



Inelastic effects in electronic currents at the nanometer scale

Serge Monturet

► To cite this version:

Serge Monturet. Inelastic effects in electronic currents at the nanometer scale. Condensed Matter [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. English. NNT: . tel-00469906v1

HAL Id: tel-00469906

<https://theses.hal.science/tel-00469906v1>

Submitted on 2 Apr 2010 (v1), last revised 4 Sep 2008 (v3)

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Physique de la matière*

Présentée et soutenue par *Serge Monturet*
Le *9 juillet 2008*

Titre : *Effets inélastiques dans les courants électroniques
à l'échelle nanométrique*

JURY

M. Andrés Arnau
M. Alberto Beswik, président
Mme. Marie-Laure Bocquet, rapporteur
M. Nicolas Lorente
M. Stephan Roche, rapporteur
M. Hao Tang

Ecole doctorale : *Sciences de la matière*
Unité de recherche : *Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité*
Directeur(s) de Thèse : *Nicolas Lorente, Christoph Meier*
Rapporteurs : *Marie-Laure Bocquet, Stephan Roche*

Préface

Cette thèse est présentée pour obtenir le grade de docteur en sciences physiques de l'Université de Toulouse III Paul Sabatier. Les recherches ont été effectuées au sein du Laboratoire Collisions Agrégats Réactivité (UMR 5589) sous la direction de Nicolás Lorente et Christoph Meier entre septembre 2005 et juillet 2008.

Je suis reconnaissant à mes directeurs de thèse pour leur enthousiasme et leur disponibilité au cours de ces dernières années. L'ensemble des membres du laboratoire qui, de loin ou de près, ont contribué à ce travail, soit par des discussions scientifiques, soit par un support matériel ou moral, est chaleureusement remercié. Je souhaite également adresser des remerciements aux membres du laboratoire CIN2-ICN (Universidad Autónoma de Barcelona) pour me permettre de rendre visite à l'un de mes encadrants aussi souvent que je l'ai désiré.

Mes proches, ma famille, mes amis, vers qui vont mes pensées alors que j'écris ces lignes à la fin d'un chemin et au début d'un autre, sont tendrement remerciés.

Je souhaite remercier particulièrement les personnes qui m'ont aidé de la façon la plus cordiale et amicale : J. -P. Gauyacq et A. Borisov, l'un pour ses critiques avisées et l'autre pour ses lumières en tant que dynamiqueur ; A. Arnau pour sa cordialité, sa bonne humeur, et sa disponibilité lors d'échanges à San Sebastian où un accueil chaleureux m'a toujours été réservé ; J. I. Pascual pour son intuition fulgurante et son amitié toujours renouvelée ; L. Arrachea pour sa patience, sa souplesse et son dynamisme ; T. Frederiksen pour son encourageante force et son esprit lumineux.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à M. -L. Bocquet et à S. Roche pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail ainsi qu'à A. Beswick et H. Tang pour avoir consenti à participer au jury.

Mes derniers remerciements s'adressent aux personnes qui m'ont accompagné dans mon service d'enseignement en tant que moniteur à l'Université Paul Sabatier. M. Mourgues, A. Dupays, M. Goiran et M. Millot ont été des collègues aussi bien que des modèles en la matière. Je veux exprimer mon admiration et ma reconnaissance toute particulière à P. Cafarelli qui a été successivement mon professeur, mon tuteur et mon collègue. Son engagement dans l'élaboration des travaux pratiques pour les étudiants en physique de l'Université est admirable. L'émulation que provoquent ses enseignements chez ces jeunes physiciens a été pour moi une des plus grandes satisfactions de ces dernières années.

Serge Monturet, Toulouse, 14 Avril 2008.

Table des matières

Préface	3
1 Introduction	9
2 Description dépendante du temps des effets inélastiques dans un courant électronique	13
2.1 Modèle élastique	14
2.1.1 Caractère stationnaire du problème	15
2.1.2 Lien avec le traitement dépendant du temps	23
2.2 Modèle inélastique	26
2.2.1 Hamiltonien	27
2.2.2 Représentation matricielle	29
2.2.3 Transmission	32
2.2.4 Densité d'états	33
2.2.5 Courant	33
2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps : méthode de Lanczos	34
2.3.1 Introduction et remarques générales sur la méthode	34
2.3.2 Récurrence fondamentale de Lanczos	36
2.3.3 Autres types de récurrences	41
2.3.4 Application à la propagation de paquets d'onde	42
2.4 Résultats pour un site	45
2.4.1 Paquets d'onde	45
2.4.2 Transmissions totales et partielles	46
2.4.3 Phases et retards	49
2.4.4 Convergence avec n	51
2.5 Résultats pour deux sites : couplage entre modes	52
2.5.1 Matrices de couplage	52
2.5.2 Transmissions et densités	55
2.5.3 Populations	56
2.5.4 Inclusion de tous les modes	57

2.6	Spectroscopie inélastique	59
2.6.1	Principe général	59
2.6.2	CO sur cuivre	61
2.6.3	O_2 sur argent	61
2.7	Remarques finales	62
3	Transport inélastique indépendant du temps	65
3.1	Fonctions de Green pour les problèmes à un corps	66
3.1.1	Fonctions de Green indépendantes du temps	66
3.1.2	Fonctions de Green dépendantes du temps	70
3.2	Fonctions de Green pour les problèmes à n-corps	73
3.2.1	Seconde quantification	73
3.2.2	Fonction de Green à un corps pour les problèmes à n-corps	75
3.3	Fonctions de Green hors-équilibre : la méthode de Keldysh	76
3.3.1	Fonctions de Green et théorie des perturbations	76
3.3.2	Théorème de Langreth	79
3.4	Transport en présence d'interactions	80
3.4.1	Expression générale pour le courant en présence d'in- teractions	80
3.4.2	Courant sans interaction	83
3.4.3	Interaction électron-phonon	83
3.4.4	Approximation de Born	84
3.4.5	Approximation auto-cohérente de Born	85
3.4.6	Algorithme	86
3.5	Résultats	91
3.5.1	Occupation du niveau vibrant	91
3.5.2	Analyse comparée	93
4	Calculs de structure électronique et de courants : tétrathia- fulvalène sur or	97
4.1	Introduction	97
4.2	Méthodologie	98
4.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	99
4.3.1	Position du problème	99
4.3.2	Approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer	100
4.3.3	Approximation Hartree-Fock	101
4.3.4	Les théorèmes de Hohenberg-Kohn	103
4.3.5	Energie d'échange et corrélation	105
4.3.6	Méthode numérique	106
4.3.7	Pseudo-potentiels	107

4.4	Résultats	107
4.5	Simulation d'images topographiques STM	114
4.5.1	Le courant	115
4.5.2	Fonctions d'onde dans le vide	117
4.5.3	Comparaison des résultats	119
5	Conclusion et perspectives	123
5.1	Résumé	123
5.2	Perspectives	124
A	Dérivation du courant selon N. S. Wingreen <i>et al.</i>[24]	127
A.1	Position du problème	127
A.1.1	Hamiltonien du système	127
A.1.2	Fonctions de Green	129
A.2	Courant et transmission	130
A.2.1	Courant	130
A.2.2	Transmission	131
A.2.3	Analyse Perturbative de $G(\tau, s, t)$ et sommation expo- nentielle	135
B	Détails de calcul pour l'approximation de Bardeen	137
B.1	Taux de transfert (4.33)	137
B.2	Calcul de l'élément de matrice (4.34)	138

Chapitre 1

Introduction

Le progrès des technologies liées aux microprocesseurs est stupéfiant de célérité. Certains ont cherché à estimer cette évolution : G. Moore déclare en 1965 que le nombre de transistors dans un circuit de même taille doit doubler tous les dix-huit mois[1]. Etant donné que cette tendance se vérifie encore de nos jours, il est justifié de se questionner au sujet des limites fondamentales de la miniaturisation des dispositifs électroniques. En effet, on parle de micro-électronique ultime dans le sens où il semble que la diminution de taille des circuits implique l'abandon de l'électronique classique en raison de l'apparition d'effets quantiques devenant non négligeables à de telles échelles. Un bon candidat pour prendre le relais est l'électronique dite moléculaire, où les propriétés des molécules pourraient être exploitées pour la construction de circuits logiques à échelle nanométrique.

La faisabilité de tels circuits repose certainement sur le contrôle des effets inélastiques : lorsque un courant s'établit, l'énergie des porteurs de charge est cédée aux atomes qui forment ces nanostructures. Cet effet est bien sûr présent dès l'apparition d'un courant, mais il est d'autant plus déterminant que le système est petit. Les conséquences des effets inélastiques sont de diverses natures, d'une part ils peuvent avoir un impact au niveau la stabilité du système, conduisant à des dysfonctionnements ou à leur rupture ; d'autre part, ils peuvent être mis à profit pour donner certaines propriétés dynamiques aux systèmes. Aussi, l'apport précis d'énergie aux molécules peut conduire à un certain degré de contrôle de leur mouvement[2, 3].

Des efforts considérables ont été effectués jusqu'à l'obtention de résultats expérimentaux et théoriques concernant le transport électronique. De nombreuses publications s'emparent de ce sujet comme base théorique pour explorer les capacités des molécules à être fonctionnalisées[4, 5, 6]. Le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer pour traiter le transport électronique élastique est une chaîne atomique unidimensionnelle où nous pouvons, sur

un site considéré, modifier les couplages entre voisins. On modélise ainsi un ou plusieurs états atomiques ou moléculaires couplés à des électrodes. Nous intéresserons par la suite à ce problème, puis nous verrons comment y inclure l'effet des vibrations.

Alors que la promesse d'avancées technologiques majeures est un moteur important dans ce domaine, il ne faut pas négliger les questions fondamentales qui sont posées par l'étude des dispositifs moléculaires. La chimie quantique traditionnelle a pour objet d'étude des molécules dont le nombre d'électrons est un nombre bien défini, alors que dès qu'une molécule est connectée à des électrodes et qu'un courant la traverse, on parle d'un système quantique ouvert, du point de vue électronique. De plus, une tension étant appliquée entre les deux électrodes, le système est hors-équilibre. Un autre aspect est celui des degrés de liberté vibrationnels évoqué plus haut.

D'un point de vue théorique, le modèle d'Aviram-Ratner[7] est certainement le premier traitant du transport à travers une seule molécule ainsi que de ses applications. A. Aviram et M. A. Ratner décrivent comment une molécule peut se comporter comme une diode. C'est ainsi qu'ils ouvrent la voie vers la fonctionnalisation de molécules au niveau électronique. Cependant, il semblerait que la «rectification» est un phénomène rare et plus complexe que prévu par le modèle d'Aviram-Ratner[8]. De plus, les techniques expérimentales des années 70 ne permettaient pas encore d'apporter au problème un complément expérimental car elles n'avaient pas encore atteint la résolution nécessaire.

Il faut en effet attendre l'invention du microscope à effet tunnel[9] (STM, *Scanning tunneling microscope*) pour explorer à l'échelle nanométrique la structure électronique des surfaces et des molécules éventuellement adsorbées. Un développement récent particulièrement marquant est celui réalisé par l'équipe de N. Agraït qui, grâce à la pointe d'un STM, a réussi à former des chaînes monoatomiques d'or d'une longueur maximale de sept atomes. La pointe étant en or de même que le substrat, lorsque d'une façon contrôlée, on l'approche du substrat pour former un contact et qu'on la retire ensuite, la structure formée s'étire jusqu'à l'obtention d'une chaîne d'atomes stable suspendue entre la pointe et le substrat[10]. Ainsi, il est possible d'obtenir des mesures de conductance en fonction de la distance pointe-substrat, d'apprécier la formation du contact, le développement de la chaîne puis sa rupture se traduisant par une chute brutale de la conductance[11].

Une autre réalisation expérimentale importante a été la mesure d'un courant à travers des jonctions à cassure[12] (MCBJ, *Mechanically controllable break junction*). La brisure d'un métal sur un substrat flexible rend possible la mesure de la conductance de molécules se trouvant à l'endroit de la cassure. Les travaux pionniers de M. Reed et collaborateurs en 1997 ont montré que le courant pouvait s'établir à travers une molécule et une seule[13].

D'un point de vue théorique, la tendance est à chercher le plus précisément possible la structure géométrique et électronique des molécules ou atomes entre deux contacts. Des approches utilisant à la fois des calculs de chimie quantique et des fonctions de Green *n*-corps et hors-équilibre[14, 15] sont utilisées pour résoudre le problème du transport de charges à travers une molécule[16, 17]. Ce sont des techniques puissantes qui présentent des avantages majeurs puisqu'elles fournissent une description réaliste des systèmes en termes de chimie à la fois qu'elles traitent le problème du transport. Le formalisme des fonctions de Green hors-équilibre a été introduit dans les années 60 par Keldysh[18] puis par Kadanoff et Baym[19]. Ses premières applications dans le cadre du transport dans les solides ont été effectuées par Blandin et Nourtier[20] puis par Caroli et collaborateurs[21]. Le problème du couplage électron-phonon a été traité par les mêmes auteurs et dans le même cadre formel[22]. Aussi, Wingreen *et al.* [23, 24] présente une dérivation exacte dans le cadre d'un état discret couplé à des continua.

Cette thèse se présente en cinq parties, la première étant constituée par cette introduction. Dans le chapitre 2, nous présentons une approche dépendante du temps pour résoudre le transport électronique en présence d'interactions électron-vibration. Tout d'abord le modèle sans interactions sera présenté, pour ensuite introduire le modèle inélastique. La méthode avec laquelle la propagation du paquet d'onde électronique a été effectuée est aussi discutée. Finalement, des résultats seront exposés avant de conclure sur les avantages et inconvénients de cette approche.

