerang structure in the experimental vibrational excitation function disappears gradually with decreasing film thickness; on the bare Pt metal, it is completely absent.

(iii) The theoretical results obtained within the CAM formulation, associated with a modeling of the Ar film as a DCM on top of a free-electron metal, reproduce most of the features of the experimental data. It is shown that the main effect of the insulator film is to introduce a potential barrier at the vacuum-dielectric interface, which is partially reflective for resonant electrons. The partial reflectivity of this interface leads to an increase of the N<sub>2</sub><sup>-</sup> lifetime, as well as to a modification of the angular distribution of the electrons ejected by resonance decay. This leads to results in agreement with the experimental data for thick Ar films. For thin Ar films, discrepancies between the theoretical and experimental results exist that are tentatively attributed either to the effect of inhomogeneities at the film surface and/or to limitations of the theoretical model.

These studies confirm the ability of resonant scattering by the N<sub>2</sub> molecule to probe the local electronic potential surrounding the molecule. Although the present study was concentrated on the case of Ar film as a model dielectric, one can expect that the present theoretical discussions apply to

all rare gases, with the exception of the differences in the excitation functions and/or overtone excitations at low energies. In this context, solid Ne appears particularly appealing since the conduction-band edge is located around 1.4 eV

above the vacuum level. Therefore, a thick Ne film would be practically totally reflecting below this energy and should strongly influence the  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ ) resonance that is lying at about the same energy.