Dans le chapitre 3, nous allons traiter le même problème, mais cette fois-ci d'une façon indépendante du temps, en utilisant le formalisme des fonctions de Green *n*-corps et hors-équilibre. Cette théorie est présentée en détail aussi bien que les techniques de calcul utilisées. A la fin du chapitre, nous proposons une comparaison des résultats obtenus avec ceux du chapitre 2.

Dans le chapitre 4, nous nous sommes intéressés à un système réaliste, une molécule de tétrathiafulvalène chimisorbée sur une surface d'or. Nous avons calculé la structure électronique et géométrique du système à l'aide de méthodes de chimie quantique (théorie de la fonctionnelle de la densité[25]), dont le principe est présenté. Dans le cadre des calculs de courant, nous avons calculé des images STM selon deux approches différentes qui seront décrites puis comparées. De plus, nous avons trouvé grâce à une interaction constante avec l'équipe expérimentale de J. I. Pascual, une propriété remarquable du tétrathiafulvalène quant à sa répartition sur la surface. Ceci sera expliqué par l'exploitation des résultats du calcul DFT.

La conclusion, chapitre 5, est un résumé des principaux résultats que nous avons établi, puis une présentation des développements futurs.

Chapitre 2

Description dépendante du temps des effets inélastiques dans un courant électronique

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord un modèle de chaîne monoatomique ayant une impureté, afin de calculer le courant qui la traverse. Dans un premier temps, nous allons introduire les concepts fondamentaux qui définissent le modèle que nous voulons étudier. Pour ce faire, le modèle élastique, sans vibrations est présenté dès le paragraphe 2.1 ainsi que la méthode que nous employons pour calculer certaines quantités. De cette façon nous aurons introduit les données essentielles du problème. Il nous a paru nécessaire de contraster cette description de type fonction d'onde avec un traitement de type fonction de Green, puisque nous les introduirons dans la suite. Nous n'insisterons pas sur ce formalisme dans ce chapitre qui est essentiellement consacré à la dépendance temporelle. Notre but n'est pas tant ici, de montrer le lien entre ces deux méthodes que d'exposer les principes de la première. Pour la seconde, on consacra un chapitre entier, où le lecteur pourra trouver le formalisme n -corps hors équilibre établi *in extenso*.

Le modèle complet sera présenté dans le paragraphe 2.2, celui-ci tient compte des vibrations. Puis, nous donnerons des détails sur la méthode de propagation utilisée dans la partie 2.3. Les sections 2.4, 2.5 et 2.6 sont consacrées aux résultats qui motivent notre intérêt pour le traitement du problème dépendant du temps, puis nous finirons enfin par quelques remarques à propos de la validité de notre approche.

2.1 Modèle élastique

Le modèle le plus simple que l'on puisse imaginer lorsque l'on considère le problème du transport est une chaîne d'atomes à une seule dimension. On se propose de modéliser une telle chaîne, on la considérera infinie, elle présentera éventuellement une impureté. Nous allons nous placer dans le cadre des liaisons fortes dans lequel on considère les énergies E_n pour chaque site de la chaîne, puis leur interaction mutuelle, ce qui se traduit par un terme de saut entre sites noté T_n . Tout ceci modélise de façon très simple une chaîne d'atomes dont on ne considère qu'une seule orbitale.

On se placera de plus, pour simplifier au maximum, dans une approximation dite de premiers voisins, de sorte que la matrice hamiltonienne peut s'écrire de façon totalement générale,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & \\ & T_{n-1} & E_n & T_n & 0 & \\ & 0 & T_n & E_{n+1} & T_{n+1} & 0 \\ & & 0 & T_{n+1} & E_{n+2} & T_{n+2} \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Étant donné que l'on vise à inclure une impureté dans une chaîne, le système peut être vu comme deux chaînes identiques semi-infinies connectées par l'impureté, occupant par exemple trois sites où l'énergie sur site et les intégrales de saut sont différentes. Dans cette partie, on considérera ces trois sites comme la modélisation d'une molécule par un système à trois niveaux. L'hamiltonien de la molécule s'écrit,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon & \beta & 0 \\ \beta & \varepsilon & \beta \\ 0 & \beta & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

donc on a pour l'hamiltonien total du système,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & \\ 0 & t & 0 & t & 0 & & \\ & 0 & t & 0 & T_l & 0 & \\ & & 0 & T_l & \varepsilon & \beta & 0 \\ & & & 0 & \beta & \varepsilon & \beta \\ & & & & 0 & \beta & \varepsilon & T_r \\ & & & & & 0 & T_r & 0 & t \\ & & & & & & 0 & t & 0 & t & 0 \\ & & & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

où les énergies sur site des atomes des chaînes semi-infinies ont été prises pour origine, ε est l'énergie sur site des atomes de la molécule, β est l'intégrale de saut entre atomes de la molécule, t celle entre atomes des chaînes. T_l et T_r sont les intégrales de saut entre un site de la molécule et la chaîne semi-infinie à gauche et à droite de la molécule respectivement. Les hamiltoniens 2.1 et 2.3 sont donc formellement identiques, mais c'est ce dernier que nous utiliserons comme cas particulier dans la suite. Nous avons illustré un tel système dans la figure 2.1

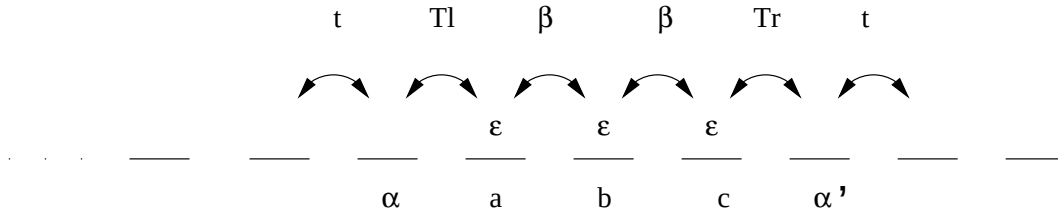


FIG. 2.1 – Schéma de la chaîne : les sites a , b et c représentent l'impureté, et les sites α et α' les premiers sites des chaînes semi-infinies

2.1.1 Caractère stationnaire du problème

Lorsque une tension est appliquée entre deux électrodes, un courant s'établit dans le système. Une fois établi, le courant cesse de dépendre du temps, il est donc possible de travailler dans l'espace des énergies, en utilisant une transformée de Fourier. Il est clair que dans le régime stationnaire nous n'avons pas besoin de traiter ce problème de façon dépendante du temps, mais il nous a semblé pertinent de nous y intéresser puisque, on le verra par

la suite, le problème que constitue le transport électronique avec interactions et effets n-corps, n'est absolument pas trivial, et il apparaît clairement que les traitements considérés dans la littérature, bien qu'extrêmement efficaces, souffrent d'un manque d'explications intuitives. La motivation de ce travail va dans ce sens. Il nous paraît nécessaire, dans l'état actuel des connaissances dans ce domaine, d'apporter une contribution qui puisse éclairer les phénomènes qui se trouvent cachés derrière des formalismes complexes, qui, si d'une part prennent en compte quantité de paramètres, ils sont par là même, tributaires de leur sophistication.

Lorsque l'on se donne un modèle physique, en matière condensée par exemple, on est amené à calculer des observables à partir d'une description microscopique du système considéré. De tels modèles microscopiques sont définis en écrivant l'hamiltonien du système qui, avec les conditions aux limites appropriées, constituent la base formelle du problème. Une des solutions communément utilisées consiste à introduire des fonctions de Green. On se propose de donner un aperçu de l'information qui peut être extraite de ces fonctions, montrant ainsi l'équivalence de ce formalisme avec celui des paquets d'onde.

Fonctions de Green

Soit la résolvante $\hat{G}$ définie par

$$(z\hat{1} - \hat{\mathcal{O}})\hat{G}(z) = \hat{1} \quad (2.4)$$

où z est un nombre complexe et $\hat{\mathcal{O}}$ un opérateur hermitien auquel on associe un ensemble normé complet de vecteurs propres ϕ_n ayant λ_n pour valeurs propres. En introduisant la relation de fermeture sur les ϕ_n , l'opérateur de Green se réécrit

$$\hat{G}(z) = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \lambda_n} \quad (2.5)$$

La *fonction de Green* est obtenue en prenant un élément de matrice particulier de $\hat{G}(z)$. Notre intention ici est de calculer des fonctions de Green particulières du système d'étude pour en tirer les densités d'états projetées sur un site de la chaîne donné. Nous voulons calculer cette quantité parce qu'elle donne de l'information sur la structure électronique de la chaîne et en particulier sur le couplage du site sur lequel on projette avec le reste du système. C'est pourquoi nous allons calculer $G_{\alpha\alpha}(\omega) = \langle\alpha| \hat{G}(\omega) |\alpha\rangle$ où α désigne le premier site de la chaîne semi-infinie déconnectée de l'impureté. Nous voudrions ensuite introduire sa présence par une approche perturbative.

Etant donné que l'hamiltonien pour une chaîne semi-infinie seule est tri-diagonal (voir hamiltonien 2.3), lorsque nous tentons d'inverser la matrice $\omega\hat{1} - \widehat{\mathcal{H}}$ avec la méthode classique des cofacteurs, il apparaît une sorte de structure récursive, une fraction continue[26] que l'on peut écrire¹ :

$$g_{\alpha\alpha}(\omega) = \frac{1}{\omega - t^2 g_{\alpha\alpha}(\omega)} \quad (2.6)$$

ainsi cela revient à résoudre une équation du second degré pour $g_{\alpha\alpha}(\omega)$. Il convient à présent de définir deux fonctions de Green que l'on appelle retardée et avancée, dont la forme est légèrement différente de celle de la fonction de Green définie en 2.5 (appelée chronologique). Elles ont été régularisées par l'introduction d'un infinitésimal positif η , qui écarte les pôles de la fonction de l'axe réel. On les utilise pour calculer des fonctions réponse ou des densités d'états comme nous allons le voir dans ce qui suit. Leur forme est,

$$g_{\alpha\alpha}^{r/a}(\omega) = \sum_n \frac{\langle \alpha | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \alpha \rangle}{\omega - E_n \pm i\eta} \quad (2.7)$$

On montre que les solutions de 2.6 sont de la forme suivante tant que ω est compris dans l'intervalle $[-2t; 2t]$,

$$g_{\alpha\alpha}^{r/a}(\omega) = \frac{\omega \mp i\sqrt{4t^2 - \omega^2}}{2t^2}; \quad (2.8)$$

dès que ω sort de cet intervalle les fonctions deviennent complètement réelles. L'interprétation physique de ceci est donnée dans ce qui suit. Pour plus de détails sur la théorie des fonctions de Green, le lecteur est invité à consulter le chapitre 3.

Densité d'états

Théorie Soit la formule,

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\xi} = \mathcal{P} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x) \quad (2.9)$$

celle-ci n'a de sens que dans un intégrale, $\mathcal{P}$ est la partie principale au sens de Cauchy et $\delta(x)$ est la distribution de Dirac. Aussi, on peut montrer qu'elle reste valable si on la multiplie par une fonction f ,

¹On utilisera dorénavant un g minuscule pour la fonction de Green non-perturbée et une majuscule lorsque la perturbation est incluse, i.e. lorsque l'on calcule la fonction de Green pour l'ensemble du système, y compris les trois sites représentant la molécule.

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} \frac{f(x)}{x \pm i\xi} = \mathcal{P} \frac{f(x)}{x} \mp i\pi f(x) \delta(x) \quad (2.10)$$

La fonction de Green 2.7 a bien la forme du terme de gauche de l'équation 2.10. Si on intègre la fonction de Green retardée 2.7, on trouve en faisant tendre η vers zéro,

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0} g_{\alpha\alpha}^r(\omega + i\eta) &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{\langle \alpha | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \alpha \rangle}{\omega - E_n + i\eta} \\ &= \sum_n \mathcal{P} \frac{\langle \alpha | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \alpha \rangle}{\omega - E_n} \\ &\quad - i\pi \sum_n |\langle \alpha | \phi_n \rangle|^2 \delta(\omega - E_n) \end{aligned}$$

Finalement, nous remarquons que, en prenant $-\frac{1}{\pi}$ fois la partie imaginaire de cette quantité, nous obtenons la densité d'états projetée sur le site α , notée $PDOS_\alpha$,

$$PDOS_\alpha(\omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0} \text{Im}[g_{\alpha\alpha}(\omega + i\eta)] = \sum_n |\langle \alpha | \phi_n \rangle|^2 \delta(\omega - E_n) \quad (2.11)$$

En effet, on retrouve dans cette expression une somme sur les états propres du système d'un delta de Dirac de $\omega - E_n$, ce qui revient à «compter» un pic chaque fois que ω est égal à une énergie propre du système. Chaque pic est pondéré par la quantité $|\langle \alpha | \phi_n \rangle|^2$ qui donne une information sur le caractère de l'état $|\alpha\rangle$ en tant que combinaison de différents états propres. Par exemple, si nous examinons un cas particulier de couplage faible, les états propres de la chaîne gardent un fort caractère local de sorte que dans le tracé de la densité projetée d'états, on verra un pic très étroit. Plus on augmente le couplage entre sites, plus ce pic s'élargit en formant une courbe quasi-lorentzienne puisqu'il s'agit d'une résonance formée par le couplage d'un site à un continuum avec structure. Sa largeur à mi-hauteur est représentative de la durée de vie de la résonance.

Les fonctions 2.8 sont définies dans l'intervalle $[-2t; 2t]$, ce qui conduit à l'apparition d'un continuum d'états qui s'étend sur un intervalle identique, puisque ce n'est que dans cet intervalle, d'après 2.11 que la fonction de Green retardée à une partie imaginaire.

Il s'agit à présent de calculer la densité d'états projetée sur le site α de la chaîne, en présence de l'impureté. On résout donc l'équation de Dyson suivante,

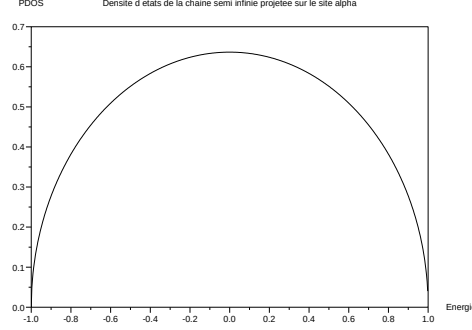


FIG. 2.2 – *Densité projetée d'états sur le dernier site d'une chaîne semi-infinie en fonction de l'énergie. L'intégrale de saut entre sites est de 0.5. La semi ellipse est caractéristique d'un telle densité.*

$$G_{\alpha\alpha} = g_{\alpha\alpha} + g_{\alpha\alpha}\Sigma_{\alpha\alpha}G_{\alpha\alpha} \quad (2.12)$$

où $\Sigma_{\alpha\alpha}$ est l'auto énergie définie par $\Sigma_{\alpha\alpha} = T_l^2 g_{aa}$, g_{aa} étant la fonction de Green sur le premier site de l'impureté obtenue par simple inversion de la matrice 2.2. Des équations de Dyson similaires sont à résoudre pour obtenir les fonctions de Green puis les densités d'états projetées sur le site a .

$$G_{ij}(\omega) = g_{ij}(\omega) + g_{ia}(\omega)\Sigma_{aa}(\omega)G_{aj}(\omega) + g_{ic}(\omega)\Sigma_{cc}(\omega)G_{cj}(\omega) \quad (2.13)$$

où i et j sont des indices sur les sites de l'impureté, c représentant son dernier site, et où $\Sigma_{aa} = T_l^2 g_{\alpha\alpha}$ et $\Sigma_{cc} = T_r^2 g_{\alpha'\alpha'}$.

Étant donné l'information que l'on peut tirer de la densité projetée d'états, lorsque T_l ou T_r sont de l'ordre de grandeur des intégrales de saut des chaînes semi-infinies, on dit qu'il y a bon contact et tout se passe comme si la molécule formait partie intégrante de la chaîne. Si le couplage est suffisamment fort, on verra une résonance large, sinon elle sera évidemment plus étroite. Mais si nous arrivons à la limite du couplage faible évoquée plus haut, calculer la PDOS sur la site a n'a guère de sens car la molécule est bien isolée. Il est donc plus physiquement pertinent de calculer la PDOS sur un des états propres de la molécule en vue de tirer parti de toute l'information dont on dispose grâce à la densité projetée. Autrement dit, nous allons diagonaliser la matrice 2.2 et trouver ses états et énergies propres,

$$\begin{aligned}
 |\psi_1\rangle &= \frac{1}{2} |a\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |b\rangle + \frac{1}{2} |c\rangle & E_1 &= \varepsilon - \beta\sqrt{2} \\
 |\psi_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |a\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |c\rangle & E_2 &= \varepsilon \\
 |\psi_3\rangle &= \frac{1}{2} |a\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |b\rangle + \frac{1}{2} |c\rangle & E_3 &= \varepsilon + \beta\sqrt{2}
 \end{aligned}$$

Une fois calculées les quantités G_{aa} , G_{cc} , G_{ac} et G_{ca} , grâce à 2.13, par combinaison linéaire, on peut calculer $\langle\psi_2 | G(\omega) | \psi_2\rangle$.

Résultats Ci-dessous, la figure 2.3 est la densité d'états projetés sur la site a de la chaîne en régime haute conductance, *i.e.* lorsqu'il y a un bon contact avec la chaîne.

La figure 2.4 est la même quantité en régime tunnel lorsque une intégrale de saut est faible. Aussi, on a voulu montrer l'influence du paramètre β , intégrale de saut entre sites de l'impureté, qui pousse les pics latéraux en dehors de la bande, de sorte qu'il n'y ait qu'un seul pic résonant. Ajoutons, finalement que l'influence de l'énergie sur site ε déplace les trois pics de façon rigide.

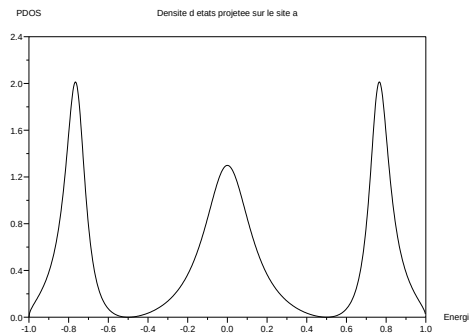


FIG. 2.3 – Densité projetée d'états sur le premier site de l'impureté. Toutes les intégrales de saut sont à 0.5 à l'exception de T_l qui est à 0.7t (et $\varepsilon = 0$). Les trois résonances correspondent aux trois états de l'impureté qui font face au continuum d'états de la chaîne

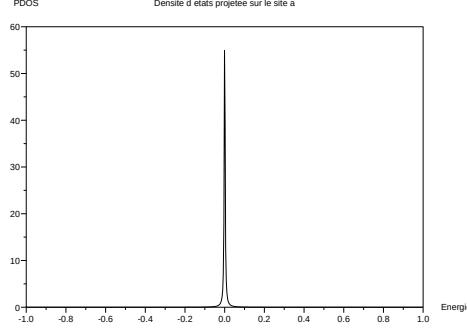


FIG. 2.4 – Densité projetée d'états sur le premier site de l'impureté en régime tunnel. Toutes les intégrales de saut sont à 0.5 à l'exception de T_l qui est à 0.1 t et $\beta = 3t$ (aussi, $\varepsilon = 0$). Une seule résonance correspondant au seul état de l'impureté faisant face au continuum d'états de la chaîne.

Calcul du courant

Introduction théorique Pour le calcul du courant nous utilisons une méthode de calcul directe sans utiliser d'hamiltoniens effectifs. En effet, nous utilisons l'hamiltonien 2.3 pour lequel nous avons calculé les fonctions de Green ci-dessus. Pour définir le courant par spin, on choisit un point entre les deux sites α et a et on calcule la différence entre le flux d'électrons qui vont de la «gauche» vers la «droite» et celui allant de la «droite» vers la «gauche». Ainsi, la forme du courant est,

$$\mathcal{J} = \frac{T_l}{i} (\langle C_\alpha^\dagger C_a \rangle - \langle C_a^\dagger C_\alpha \rangle) \quad (2.14)$$

où on a utilisé les opérateurs en seconde quantification : C_a détruit une particule en a et $C_\alpha^\dagger$ crée une particule en α . La valeur moyenne est prise sur la fonction d'onde du système exprimée sur la base des sites.

Nous reconnaissons ici la fonction de Green chronologique exprimée dans sa forme la plus connue, à l'aide des opérateurs précédents, c'est celle que l'on utilise pour traiter le problème à n -corps[27, 28], même si pour l'instant nous ne traitons qu'un seul corps. Le courant s'écrit donc,

$$\mathcal{J} = T_l (\langle G_{\alpha a}(t, t') \rangle - \langle G_{a\alpha}(t, t') \rangle) \quad (2.15)$$

Nous rapportons le lecteur à l'article de C. Caroli *et al.*[21] pour la dérivation de l'expression finale du courant car il s'agit d'une démonstration dont la lourdeur s'avère prohibitive pour un bref exposé. Néanmoins, la

dérivation complète de l'expression du courant en présence d'interactions est donnée dans le chapitre 3, où on a pris le temps de considérer le cas particulier du courant sans interactions, et où l'on retrouve naturellement l'expression du courant ci-après 2.16. On y traite le problème dans le formalisme de Keldysh [18]. Il s'agit d'une technique analogue à celle de Feynman en théorie des champs à l'aide de laquelle il est possible de calculer les fonctions de Green pour les particules d'un système hors équilibre où la perturbation est arbitrairement grande. Cette technique repose sur l'introduction d'un contour temporel sur lequel sont définies les fonctions de Green allant de moins l'infini à plus l'infini, et revenant ensuite à moins l'infini. De cette façon les états initiaux et finals sont les mêmes, respectant ainsi les conditions d'applicabilité du théorème de Gell-Man et Low².

Le courant sans interactions par spin s'écrit d'après Caroli *et al.*

$$\mathcal{J} = -(2\pi)^2 T_r^2 T_l^2 \int_{\mu}^{\mu+V} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ca}^a(\omega) G_{ac}^r(\omega) \rho_{\alpha}(\omega) \rho_{\alpha'}(\omega) \quad (2.16)$$

où V est la différence de potentiel que l'on a appliqué.

A la vue d'une telle formule quelques commentaires s'imposent. La fonction à intégrer peut être vue de la manière suivante, si l'on voit la fonction de Green comme une sorte de propagateur, la fonction G_{ac}^r connecte les sites a et c et de même avec G_{ca}^a . Par l'intermédiaire des intégrales de saut T_r et T_l l'ensemble des trois sites de l'impureté sont connectés au continuum d'états des chaînes semi-infinies, c'est pourquoi on voit intervenir dans la formule pour le courant, les $\rho_{\alpha}(\omega)$, densités d'états des chaînes, et les intégrales de saut. On remarquera de même que l'intégration qui apparaît explicitement dans la formule se fait sur l'intervalle défini par la différence de potentiel entre le potentiel chimique de la chaîne de gauche, et celui de la chaîne de droite.

Remarquons enfin que dans la littérature [14, 15, 21] nous trouvons souvent une écriture différente pour le courant. Celui-ci s'écrit :

$$\mathcal{J} = \int_{\mu}^{\mu+V} \frac{d\omega}{2\pi} Tr[\Gamma_L(\omega) G^r(\omega) \Gamma_R(\omega) G^a(\omega)] \quad (2.17)$$

où nous avons défini Γ_i comme la fonction largeur de l'électrode i : $\Gamma_i = 2\pi T_i^2 \rho(\omega)$. Elle correspond à la largeur à mi-hauteur des résonances. Les quantités entre crochets sont en général des matrices, mais dans notre approximation premiers voisins elles se réduisent à des fonctions scalaires. Nous aurons l'occasion dans le chapitre 3 de revenir plus en détail sur ce point de

²Théorème selon lequel l'état d'un système perturbé peut être obtenu en «branchant» **adiabatiquement** la perturbation à $t = -\infty$ et en laissant évoluer le système.

formalisme. Néanmoins, nous pouvons déjà identifier cette quantité à une transmission.

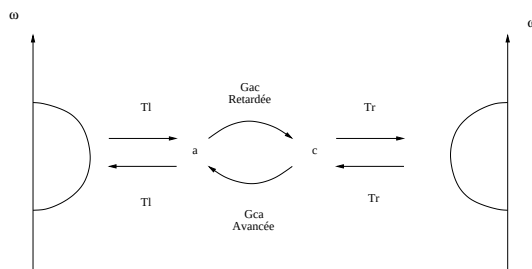


FIG. 2.5 – *Schéma de principe : les sites a et c sont connectés par les fonctions de Green retardées et avancées, les sites étant aussi liés au premiers sites des chaînes semi-infinies, ici représentés par la densité d'états qui y est projetée.*

La figure 2.5 montre le principe du calcul du courant comme on le fait dans la formule 2.17. Les sites de l'impureté sont pris en compte par les fonctions de Green qui les connectent en quelque sorte. Dans l'expression du courant, apparaissent aussi les intégrales de saut T_r et T_l car l'impureté est couplée aux deux chaînes. Enfin, pour tenir compte de ces dernières, la densité d'états des sites α et α' intervient aussi.

2.1.2 Lien avec le traitement dépendant du temps

Paquets d'ondes

Nous proposons dans cette partie, de traiter exactement le même problème mais avec une description de type paquets d'onde. Nous utilisons l'hamiltonien 2.3, et nous faisons propager un paquet d'onde gaussien à l'aide d'un procédé numérique standard où un «opérateur à petits pas» est appliqué itérativement au paquet pour le faire évoluer d'un intervalle de temps dt . Nous avons choisi d'utiliser une méthode de propagation utilisant l'algorithme de Lanczos. Une explication détaillée de la méthode numérique ainsi que de ses avantages sera donnée dans la partie 2.3 de ce chapitre.

Densité d'états

Dans cette partie, nous nous proposons de retrouver la densité d'états de la chaîne semi-infinie projetée sur son dernier site du paragraphe 2.1.1, avec une méthode de type paquets d'onde. Ceci est destiné à montrer que l'on est capable avec deux descriptions différentes de trouver les mêmes résultats. En

vue de retrouver le même courant qu'avec la méthode des fonctions de Green, il nous a paru important dans un premier temps de retrouver la quantités qui interviennent dans l'expression du courant 2.16, en particulier la PDOS sur α . Pour ceci nous calculons la quantité

$$\int \Phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r \quad (2.18)$$

Ψ étant le paquet d'ondes, qui s'écrit comme une combinaisons linéaire des états de chaque site $\Psi(\vec{r}, t) = \sum_i C_i(t) \Phi_i(\vec{r})$, et Φ_{α} est la fonction sur le site α . L'idée est de préparer le paquet d'ondes dans un état bien déterminé : tous les coefficients sont nuls sauf celui du site α qui est égal à un, de sorte que l'intégrale est directement égale à $C_{\alpha}(t)$. Celle-ci est une quantité à laquelle nous avons accès aisément puisque il suffit de faire la propagation en gardant à chaque pas de temps la valeur du coefficient sur le dernier site de la chaîne.