- <sup>1</sup>L. Sanche, *J. Phys. B* **23**, 1597 (1990).
- <sup>2</sup>L. Sanche, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **28**, 789 (1993).
- <sup>3</sup>R. E. Palmer and P. J. Rous, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 383 (1992).
- <sup>4</sup>R. E. Palmer, *Prog. Surf. Sci.* **41**, 51 (1992).
- <sup>5</sup>A. Herzenberg, *J. Phys. B* **1**, 548 (1968).
- <sup>6</sup>D. J. Birtwistle and A. Herzenberg, *J. Phys. B* **4**, 53 (1971).
- <sup>7</sup>J. W. Gadzuk, *J. Chem. Phys.* **79**, 3982 (1983).
- <sup>8</sup>A. Gerber and A. Herzenberg, *Phys. Rev. B* **31**, 6219 (1985).
- <sup>9</sup>P. J. Rous, *Surf. Sci.* **260**, 361 (1992).
- <sup>10</sup>D. Teillet-Billy, V. Djamo, and J. P. Gauyacq, *Surf. Sci.* **269/270**, 425 (1992).
- <sup>11</sup>L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 4008 (1981).
- <sup>12</sup>J. E. Demuth, D. Schmeisser, and Ph. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1166 (1981).
- <sup>13</sup>K. Jacobi, C. Astaldi, P. Geng, and M. Bartolo, *Surf. Sci.* **223**, 569 (1989).
- <sup>14</sup>F. Bartolucci, R. Franchy, J. A. M. C. Silva, A. M. C. Moutinho, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq, *J. Chem. Phys.* **108**, 22 512 (1998).
- <sup>15</sup>L. Šiller, J. F. Wendelken, K. M. Hock, and R. E. Palmer, *Chem. Phys. Lett.* **210**, 15 (1993).
- <sup>16</sup>V. Djamo, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3267 (1993); *Phys. Rev. B* **51**, 5418 (1995).
- <sup>17</sup>P. J. Rous, *Surf. Sci.* **279**, L191 (1992).
- <sup>18</sup>M. A. Huels, L. Parenteau, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **100**, 3940 (1994); P. Rowntree, L. Sanche, L. Parenteau, M. Meinke, F. Weik, and E. Illenberger, *ibid.* **101**, 4248 (1994).
- <sup>19</sup>R. Azria, L. Parenteau, and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 638 (1987); P. Rowntree, L. Parenteau, and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 4902 (1991); M. A. Huels, P. Rowntree, L. Parenteau, and L. Sanche, *Surf. Sci.* **390**, 282 (1997).
- <sup>20</sup>L. Sanche, A. D. Bass, P. Ayotte, and I. I. Fabrikant, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3568 (1995).
- <sup>21</sup>P. Ayotte, J. Gamache, A. D. Bass, I. I. Fabrikant, and L. Sanche, *J. Chem. Phys.* **106**, 749 (1997).
- <sup>22</sup>M. Bauer, S. Pawlik, and M. Aeschlimann, *Phys. Rev. B* **55**, 10 040 (1997); **60**, 5016 (1999).
- <sup>23</sup>S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1931 (1999).
- <sup>24</sup>A. G. Borisov, A. K. Kazansky, and J. P. Gauyacq, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1996 (1998); *Surf. Sci.* **430**, 165 (1999).
- <sup>25</sup>D. F. Padowitz, W. R. Merry, C. E. Jordan, and C. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3583 (1992).
- <sup>26</sup>J. D. Mc Neill, R. L. Lingle, R. E. Jordan, D. F. Padowitz, and C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* **105**, 3883 (1996).
- <sup>27</sup>A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf, and G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 271 (1998).
- <sup>28</sup>A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf, and G. Ertl, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **68**, 615 (1999).
- <sup>29</sup>N. J. Sack, M. Akbulut, and T. Madey, *Phys. Rev. B* **51**, 4585 (1995); *Surf. Sci.* **334**, L695 (1995).
- <sup>30</sup>P. Nordlander and J. P. Modisette, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **125**, 305 (1997).
- <sup>31</sup>L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. B* **30**, 6078 (1984).
- <sup>32</sup>M. Michaud and L. Sanche, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 274 (1980).
- <sup>33</sup>C. Gaubert, R. Baudoing, Y. Gauthier, M. Michaud, and L. Sanche, *Appl. Surf. Sci.* **25**, 195 (1986).
- <sup>34</sup>M. Michaud, L. Sanche, C. Gaubert, and R. Baudoing, *Surf. Sci.* **205**, 447 (1988).
- <sup>35</sup>M. Michaud and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **30**, 6067 (1984).
- <sup>36</sup>L. Sanche and M. Michaud, *Phys. Rev. B* **27**, 3856 (1983).
- <sup>37</sup>L. Dubé and A. Herzenberg, *Phys. Rev. A* **20**, 194 (1979).
- <sup>38</sup>S. F. Wong, results quoted in Ref. 37.
- <sup>39</sup>M. Allan (private communication).
- <sup>40</sup>D. Teillet-Billy and J. P. Gauyacq, *Surf. Sci.* **239**, 343 (1990).
- <sup>41</sup>B. Bahrin, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq, *J. Chem. Phys.* **104**, 10 014 (1996).
- <sup>42</sup>M. W. Cole, *Phys. Rev. B* **3**, 4418 (1971).
- <sup>43</sup>N. Schwentner, E. E. Koch, and J. Jortner, *Electronic Excitations in Condensed Rare Gases* (Springer-Verlag, Berlin, 1985), p. 22; G. Bader, G. Perluzzo, L. G. Caroon, and L. Sanche, *Phys. Rev. B* **30**, 78 (1984); G. Perluzzo, G. Bader, L. G. Caron, and L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 545 (1985).
- <sup>44</sup>N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- <sup>45</sup>P. J. Jennings, P. O. Jones, and M. Weinert, *Phys. Rev. B* **37**, 6113 (1988).
- <sup>46</sup>W. Wurth, G. Rucker, P. Feulner, R. Scheuerer, L. Zu, and D. Menzel, *Phys. Rev. B* **47**, 6697 (1993).
- <sup>47</sup>D. Teillet-Billy and J. P. Gauyacq, *J. Phys. B* **17**, 4041 (1984).
- <sup>48</sup>J. P. Gauyacq, *Dynamics of Negative Ions* (World Scientific, Singapore, 1987).
- <sup>49</sup>M. Le Dourneuf, Vo Ky Lan, and J. M. Launay, *J. Phys. B* **15**, L685 (1982).
- <sup>50</sup>V. Djamo, D. Teillet-Billy, and J. P. Gauyacq, *Surf. Sci.* **346**, 253 (1996).
- <sup>51</sup>F. T. Smith, *Phys. Rev.* **118**, 349 (1960).
- <sup>52</sup>J. M. Launay, *J. Phys. B* **9**, 1823 (1976).
- <sup>53</sup>G. Henderson and G. Ewing, *Mol. Phys.* **27**, 903 (1974).
- <sup>54</sup>P. J. Rous, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5086 (1999).
- <sup>55</sup>L. Sanche and M. Michaud, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 497 (1981).
- <sup>56</sup>L. Šiller, R. E. Palmer, and J. F. Wendelken, *J. Chem. Phys.* **99**, 7175 (1993).
- <sup>57</sup>S. Lacombe, F. Cemic, P. He, R. Dietrich, P. Geng, M. Rocca, and K. Jacobi, *Surf. Sci.* **368**, 38 (1996).
- <sup>58</sup>D. Teillet-Billy, J. P. Gauyacq, and M. Persson, *Phys. Rev. B* **62**, R13 306 (2000).