D'autre part, étant donné que la propagation se fait avec Φ_{α} comme état initial, en utilisant l'opérateur d'évolution, on peut écrire,

$$\Psi(\vec{r}) = e^{-i\mathcal{H}t} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

en introduisant 2.19 dans 2.18 il vient,

$$\int \Phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r = \langle \alpha | e^{-i\mathcal{H}t} | \alpha \rangle \quad (2.20)$$

en introduisant la relation de fermeture sur les états propres $|n\rangle$ de la chaîne,

$$\int \Phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r = \sum_n \langle \alpha | e^{-i\mathcal{H}t} | n \rangle \langle n | \alpha \rangle \quad (2.21)$$

en appliquant l'opérateur évolution sur les états propres il en découle :

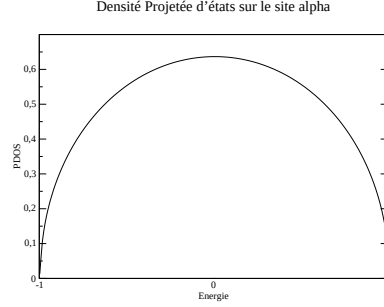
$$\int \Phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r = \sum_n e^{-i\varepsilon_n t} | \langle \alpha | n \rangle |^2 \quad (2.22)$$

En prenant la transformée de Fourier de la formule ci-dessus on obtient,

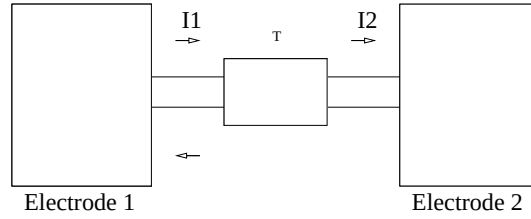
$$\int e^{i\omega t} dt \int \Phi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}, t) d^3r = 2\pi \sum_n | \langle \alpha | n \rangle |^2 \delta(\omega - \varepsilon_n) \quad (2.23)$$

qui est à un facteur près la densité projetée d'états sur le site α , déjà vue dans la partie précédente (équation 2.11)

Dans la figure 2.6 nous présentons la densité d'états projetée sur le site α avec la méthode des paquets d'onde exposée ci-dessus. Nous observons que l'accord est excellent avec la figure 2.2 calculée avec les fonctions de Green. Ceci a constitué une bonne manière de vérifier les algorithmes de propagation et de transformée de Fourier rapide que nous avons écrits pour le calcul du courant.

FIG. 2.6 – Densité projetée d'états sur le site α en fonction de l'énergie

Calcul du courant

FIG. 2.7 – Schéma de principe : le courant I_1 est le courant sortant de l'électrode 1 et I_2 celui entrant dans l'électrode 2

Comme illustré par la figure 2.7 si l'on considère deux électrodes ayant des potentiels chimiques différents ($\mu_1 > \mu_2$) connectées par quelque matériau dont les caractéristiques sont telles qu'un électron a une probabilité $\mathcal{T}$ de traverser, on peut écrire le courant sortant de l'électrode 1 comme $I_1 = \frac{1}{\pi}(\mu_1 - \mu_2)$ et le courant entrant dans l'électrode 2 comme $I_2 = \mathcal{T}I_1$, qui correspond en fait au courant existant à n'importe quel point du circuit³. Finalement, à travers l'expression de la conductance, on trouve la fameuse formule de Landauer[14],

$$G = \frac{I_2}{(\mu_1 - \mu_2)} = \frac{1}{\pi} \mathcal{T} \quad (2.24)$$

ici, $\frac{1}{\pi}$ est le quantum de conductance $\frac{2e^2}{h}$ en unités atomiques et $\mathcal{T}$ la transmission.

³La loi des nœuds de l'électrocinétique s'applique de sorte qu'il existe aussi un courant entrant dans l'électrode 1 par réflexion

Comme il s'agit ici de calculer un courant, nous avons écrit deux programmes, l'un calcule la propagation du paquet sur une chaîne suffisamment longue où l'on a inclus l'impureté, et un autre identique à ceci près qu'il calcule la propagation du même paquet initial mais sur une chaîne sans impureté. Ainsi, nous allons pouvoir comparer le paquet d'onde transmis après l'impureté par rapport au paquet d'onde de la chaîne non perturbée.

Concrètement et dans notre problème, on utilise la méthode des détecteurs virtuels[29] pour calculer le coefficient de transmission. Nous évaluons à chaque instant la fonction d'onde quelques sites après la région où se trouve l'impureté. Disons le site d . On calcule ensuite la transformée de Fourier pour connaître le contenu fréquentiel du paquet d'onde transmis à l'aide d'un algorithme FFT rapide. Cette opération se fait deux fois : une pour le paquet sur la chaîne avec impureté ($\psi_d^{imp}(\omega)$) et une pour celle sans impureté ou libre ($\psi_d^{lib}(\omega)$). On calcule la transmission comme :

$$\mathcal{T}(\omega) = \frac{|\psi_d^{imp}(\omega)|^2}{|\psi_d^{lib}(\omega)|^2} \quad (2.25)$$

d'où l'expression finale pour le courant⁴, qui s'écrit comme l'intégrale de la conductance,

$$\mathcal{J} = \frac{1}{\pi} \int_{\mu}^{\mu+V} \frac{|\psi_d^{imp}(\omega)|^2}{|\psi_d^{lib}(\omega)|^2} d\omega \quad (2.26)$$

Ici, nous avons effectué une approximation en négligeant les effets de la tension sur la structure électronique du système.

Il est justifié d'utiliser la formule 2.25 puisque cela revient à «sommer» la densité de probabilité sur le temps en un point donné.

2.2 Modèle inélastique

On se propose à présent d'introduire le modèle avec lequel nous allons décrire les effets inélastiques au sens où l'électron qui va se propager à travers le système va échanger de l'énergie avec les degrés de liberté du système. Dans ce travail, nous nous intéressons aux degrés de liberté vibrationnels[31].

Au niveau du contexte général, nous nous plaçons dans une situation de type jonction tunnel, où on fait passer un courant d'une électrode à une autre. Dans la zone centrale, entre les deux électrodes, il peut y avoir un système ayant des degrés de liberté vibrationnels. Cela peut être une pointe

⁴Ici, les deux spins sont pris en compte, on attire l'attention du lecteur sur le facteur 2 qui existe entre cette expression et celle dérivée plus haut avec les fonctions de Green.

de microscope à effet tunnel qui fait face à une molécule chimisorbée sur une surface, ou bien une molécule dans une jonction à cassure.

2.2.1 Hamiltonien

Pour commencer notre propos, nous écrivons l'hamiltonien du système élastique en seconde quantification, puis par une courte dérivation qui nous semble assez illustrative, nous écrirons l'hamiltonien du système complet au sens où nous tiendrons compte les degrés de liberté électroniques et vibrationnels du système,

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 = & \epsilon_0 c_0^\dagger c_0 + \sum_{k,i} \epsilon_{k,i} c_{k,i}^\dagger c_{k,i} + \sum_{k,i} t_{k,i} (c_{k,i}^\dagger c_{k+1,i} + c_{k+1,i}^\dagger c_{k,i}) \\ & + \sum_{k,i} t_{k,i} (c_{k,i}^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_{k,i}) + \hbar\Omega b^\dagger b \end{aligned}$$

où les c ($c^\dagger$) sont les opérateurs de destruction (création) électroniques et les b ($b^\dagger$) les opérateurs de destruction (création) vibrationnels. Le premier terme de l'hamiltonien correspond au site d'énergie ϵ_0 qui est celui qui va porter la vibration à lui seul. On note les opérateurs fermioniques qui s'y rapportent avec un indice 0, tout en sachant qu'ils sont formellement identiques à ceux qui sont associés aux électrodes. Notons que l'on se place ici dans le cas particulier où l'on n'aurait qu'un seul site vibrant. Dans la suite, comme précédemment nous montrerons que nous pouvons très bien nous affranchir de cette contrainte qui pourrait passer pour un manque de flexibilité du modèle.

Le deuxième et troisième terme sont ceux qui décrivent les électrodes, indicées par i . Dans notre étude nous dirons qu'il n'y en a que deux. k est l'indice des états du continuum, de sorte que l'énergie $\epsilon_{k,i}$ est celle d'un état k de l'électrode i . Les $t_{k,i}$ sont couplages entre états. Si nous arrêtons ici l'hamiltonien, nous serions en présence d'un système partagé en trois, ayant d'une part une électrode, disons celle de gauche, ensuite un système central où les interactions vont avoir lieu, puis finalement l'électrode de droite. Ces trois éléments n'auraient pas d'interaction mutuelle si nous n'envisagions pas le quatrième terme. Celui-ci couple les états k de l'électrode i via l'élément $t_{k,i}$, le terme $c_{k,i}^\dagger c_0$ correspondant bien à une création de l'état k de l'électrode i et à une destruction de l'état central 0. Le terme $c_0^\dagger c_{k,i}$ est son hermitien conjugué.

Finalement, le dernier terme est celui qui introduit la vibration. $b^\dagger$ et b étant les opérateurs de création et d'annihilation bosoniques, et $\hbar\Omega$ l'énergie

de la vibration, on identifie le dernier terme à un oscillateur harmonique pour la vibration⁵. Mais on ne voit pas bien encore comme se couple cette vibration aux états électroniques.

Remarque Une bonne manière de concevoir un tel hamiltonien est de considérer une chaîne atomique où chaque atome serait couplé à ses voisins. L'énergie de chaque atome fixée par la donnée des différents ϵ et leur couplage par les t . C'est jusqu'ici le même modèle que nous avons présenté dans la partie précédente. D'autre part, la vibration n'est jamais qu'un déplacement selon une coordonnée d'un noyau atomique particulier dans le cas où l'on ne considère qu'un seul site vibrant. Son énergie et éventuellement ses couplages aux voisins pourraient être modifiés, conduisant ainsi à des modifications dans la structure électronique du système dans son ensemble, et en particulier dans ses propriétés de conduction.

Considérons maintenant un développement de Taylor au premier ordre de cet hamiltonien, ou plus précisément, de l'énergie sur site ϵ_0 par rapport à une coordonnée z qui tiendrait compte un déplacement d'un noyau atomique :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \frac{\partial\epsilon_0}{\partial z} z c_0^\dagger c_0 \quad (2.27)$$

Ecrivons dans le formalisme de l'oscillateur harmonique l'opérateur coordonnée à l'aide des opérateurs bosoniques, $z = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(b^\dagger + b)$. Pour l'hamiltonien avec couplage électron-vibration, nous pouvons écrire,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \epsilon_0 c_0^\dagger c_0 + \sum_{k,i} \epsilon_{k,i} c_{k,i}^\dagger c_{k,i} + \sum_{k,i} t_{k,i} (c_{k,i}^\dagger c_{k+1,i} + c_{k+1,i}^\dagger c_{k,i}) \\ & + \sum_{k,i} t_{k,i} (c_{k,i}^\dagger c_0 + c_0^\dagger c_{k,i}) + \hbar\Omega b^\dagger b + M c_0^\dagger c_0 (b^\dagger + b) \end{aligned} \quad (2.28)$$

où nous avons écrit le terme M comme étant égal à $\frac{\partial\epsilon_0}{\partial z} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\Omega}}$. Nous l'appelons *couplage-phonon*. μ est la masse réduite.

L'hamiltonien 2.28 est appelé hamiltonien de Holstein[32]. C'est celui que l'on retrouve le plus souvent dans la littérature portant sur le sujet du transport, puisqu'il fut développé pour des vibrations sans dispersion, et de ce fait convient bien à la modélisation d'une molécule prise entre deux électrodes. Elle est modélisée par un état couplé à deux continua, et par un

⁵Strictement on aurait dû écrire $\hbar\Omega(b^\dagger b + \frac{1}{2})$, mais nous plaçons l'origine des énergies de sorte que nous pouvons toujours nous affranchir du terme d'énergie de point zéro.

couplage électron-phonon, qui ne fait intervenir qu'un seul mode de vibration. Une généralisation de ce modèle, comme proposé par H. Ness[33], consiste à coupler l'électron à différents modes de vibration, chacun desquels peut éventuellement avoir des fréquences propres de vibration différentes.

2.2.2 Représentation matricielle

Si l'on veut utiliser cet hamiltonien pour calculer des propriétés de transport avec une méthode dynamique de paquets d'ondes, on ne peut se contenter des formes qu'il prend ci-dessus. On a besoin d'une matrice hamiltonienne pour écrire la propagation. Cette méthode sera détaillée dans la section ci-après.

Pour ce qui est de la partie de l'hamiltonien élastique, nous rapportons le lecteur à la première section de ce chapitre où la forme matricielle de l'hamiltonien 2.3 est donnée ainsi qu'une étude de la physique qu'il invoque. Rappelons simplement, la forme matricielle de l'hamiltonien sans couplage électron-vibration, et avec un seul site vibrant :

$$\mathcal{H}^{(0)} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & \\ 0 & t & 0 & t & 0 & & & & \\ & 0 & t & 0 & T_l & 0 & & & \\ & & 0 & T_l & \varepsilon_0 & T_r & 0 & & \\ & & & 0 & T_r & 0 & t & 0 & \\ & & & & 0 & t & 0 & t & 0 \\ & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Maintenant considérons les degrés de liberté vibrationnels. Dans l'hamiltonien, nous avons le terme $\hbar\Omega b^\dagger b$ qui tient compte de l'énergie de la vibration. Le fait que les vibrations et les électrons soient traités au même niveau (nous ne nous plaçons pas dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer) impose que la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ s'écrive comme un produit tensoriel d'états électroniques $|k\rangle$ et vibrationnels $|n\rangle$.

$$|\Psi\rangle = |k\rangle \otimes |n\rangle \quad (2.30)$$

$$\Leftrightarrow \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_{k,n} \Phi_{k,n}(\vec{r}, \vec{R}, t) \Xi_n(\vec{R}) \quad (2.31)$$

où nous sommes, pour la seconde équation, passés en représentation spatiale, l'électron est repéré par $\vec{r}$ et la coordonnée nucléaire par $\vec{R}$. Φ et Ξ représentent respectivement la partie électronique et nucléaire de la fonction d'onde.

Cette forme impose, au niveau hamiltonien, que chaque fois que l'on considérera un paquet d'onde se propageant dans un niveau de vibration n , on devra, dans sa propagation tenir compte d'un déplacement global en énergie introduite par le vibreur. Par exemple, dans une vision faisant intervenir, la notion de transition entre états vibrationnels, si une partie du paquet d'ondes se transmet d'un niveau vibrationnel n à $n + 1$, alors il faudra «qu'il paye un prix», c'est-à-dire qu'il perde de l'énergie. Ceci est nécessairement inclus dans l'hamiltonien, puisque s'il en était autrement le système ne conserverait pas son énergie totale.

L'hamiltonien électronique, pour un état de vibration n s'écrit alors,

$$\mathcal{H}^{(n)} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & \\ 0 & t & n\hbar\Omega & t & 0 & & & & \\ & 0 & t & n\hbar\Omega & T_l & 0 & & & \\ & & 0 & T_l & \varepsilon_0 + n\hbar\Omega & T_r & 0 & & \\ & & & 0 & T_r & n\hbar\Omega & t & 0 & \\ & & & & 0 & t & n\hbar\Omega & t & 0 \\ & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Maintenant que nous avons vu comment s'écrivent ses n hamiltoniens, voyons comment ils se couplent entre eux. Comme nous l'avons mentionné plus haut le terme responsable du couplage est $Mc_0^\dagger c_0(b^\dagger + b)$ (voir équation 2.28) ce qui indique que le couplage entre différents $\mathcal{H}^{(n)}$ se fera par l'intermédiaire d'un élément qui «connectera» deux sites d'énergie voisine d'un quantum d'énergie $\varepsilon_0 + n\hbar\Omega$ et $\varepsilon_0 + (n + 1)\hbar\Omega$, et sera nécessairement une fonction de M .

La représentation matricielle des opérateurs bosoniques mérite, elle, une attention particulière puisque les règles d'action des opérateurs ne sont pas les mêmes que celles des opérateurs fermioniques. Matriciellement, la différence réside dans le fait, que il faut tenir compte d'un scalaire, qui n'est autre que n et qui vient des relations suivantes,

$$b^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (2.33)$$

$$b |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad (2.34)$$

Dans la base des niveaux de l'oscillateur harmonique qui est $\{|0\rangle, |1\rangle, |2\rangle, \dots, |n\rangle, \dots\}$, les matrices des opérateurs bosoniques s'écrivent,

$$b^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 1 & 0 & 0 & 0 & \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

$$b = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \\ \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

L'hamiltonien s'écrit finalement,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}^{(0)} & \hat{M} & 0 & & & \\ \hat{M} & \mathcal{H}^{(1)} & \sqrt{2}\hat{M} & 0 & & \\ 0 & \sqrt{2}\hat{M} & \mathcal{H}^{(2)} & \sqrt{3}\hat{M} & 0 & \\ & 0 & \sqrt{3}\hat{M} & \mathcal{H}^{(3)} & \sqrt{4}\hat{M} & 0 \\ & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & 0 & \sqrt{N-1}\hat{M} & \mathcal{H}^{(N-1)} \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

où nous avons choisi une écriture par blocs, plus claire, pour représenter les différentes parties de l'hamiltonien. On reconnaît dans la partie diagonale les hamiltoniens $\mathcal{H}^{(n)}$, $n = 0, 1, \dots, N-1$ dont nous avons donné la forme plus haut. Aussi, en dehors de la diagonale, nous avons choisi de représenter $\hat{M}$ comme une matrice de mêmes dimensions que l'hamiltonien $\mathcal{H}^{(n)}$. Elle tient compte du couplage électron-phonon. Bien sûr, pour le cas où l'on ne considère qu'un seul site vibrant, $\hat{M}$ est essentiellement creuse et ne contient qu'un seul terme non-nul, celui qui combine les sites diagonaux d'énergie $\varepsilon_0 + n\hbar\Omega$ et $\varepsilon_0 + (n+1)\hbar\Omega$.

Remarque Nous avons tronqué l'hamiltonien 2.37 pour que n'entrent que les n premiers états du vibreur tels que $n < N$ où N est un entier positif dont la valeur est à définir. Au sujet de la valeur de N une étude numérique sera consacrée afin de comprendre et maîtriser la convergence du calcul.

Pour illustrer notre propos, nous écrivons une matrice hamiltonienne, exprimée cette fois dans la base des sites. Etant donné sa taille, nous ne montrons que les niveaux $n = 0$ et $n = 1$. Ici, nous nous sommes placés dans

le cas où un seul site porte l'interaction électron-phonon. M n'est donc ici plus qu'un scalaire.

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \ddots & \ddots & \ddots & & & & & & & & \\ 0 & t & 0 & t & 0 & & & & & & \\ & 0 & t & 0 & T_l & 0 & & & & & \\ & & 0 & T_l & \varepsilon & T_r & 0 & \dots & \dots & \dots & M \\ & & & 0 & T_r & 0 & t & 0 & & & \vdots \\ & & & & 0 & t & 0 & t & 0 & & \vdots \\ & & & \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & & & \vdots \\ & & & \vdots & & 0 & t & \hbar\Omega & t & & 0 \\ & & & \vdots & & & 0 & t & \hbar\Omega & T_l & 0 \\ & & M & \dots & \dots & \dots & 0 & T_l & \varepsilon + \hbar\Omega & T_r & 0 \\ & & & & & & & 0 & T_r & \hbar\Omega & t & 0 \\ & & & & & & & & 0 & t & \hbar\Omega & t & 0 \\ & & & & & & & & & & \ddots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

2.2.3 Transmission

Pour calculer la transmission en fonction de l'énergie initiale de l'électron, nous utilisons comme pour le cas élastique la méthode des détecteurs virtuels [29] qui consiste en l'évaluation de la fonction d'onde quelques sites après la zone d'interaction électron-vibration. Dans le cas inélastique le calcul de la transmission est une généralisation du cas élastique. Par transformée de Fourier temps-énergie, la transmission est obtenue, ceci doit être bien sûr effectué pour chaque niveau de vibration de la fonction d'onde totale, nous pouvons donc écrire pour la transmission totale,

$$\mathcal{T}_{\text{tot}}(\omega) = \sum_n \mathcal{T}_n(\omega) = \sum_n \frac{|\psi_{d,n}^{\text{imp}}(\omega)|^2}{|\psi_{d,0}^{\text{lib}}|^2} \quad (2.39)$$

où nous considérons une température nulle et le paquet d'onde initial à l'état vibrationnel $n = 0$. $\psi_{d,n}^{\text{int}}$ est la fonction d'onde dans l'état vibrationnel n et après la région d'interaction, le détecteur a été placé au site d . $\psi_{d,n}^{\text{lib}}$ est la fonction d'onde calculée avec le même détecteur virtuel mais ayant été propagée avec un hamiltonien «libre» ne contenant pas d'information sur la vibration et pas de différences de couplages entre sites, tous les t étant

égaux ($t = T_R = T_L$) ainsi que tous les éléments diagonaux de 2.3. Ces deux fonctions d'ondes ont déjà subi la transformation de Fourier. Nous verrons plus tard qu'un des avantages d'une telle vision, est d'offrir une description en termes de «canaux inélastiques» où nous faisons allusion au fait que nous pouvons décomposer la transmission totale et analyser toutes les contributions dont elle est la somme.

2.2.4 Densité d'états

Nous verrons aussi que pour certains cas plus complexes, par exemple lorsque l'on considérera plusieurs sites vibrants et que les formes des matrices de couplage seront plus complexes, il deviendra très difficile d'analyser les transmissions, et d'essayer de comprendre leur allure. Un outil déjà introduit plus haut sera du plus grand secours, la densité d'états projetée. Pour un état quelconque, qui peut être combinaison linéaire d'autres états de la base liaisons-fortes dans laquelle nous nous plaçons, disons $|\alpha, n\rangle$, la densité d'états projetée est donnée par la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation de la fonction d'onde[34].

$$\rho(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \langle \alpha, n | e^{-i\mathcal{H}t} | \alpha, n \rangle \quad (2.40)$$

On peut facilement montrer que cette équation peut s'écrire sous la même forme que l'équation 2.11.

2.2.5 Courant

Soit une molécule entre deux électrodes, modélisée par un seul état connecté à deux chaînes. Y. Meir *et al.* [35] ont montré que le courant s'écrit,

$$\mathcal{J} = -\frac{1}{\pi} \int [f_L(\omega) - f_r(\omega)] \text{Im}\{\text{Tr}[\Gamma G^r]\} d\omega \quad (2.41)$$

où Γ est définie comme une fonction des couplages à la chaîne de gauche et de droite, $\Gamma = \frac{\Gamma_R \Gamma_L}{\Gamma_R + \Gamma_L}$. G^r est la fonction de Green retardée de la molécule, et $f_{L(R)}$ est la distribution de Fermi de l'électrode de gauche (droite), considérée à l'équilibre. Cette formule n'est valable que quand il existe une relation de proportionnalité entre les couplages aux électrodes $\Gamma_L = \lambda \Gamma_R$.

Une analyse intéressante est celle qui conduit N. Wingreen *et al.*[24] à une expression analytique du courant avec interactions assez intuitive. Cette dérivation est détaillée dans l'annexe A.

L'équation ci-dessus a une forme intuitive, puis que on peut voir qu'il s'agit d'une intégrale d'une fonction que nous pouvons identifier à la transmission, multipliée par un fenêtrage en énergie donnée par les distributions de Fermi. Ceci veut dire qu'un courant apparaîtra si la transmission est non-nulle et si la tension est suffisamment grande, puisque c'est bien elle qui impose la fenêtrage d'intégration dans laquelle la transmission a une contribution au courant.

Les basses températures imposent que le vibreur soit dans son état fondamental, de sorte que dans cette limite, la trace qui apparaît dans l'expression de la conductance n'a de poids que dans l'état $n = 0$ du vibreur. La transmission s'écrit,

$$\text{Im}\{Tr[\Gamma(\omega)G^r(\omega)]\} = \Gamma(\omega)\text{Im}G_{00}^r. \quad (2.42)$$

où G_{00}^r est la projection de la fonction de Green retardée dans le sous-espace $n = 0$, $G_{00}^r = \langle 0|G^r|0\rangle$. Cette formule prouve que la conductance est liée à la densité d'états $-\frac{1}{\pi}\text{Im}G_{00}^r$. Si nous faisons l'approximation des bandes larges (*wide band limit*), selon laquelle, le continuum est dépourvu de structure, ce qui impose que Γ soit indépendante de l'énergie, alors la transmission est directement proportionnelle à la densité d'états dans le sous-espace $n = 0$.

Ce que nous présentons ici est connexe avec les sujets traités par H. Ness[36]. Le modèle est le même, c'est la méthode de résolution qui est différente.

2.3 Résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps : méthode de Lanczos

2.3.1 Introduction et remarques générales sur la méthode

Lorsque l'on se propose d'étudier un système en utilisant un formalisme dépendant du temps, on souhaite trouver la fonction d'onde Ψ à un temps t à partir de la fonction d'onde à un instant initial, disons $\Psi(0)$. Sa propagation est donnée par le principe d'évolution qui n'est autre que l'équation de Schrödinger écrite sous sa forme dépendante du temps. Si l'hamiltonien est indépendant du temps, alors elle peut être réécrite en faisant apparaître l'opérateur d'évolution temporelle qui, appliqué à la fonction d'onde à l'instant initial donne sa forme à un instant ultérieur.

$$\Psi(t) = e^{-i\mathcal{H}t}\Psi(0) \quad (2.43)$$

Numériquement, ceci est effectué par une méthode de grilles, c'est-à-dire en discrétisant l'espace des coordonnées où l'on représente la quantité à calculer. On discrétise aussi le temps, en définissant ainsi un opérateur à petits pas, puis on suit l'évolution de la fonction d'onde à chaque pas.