Ce travail de thèse porte sur l'étude de la dynamique d'états électroniques excités à la surface d'un métal recouvert d'une couche ordonnée ultra-mince de diélectrique (Ar). On s'est intéressé à la façon dont cette couche adsorbée modifie les propriétés des deux types d'états excités en surface : états délocalisés (comme états image, résonances image, résonances de puits quantique) et états localisés sur un adsorbat moléculaire (ion négatif transitoire). Pour décrire l'interaction entre l'électron excité et la couche d'Ar on a développé un modèle microscopique tridimensionnel sans paramètre ajustable, qui intègre la structure électronique et géométrique de la couche adsorbée sur métal. Les propriétés des états électroniques délocalisés (énergie, durée de vie, masse effective) sont discutées en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ar (entre 1 et 4 mono-couches). Le caractère isolant d'une couche d'Ar très mince, même une seule mono-couche, est mis en évidence. Les résultats théoriques concernant les états image sur Cu(100) recouvert d'Ar sont comparés à des résultats expérimentaux et l'accord est très bon. Sur le même système, on a mis en évidence des résonances de puits quantique qui ont été par la suite confirmées expérimentalement. L'existence et les propriétés des résonances image sur un métal à électrons libres recouvert d'Ar sont aussi discutées. Les propriétés (énergie et largeur) de la résonance  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ ) de la molécule d'azote adsorbée sur une mono-couche d'Ar déposée sur métal sont calculées et discutées en termes d'effets locaux (site d'adsorption) et globaux (réflectivité à l'interface Ar-vide).

Mots clés : film ultra mince, argon, azote moléculaire, physisorption, état image, résonance, diffusion électron, paquets d'ondes

The present work concerns the dynamics of electronic excited states at the surface of a metal covered by a very thin dielectric ordered layer (Ar). We have studied how this layer modifies the properties of two types of excited states at surface : delocalised states (image states, image resonances, quantum well resonances) and localised states on molecular adsorbates at the surface. In order to describe the interaction between the excited electron and the Ar layer we have developed a parameter free microscopic model. This model takes into account the electronic and geometrical structures of the adsorbed layer on the metal. The properties of the delocalised electronic states (energy, lifetime, effective mass) as a function of the Ar layer thickness (from 1 to 4 monolayers) are discussed. We have shown that a very thin Ar layer exhibits an insulating character. The theoretical results concerning the image states on Cu(100) covered by Ar are compared to experimental results and the agreement between them is very good. We have observed quantum well resonances on the same system. These resonances have been confirmed experimentally afterwards. The existence and properties of image resonances on a free electron metal covered by an Ar layer are also discussed. The properties (energy and width) of the  $N_2^-$  ( $^2\Pi_g$ ) resonance of the nitrogen molecule adsorbed on an Ar monolayer deposited on a metal are calculated and discussed in terms of local (adsorption sites) and global (reflectivity of the Ar-vacuum interface) effects.

Key words : ultra-thin film, argon, molecular nitrogen, physisorption, image state, resonance, electron scattering, wave packets