Une grande collection de méthodes sont disponibles pour traiter ce problème, des plus rudimentaires aux plus sophistiquées. Elles ont toutes leurs avantages et leurs défauts[37]. Quand bien même il serait utile d'en connaître les principes, notre propos n'est pas ici de toutes les énumérer, bien que pendant nos études nous ayons été amenés à en utiliser plusieurs. Citons, pour commencer, les méthodes de type différenciation au second ordre (SOD), basées essentiellement sur un développement de Taylor de l'opérateur d'évolution où l'on garde les termes jusqu'au second ordre. Une façon évidente d'améliorer les performances de cet algorithme est de pousser le développement à des ordres supérieurs. Voici comme la fonction d'onde est calculée grâce à cette méthode :

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t - \Delta t) - \frac{2i\mathcal{H}\Delta t}{\hbar}\Psi(t) \quad (2.44)$$

Citons aussi une méthode très bien connue, celle de l'opérateur partitionné (*split-operator*). Elle consiste à partager l'opérateur d'évolution de façon symétrique en énergie potentielle et énergie cinétique. En général, les opérateurs énergie cinétique $\mathcal{T}$ et potentielle $\mathcal{V}$ ne commutent pas, avec cette manière de procéder, l'erreur que l'on commet en omettant la contribution du commutateur est réduite au troisième ordre. Voici l'équation fondamentale de cette méthode.

$$e^{-i\mathcal{H}\Delta t} = e^{-i\mathcal{T}\Delta t}e^{-i\mathcal{V}\Delta t}e^{-i\mathcal{T}\Delta t} + o(\Delta t^3) \quad (2.45)$$

La troisième méthode que nous citons est la propagation par l'algorithme de Lanczos. L'idée fondamentale qui sous-tend une telle propagation[38] est essentiellement fondée sur un changement de base, qui fait passer dans notre cas de la base liaisons fortes dans laquelle l'hamiltonien a été écrit initialement, à une base qui définit un nouvel espace dit espace de Krylov. La clé de voûte de l'algorithme est la construction de cette base, dont la formalisation mathématique consiste en une récurrence. On fait coïncider le premier vecteur de Krylov, avec la fonction d'onde à l'instant initial, comme initialisation de la récurrence. Elle construit une base orthogonale que l'on peut normaliser. Il est dans notre intérêt, pour des raisons que nous verrons immédiatement, de ne pas exprimer l'hamiltonien, dans une base de dimension trop grande. La dimension de la base dans l'espace de Krylov, doit être tronquée à un nombre petit devant la dimension de la base liaisons-fortes. Pourvu que le

pas en temps soit petit, la dimension de l'espace de Krylov peut être maintenue à de faibles valeurs. Une fois construite, on diagonalise l'hamiltonien écrit dans cette base, et on tire valeurs et vecteurs propres. On montre que la propagation s'écrit comme une combinaison linéaire des vecteurs propres de la matrice de Krylov. Cette procédure se répète à chaque pas en temps, c'est pourquoi elle nécessite la construction d'un espace de Krylov de dimension réduite.

2.3.2 Récurrence fondamentale de Lanczos

Soit A une matrice $(n \times n)$ réelle et symétrique et v_1 un vecteur unitaire de départ. Pour i entier on définit les matrices T_i dites de Lanczos en utilisant la relation suivante.

$$\beta_{i+1}v_{i+1} = Av_i - \alpha_i v_i - \beta_i v_{i-1} \quad (2.46)$$

où $\alpha_i = v_i^t Av_i$ et $\beta_i = v_{i+1}^t Av_i$ et $\beta_1 = 0$ et $v_0 = 0$

Pour toute valeur de i , T_i est réelle symétrique et tridiagonale. On appelle aussi cette méthode tridiagonalisation de Lanczos[39], les α_i sont les éléments diagonaux et les β_i sont les éléments hors-diagonale.

Par définition, $\alpha_i v_i$ et $\beta_i v_{i-1}$ dans 2.46 sont respectivement les projections orthogonales du vecteur Av_i sur les deux derniers vecteurs de Lanczos de v_i et v_{i-1} . Pour chaque i , le vecteur de Lanczos suivant est déterminé par orthogonalisation de Av_i par rapport à v_i et v_{i-1} . La série de coefficients α_i et β_i obtenue dans ces orthogonalisations définit les matrices de Lanczos.

Autre écriture On réécrit 2.46 sous forme matricielle, cela nous convient pour la suite, car cette forme est plus synthétique :

$$AV_i = V_i T_i + \beta_{i+1} v_{i+1} e_i^t \quad (2.47)$$

où $V_i = v_1, v_2, \dots, v_i$ est une matrice $(n \times j)$ dont la k^{ieme} colonne est le k^{ieme} vecteur de Lanczos et où e_i est un vecteur de la base canonique ayant un 1 dans sa i^{ieme} composante et 0 ailleurs.

Principe général

On remplace le problème aux valeurs propres d'une matrice A donnée par un problème simplifié défini par une ou plusieurs matrices T_i . On utilise la relation de récurrence 2.46 pour transformer une matrice réelle en une matrice réelle et tridiagonale. Celles-ci sont faciles à traiter d'un point de vue numérique car elles occupent peu de ressources en termes de mémoire allouée

et les algorithmes qui permettent leur diagonalisation sont extrêmement efficaces. Les opérations arithmétiques sont peu nombreuses ce qui permet de travailler avec des matrices de Lanczos de taille convenable pour optimiser le rapport entre précision et temps de calcul.

Remarque

Pour une matrice A creuse, même si elle est de grandes dimensions, elle n'entre dans la récurrence qu'à travers la multiplication Av_i . C'est pourquoi l'opération est très rapide si la programmation se fait terme à terme, en considérant seulement ceux d'entre eux qui sont non-nuls. De plus, la matrice A , donnée comme paramètre d'entrée, n'est pas encombrante d'un point de vue mémoire puisqu'elle n'est pas modifiée dans la récurrence, et n'a donc pas besoin d'être recalculée. Si A est creuse, alors le calcul s'effectue avec une capacité mémoire linéaire avec la taille de v_i .

Il convient de rajouter que les vecteurs de Lanczos calculés à chaque pas en temps, ne sont pas gardés d'une itération à une autre. Ils sont recalculés à chaque fois, n'entrant donc pas en compte dans l'allocation de mémoire nécessaire au calcul dans son ensemble.

Définition 1 Soit A une matrice de dimension $(n \times n)$ et v_1 un vecteur. On définit la famille de sous-espaces de Krylov $\mathcal{K}^i, \forall i = 1, 2, \dots, n$ comme

$$\mathcal{K}^i = \left\langle \begin{pmatrix} v_1 \\ Av_1 \\ A^2v_1 \\ \vdots \\ A^{i-1}v_1 \end{pmatrix} \right\rangle$$

de sorte que tout vecteur v_i sera une combinaison linéaire de $v_1, Av_1, A^2v_1, \dots, A^{i-1}v_1$.

Définition 2 Soit A une matrice de dimension $(n \times n)$ réelle et symétrique. Soit la récurrence de Lanczos pour tout $i = 1, 2, \dots, m$ utilisée pour générer les matrices T_m , alors pour un couple valeur propre - vecteur propre (μ, u) de T_m , on définit,

$$y = V_m u \quad (2.48)$$

où V_m est la matrice des vecteurs de Lanczos définie plus haut. On appelle y vecteur de Ritz.

Théorème 1 Soit A une matrice de dimension $(n \times n)$ réelle et symétrique avec n valeurs propres distinctes. Soit v_1 un vecteur unitaire ayant une projection non-nulle sur chaque vecteur propre de A . Si nous utilisons la récurrence de Lanczos 2.46 pour générer les matrices T_i et V_i , alors

$$\forall i \leq n, V_i^t V_i = \hat{1}_i \quad (2.49)$$

et aussi,

$$\forall i \leq n, T_i = V_i^t A V_i \quad (2.50)$$

T_i est la projection orthogonale de A dans le sous-espace généré par les V_i

Preuve par récurrence

Initialisation : Par définition $v_1^t v_1 = 1$, puis par construction, $v_2^t v_1 = 0$.

Hypothèse de récurrence : il existe un k tel que $\forall j \leq k, V_j^t V_j = 1_j$ (relation 2.49) est une proposition vraie.

Ecrivons la récurrence fondamentale de Lanczos $\forall k \leq n$

$$\beta_{k+1} v_{k+1} = A v_k - \alpha_k v_k - \beta_k v_{k-1} \quad (2.51)$$

puis en multipliant par v_k^t

$$\begin{aligned} v_k^t \beta_{k+1} v_{k+1} &= v_k^t A v_k - \alpha_k v_k^t v_k - \beta_k v_k^t v_{k-1} \\ v_k^t \beta_{k+1} v_{k+1} &= \alpha_k - \alpha_k - 0 \\ v_k^t v_{k+1} &= 0 \end{aligned} \quad (2.52)$$

Les éléments hors-diagonales de la matrice $V_i^t V_i$ sont donc nuls pour tout i inférieur à n . Par ailleurs, si nous reprenons la récurrence 2.51 en multipliant cette fois par v_{k+1}^t , il vient,

$$\begin{aligned} v_{k+1}^t \beta_{k+1} v_{k+1} &= v_{k+1}^t A v_k - \alpha_k v_{k+1}^t v_k - \beta_k v_{k+1}^t v_{k-1} \\ v_{k+1}^t \beta_{k+1} v_{k+1} &= \beta_{k+1} - 0 - 0 \\ v_{k+1}^t v_{k+1} &= 1 \end{aligned} \quad (2.53)$$

De la réunion des relations 2.52 et 2.53, nous déduisons l'égalité suivante

$$\forall k \leq n, V_k^t V_k = \hat{1}_k \quad (2.54)$$

Le théorème 1 stipule que les valeurs propres des T_i sont les valeurs propres de A restreintes dans l'espace de Krylov $\mathcal{K}^i = \left\langle \begin{pmatrix} v_1 \\ Av_1 \\ A^2v_1 \\ \vdots \\ A^{i-1}v_1 \end{pmatrix} \right\rangle$. C'est

pourquoi pour des valeurs de i suffisamment grandes, les valeurs propres des T_i sont de bonnes approximations de celles de A . Si nous poursuivons la récurrence jusqu'à $i = n$, les valeurs propres de T_n seront les valeurs propres de A .

Corollaire 1 *Les valeurs propres de T_n sont les valeurs propres de A*

Résidu

La tridiagonalisation de Lanczos peut s'écrire comme un changement de base unitaire :

$$T_n = V_n^\dagger A V_n \quad (2.55)$$

Si nous nous arrêtons au niveau de la récurrence à un ordre $m < n$ nous devons écrire,

$$A V_m = V_m T_m + \beta_{m+1} v_{m+1} e_m^t \quad (2.56)$$

On définit le résidu comme

$$r_m = (A V_m - V_m T_m) u_m \quad (2.57)$$

où u_m est un vecteur propre de la matrice de Lanczos correspondante d'ordre m , $T_m u_m = \lambda u_m$.

Il s'en suit que

$$r_m = A V_m u_m - V_m T_m u_m \quad (2.58)$$

$$r_m = A y_m - V_m \lambda u_m \quad (2.59)$$

$$(2.60)$$

où y_m est un vecteur de Ritz défini précédemment comme $y_m = V_m u_m$.

Si la convergence de l'algorithme de Lanczos est bonne, les vecteurs de Ritz sont de bonnes approximations des vecteurs propres de A , et puis les λ seront aussi de bonnes approximations des valeurs propres ϵ de A . Admettons

que m est tel que la convergence est bonne. Dans ce cas, appliquons aux formules précédentes les deux approximations que nous venons de commenter,

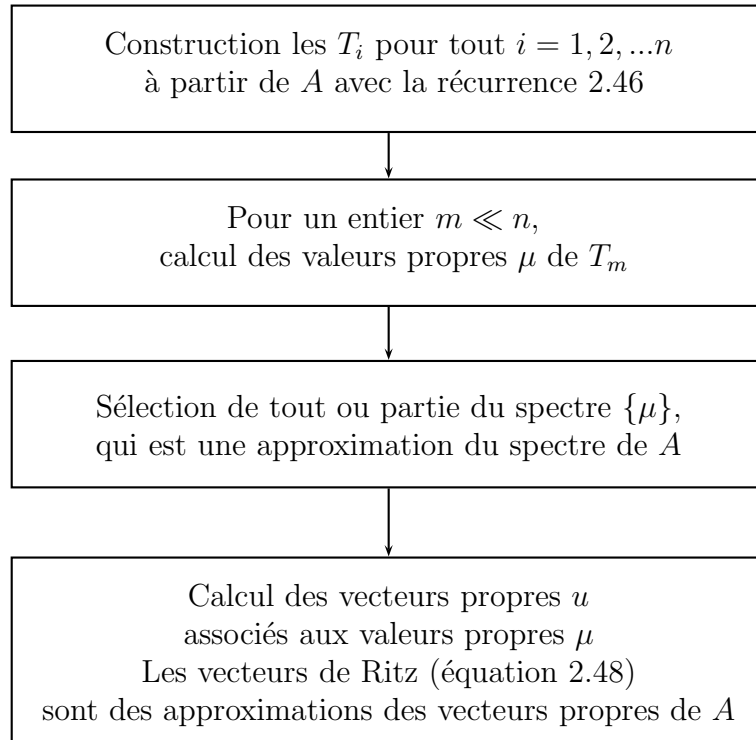
$$r_m \simeq \epsilon y_m - \lambda y_m \quad (2.61)$$

$$r_m \simeq \epsilon y_m - \epsilon y_m \quad (2.62)$$

$$r_m \simeq 0 \quad (2.63)$$

Le résidu devient nul à la convergence de l'algorithme

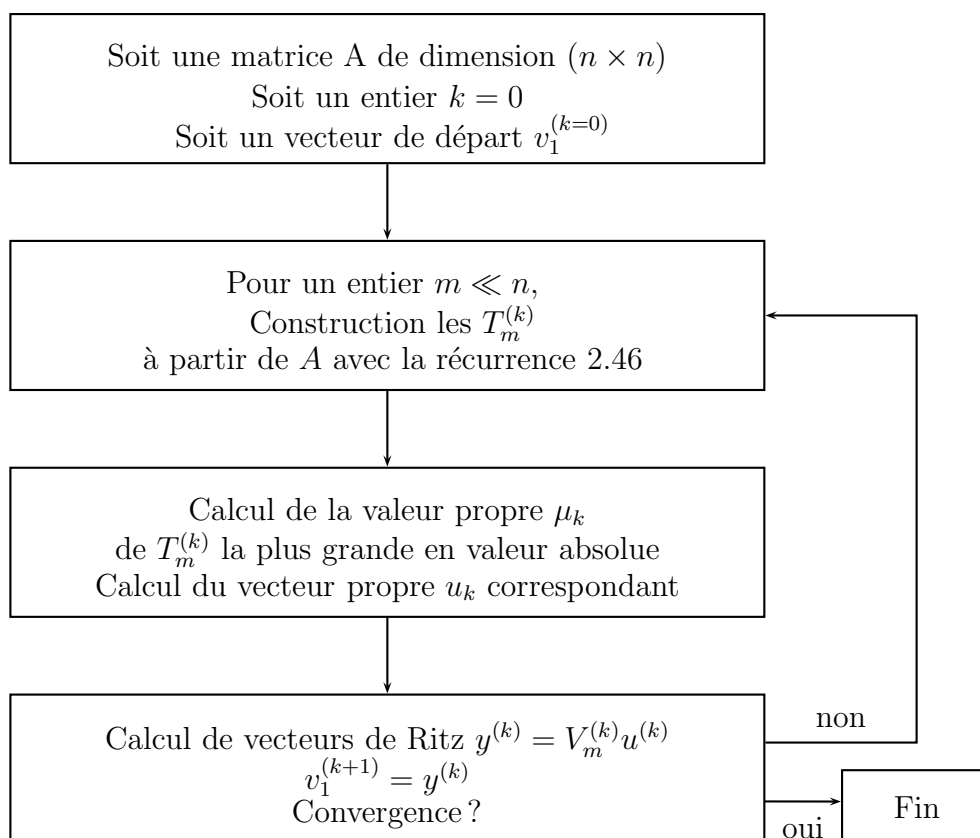
Schéma de principe :
 récurrence de Lanczos



2.3.3 Autres types de récurrences

Il existe de multiples façons de résoudre ces problèmes avec des algorithmes dérivés de la récurrence fondamentale de Lanczos. Citons en particulier la procédure itérative dont le principe est de réinjecter comme vecteur de départ de la récurrence un vecteur calculé comme vecteur de Ritz lors de la récurrence qui a précédé.

Schéma de principe :
procédure itérative de Lanczos



2.3.4 Application à la propagation de paquets d'onde

Propagation

Nous allons baser tous nos calculs dépendants du temps sur une méthode de propagation de type Lanczos. Dans la présentation formelle qui a précédé, il n'a été question que de matrices et vecteurs au sens général. A présent, expliquons comment la propagation est calculée.

Dans ce qui suit, nous allons changer certaines notations de quantités que nous considérons comme physiquement significatives. Par exemple, dans ce qui a précédé, l'hamiltonien $\mathcal{H}$ tient lieu maintenant de matrice A , et le vecteur qui initialise la récurrence est la fonction d'onde dont on veut connaître l'évolution, $v_1 = \Psi(t)$

Soit l'hamiltonien $\mathcal{H}$ de dimension $(n \times n)$, et soit m un entier bien inférieur à n . La propagation de la fonction d'onde de l'instant t à l'instant $t + \Delta t$ s'écrit,

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = e^{-iT_m \Delta t} |\Psi(t)\rangle \quad (2.64)$$

où T_m est la matrice de Lanczos de dimension $(n \times m)$, générée par la formule de récurrence de Lanczos 2.46. Soient $\{\mu, u\}$, l'ensemble des valeurs propres et vecteurs propres de la matrice T_m , on peut alors écrire la propagation comme

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_k |u_k\rangle e^{-i\mu_k \Delta t} \langle u_k | \Psi(t) \rangle \quad (2.65)$$

ce qui est simplement un changement de base formel vers la base propre où l'exponentielle matricielle est maintenant une somme d'exponentielles scalaires ayant les valeurs propres pour argument. Etant donné que $\{u\}$ sont les vecteurs propres de T_m qui est une matrice qui s'exprime dans la base des vecteurs de Lanczos, chaque u_k est combinaison linéaire des $\{v\}$, vecteurs de Lanczos.

$$|u_k\rangle = \sum_l a_{l,k} |v_l\rangle \quad (2.66)$$

En remplaçant cette combinaison linéaire dans la propagation,

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \sum_k \sum_{l,l'} a_{l,k} |v_l\rangle e^{-i\mu_k \Delta t} a_{l',k}^* \langle v_{l'} | \Psi(t) \rangle \quad (2.67)$$

Comme nous l'avons dit plus haut la récurrence de Lanczos est initialisée avec la fonction d'onde elle-même de sorte que $\langle v_l | \Psi(t) \rangle = \langle v_l | v_1 \rangle$. Par construction, les vecteurs de Lanczos sont orthogonaux, équation 2.49, donc

nous pouvons remplacer le bracket de l'équation de propagation par le symbole de Krönecker,

$$| \Psi(t + \Delta t) \rangle = \sum_k \sum_{l,l'} a_{l,k} | v_l \rangle e^{-i\mu_k \Delta t} a_{l',k}^* \delta_{l',1} \quad (2.68)$$

ce qui signifie que le seul terme non-nul de la somme sur l' est celui qui satisfait l'égalité $l' = 1$, soit :

$$| \Psi(t + \Delta t) \rangle = \sum_{k,l} a_{l,k} | v_l \rangle a_{1,k}^* e^{-i\mu_k \Delta t} \quad (2.69)$$

La formule 2.69 est le relation fondamentale de la propagation.

Remarque L'équation 2.69 est une somme des u_k vecteurs propres de T_m , chaque vecteur étant multiplié par un facteur de phase.

$$| \Psi(t + \Delta t) \rangle = \sum_k \underbrace{\sum_l a_{l,k} | v_l \rangle}_{|u_k\rangle} \underbrace{a_{1,k}^* e^{-i\mu_k \Delta t}}_{\text{facteur de phase}} \quad (2.70)$$

Questions numériques

Des effets indésirables peuvent être provoqués par le fait que la propagation s'effectue sur une grille de taille finie. Pour éliminer les réflexions artificielles qui causées par le fait que le paquet sonde l'extrémité de la grille sur laquelle il se propage, nous avons introduit un potentiel absorbant. Il a été placé en fin et début de la grille, et commençait à 400 sites avant la fin et le début de grille. Le potentiel était de type parabolique, avec une constante de raideur de $\frac{1}{400^2}$. Il a été intégré à l'algorithme de propagation à l'aide d'un opérateur partitionné qui agit avant, puis après la propagation avec l'algorithme de Lanczos. Pour estimer les erreurs dues aux réflexions qui, même en présence du potentiel absorbant pourraient entacher nos calculs, nous avons calculé le coefficient de réflexion aux extrémités de la grille avec un tel potentiel absorbant en utilisant un paquet spectralement large. Nous avons trouvé que seulement 0.01% du paquet a été réfléchi à n'importe quelle énergie.

Sur le chapitre de l'efficacité numérique, le contrôle de la dimension de l'espace de Krylov est un sujet important qu'il convient de discuter. En effet, nous avons utilisé un algorithme qui contrôle la dimension de l'espace de Krylov dynamiquement[40], de sorte que, à chaque pas en temps, elle peut être augmentée pour améliorer la propagation, ou bien réduite, dans le cas où, pour une précision donnée, le calcul d'un vecteur de Lanczos supplémentaire n'apporterait rien de significatif à la propagation. C'est là

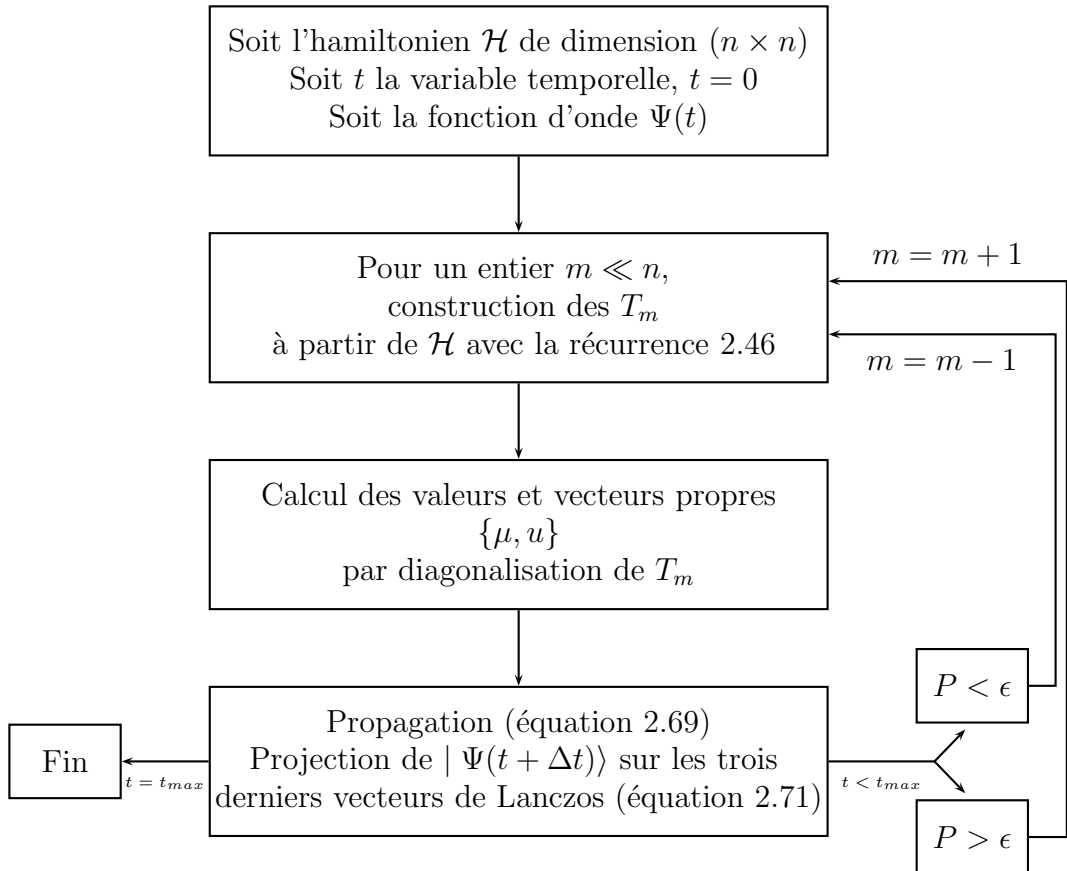
un moyen de réduire les coûts numériques, tout en gardant une maîtrise totale de la précision à laquelle nous souhaitons calculer la propagation.

La technique consiste en la projection de $|\Psi(t + \Delta t)\rangle$ sur les trois derniers vecteurs de Lanczos. La somme des modules au carrés donne :

$$P = \sum_{l=s-2}^s |\langle v_l | \Psi(t + \Delta t) \rangle|^2 \leq \epsilon \quad (2.71)$$

où ϵ est une quantité que l'on choisit petite, en raison du fait que l'on veut que la norme de la projection de $\Psi(t + \Delta t)$ soit la plus petite possible pour les derniers vecteurs de Lanczos.

Schéma de principe :
programme de propagation



2.4 Résultats pour un site

Dans cette partie nous allons présenter les résultats de nos calculs dépendants du temps. Pour commencer notre étude par un cas simple nous allons tout d'abord considérer un seul site vibrant. Ce cas est celui qui a été étudié par N. Wingreen et M. Galperin dans le même cadre mais avec des techniques différentes[24, 41]. Ce système est une modélisation simple d'un état vibrant couplé à deux continua. Dans le cas d'une jonction tunnel de type STM, un continuum représente les états de la pointe, l'autre les états du substrat. Le site vibrant représente le niveau électronique de l'adsorbat qui intervient dans la vibration. Nous présentons d'abord l'évolution temporelle des paquets d'onde en fonction du temps et du niveau de vibration. Ensuite, nous montrerons les résultats obtenus pour les transmissions totales et partielles. Nous avons aussi inclus une discussion sur les retards et les phases dûes à l'interaction de l'électron avec le vibreur, et enfin une étude de la convergence de l'algorithme de propagation est proposée.

2.4.1 Paquets d'onde

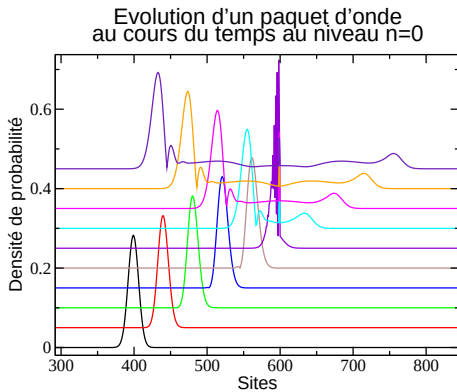


FIG. 2.8 – Evolution temporelle du paquet d'ondes $n = 0$ en fonction des sites de la chaîne. Le site vibrant est placé en 600.

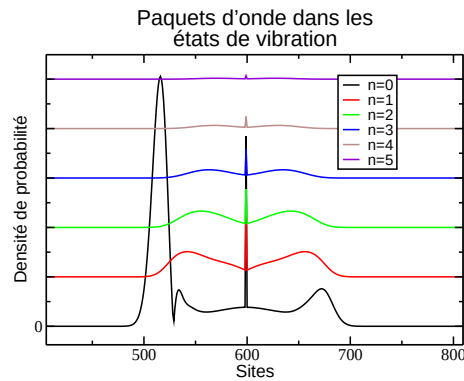


FIG. 2.9 – Le paquet d'ondes est représenté après l'interaction, les courbes représentent les différents niveaux de vibration.

Pour illustrer notre propos nous montrons deux figures où deux différentes visions du problème sont exposées. Il nous semble que l'esprit de ce travail est bien reflété dans ces deux images où il est particulièrement intuitif de voir un paquet d'onde se propager. D'une part, dans la figure 2.8, le paquet d'onde

est préparé à l'état initial autour de la position 400 avec une largeur donnée suffisamment grande pour être correctement visualisé. Le site où se trouve la vibration a été arbitrairement localisé en 600. Ces nombres correspondent aux sites du modèle liaisons-fortes. Les courbes correspondant au paquet d'onde à des temps successifs ont été décalés pour en faciliter la lecture. Avec une vitesse initiale donnée, le paquet d'onde se meut vers la droite puis rencontre le site vibrant où se produisent transmission et réflexion. Celles-ci sont dues à la fois à des effets élastiques et inélastiques. D'une part, le site en question étant assez découplé du continuum d'états créé par la chaîne ($t \neq T_R = T_L$), il y a réflexion et transmission. Dans ce cas, il est clair que l'électron ne gagne ni ne perd de l'énergie puisqu'il n'y a aucun échange. D'autre part, la vibration a été considérée dans ce calcul, mais les effets qu'elle produit ne peuvent être vus dans cette figure puisque nous n'avons montré que le niveau $n = 0$ du vibreur.

Dans la figure 2.9, nous avons représenté le paquet d'onde à un temps donné et seulement à ce temps-là. Les différentes courbes représentent les différents états du vibreur auxquels le paquet, initialement préparé à l'état $n = 0$, a été «pompé». Nous voyons que la seule courbe asymétrique est celle correspondant au niveau $n = 0$, puisque c'est depuis celui-ci que le paquet a été lancé, on y voit une très grande réflexion. En revanche, pour tous les autres niveaux, la fonction d'onde est symétrique. Ceci vient du fait que $T_L = T_R$, c'est-à-dire que le site est autant couplé au continuum de gauche qu'à celui de droite. De plus, la vibration n'étant localisée que sur un seul site, il n'y a aucune raison de symétrie pour laquelle, le paquet se propagerait plus favorablement dans un sens plutôt que dans l'autre. Nous voyons, pour finir, que plus n est grand, plus le paquet est retardé à la sortie du site vibrant. Ceci est dû au fait que notre modèle conserve l'énergie. Plus n est grand, plus le paquet a laissé d'énergie dans les degrés vibrationnels du système, et moins le paquet a d'énergie pour se propager. On constate aussi que le poids du paquet diminue avec n . Ceci suggère que plus le couplage sera grand, plus il faudra inclure de niveaux de vibration dans le calcul. Il existe un n à partir duquel le poids du paquet est suffisamment petit, de sorte qu'une valeur finie de n conviendra pour le calcul. La convergence est un aspect crucial auquel nous reviendrons plus tard.

2.4.2 Transmissions totales et partielles

Pour expliquer les effets produits par la vibration, comme dans la littérature [24, 23, 41], il convient de s'intéresser à la transmission du système c'est-à-dire, à la probabilité, pour un électron d'énergie initiale donnée, d'être transmis à travers la zone où a lieu l'interaction. La technique que nous avons

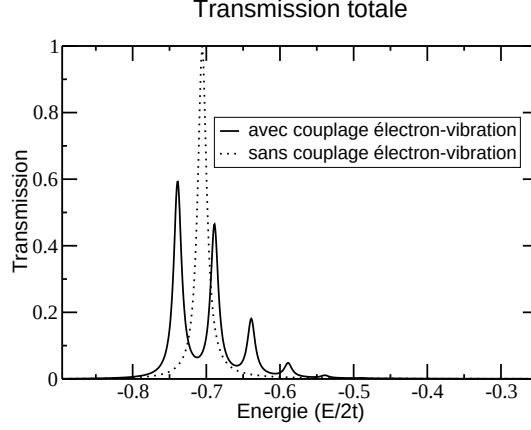


FIG. 2.10 – *Transmission totale en fonction de l'énergie incidente des électrons.* Les paramètres sont $\frac{t}{10} = T_r = T_l = -0.05$ pour les intégrales de saut, $\Omega = 0.05$ et $M = 0.04$ pour l'énergie de la vibration et le couplage électron-phonon. Ces quantités s'expriment en unités de $\frac{1}{2t}$, de sorte que la bande s'étend de -1 à 1 .

utilisée a déjà été discutée ailleurs et nous n'y reviendrons pas ici. Dans la figure 2.10, la transmission sans interactions en pointillés a été représentée, ainsi que celle avec le couplage électron-vibration en trait plein. La courbe en pointillés est quasiment une lorentzienne⁶ correspondant au fait que le site ε_0 est assez découplé du continuum de sorte qu'il a une certaine largeur spectrale Γ qui est fonction des éléments liaisons-fortes que nous avons dans l'hamiltonien,

$$\Gamma(\omega) = \Gamma_L(\omega) + \Gamma_R(\omega) \quad (2.72)$$

$$\Gamma_i(\omega) = 2\pi T_i^2 \rho(\omega), i = L, R \quad (2.73)$$

où $\Gamma_{L(R)}$ est la largeur due au couplage du site d'énergie ε_0 à l'électrode de gauche (droite). $\rho(\omega)$ est la densité d'états projetée sur le site voisin du site d'énergie ε_0 (équation 2.11).

La courbe en trait plein ne présente plus un profil lorentzien. Dans une vision naïve, il s'agirait plutôt d'une série de lorentziennes comme si on avait plusieurs niveaux électroniques. Or, on n'en a qu'un. La génération de pics que nous voyons est l'effet de l'interaction électron-vibration. Nous pourrions penser chaque pic satellite comme le résultat du fait qu'à l'énergie où se trouve le pic l'électron a pu se transmettre «aidé» par la vibration. L'électron

⁶Elle serait exactement une lorentzienne si le continuum n'avait pas de structure

laisse donc une énergie à la vibration qui est bien sûr le quantum de vibration. En effet, les pics sont séparés de Ω . On remarque aussi que le premier pic n'est pas centré à l'énergie ε_0 . Ce déplacement est appelé déplacement polaronique (dans la littérature anglophone on parle de *polaron shift*). Il est dû à une renormalisation de l'énergie de l'état d'énergie ε_0 . Cet état est déplacé parce que la particule qui se propage est «habillée» par l'interaction avec la vibration. Les paramètres utilisés pour calculer la transmission sont donnés dans la légende de la figure 2.10. Nous utiliserons toujours les mêmes dans cette partie consacrée au modèle pour un site vibrant.

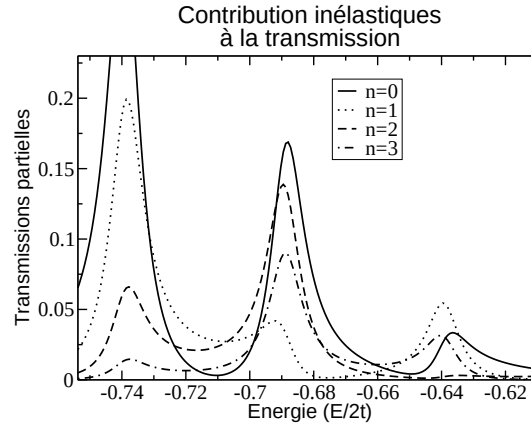


FIG. 2.11 – Canaux inélastiques en fonction de l'énergie. Leur somme donne la transmission totale. Chaque canal a une contribution appréciable au niveau de chaque pic.

Mais la vision selon laquelle chaque pic est associé à un électron ayant perdu une énergie qui correspond à la différence entre son énergie initiale et l'état de l'impureté est trop simple. Ceci est démontré sur la figure 2.11 où les transmissions partielles ont été représentées. On aurait pu penser que la transmission pour $n = 0$ par exemple était nulle pour toutes les énergies sauf pour les énergies autour du premier pic de la transmission totale. Et de même pour les autres valeurs de n . Mais manifestement il n'en est rien. Il se trouve que chaque transmission partielle a un poids non-négligeable dans l'ensemble des pics de la transmission, de sorte que la vision que nous avons proposée plus haut est fautive. La formation d'un pic, peu importe lequel, est due à l'ensemble des électrons quelque soit leur énergie initiale. Ceci veut dire que l'électron a la possibilité de sauter d'un niveau de vibration à un autre avant de sortir de l'impureté et d'être transmis. Toutes les combinaisons étant possibles, tous les pics de la transmission totale sont construits comme

des sommes de termes non-nuls de toutes les transmission partielles. C'est pourquoi nous n'avons pas le droit, en particulier, de parler du pic élastique lorsqu'on se réfère au premier pic, puisqu'il est formé par la contribution de transmissions partielles de tous les niveaux de vibration n . Ce principe est illustré par le schéma 2.12.

Schéma de principe :
transmissions partielles

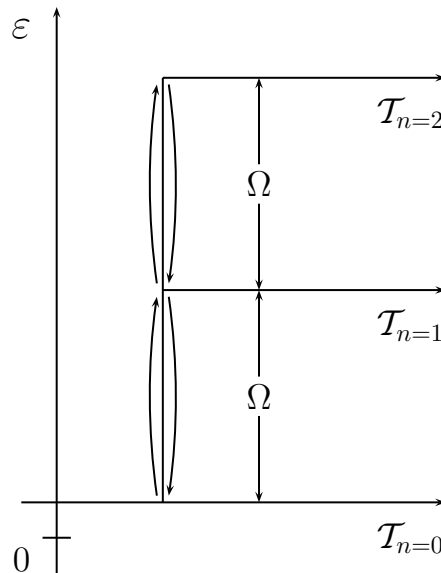


FIG. 2.12 – Schéma de principe : tous les pics de la transmission totale sont construits comme des sommes de termes non-nuls de toutes les transmissions partielles.

2.4.3 Phases et retards

Soit la relation de dispersion de la chaîne à une dimension que nous avons choisie pour modèle.

$$\epsilon(k) = \varepsilon - 2t\cos(k) \quad (2.74)$$

après dérivation on a,

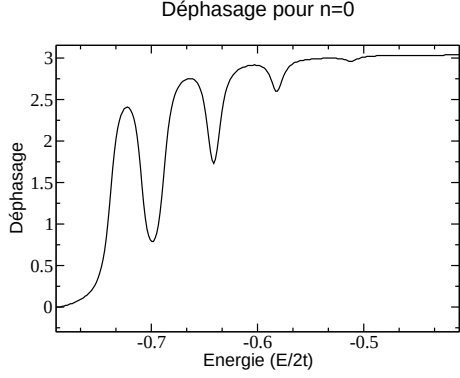


FIG. 2.13 – Déphasage uniquement pour le niveau $n=0$

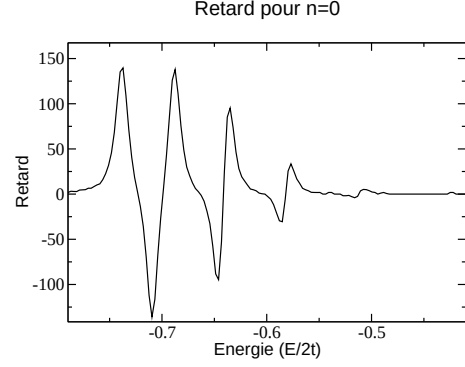


FIG. 2.14 – Retard calculé à partir du déphasage.

$$\frac{d\epsilon(k)}{dk} = 2t \sin(k) \quad (2.75)$$

Pour un paquet d'onde gaussien, on peut montrer que $\Delta x \cdot \Delta k = 2$, donc, on peut écrire, avec $t = 0.5$

$$\Delta \epsilon = \sin(k) \Delta k \quad (2.76)$$

$$\Delta \epsilon = \sin(k) \frac{2}{\Delta x} \quad (2.77)$$

Avec un paquet spectralement large pour couvrir tout la zone d'intérêt, celle où les pics sont présents dans la figure 2.10, nous pouvons déterminer les coefficients de Fourier et leur phase[42]. La dérivée par rapport à l'énergie de la phase est le retard en temps que prend une composante de Fourier donnée. Nous pouvons donc voir, une signature des effets inélastiques dûs aux vibrations dans les temps que prend le paquet pour sortir du site vibrant.

La figure 2.13 montre le déphasage de la composante $n = 0$. Le déphasage global, sur tout le spectre est de π , résultat attendu pour le cas d'une résonance électronique. Mais le fait qu'il y ait des sauts de phases intermédiaires indique bien que nous sommes en présence d'un système bien plus complexe. Les variations rapides arrivent après chaque maximum de transmission. Ceci suggère que nous sommes en présence d'une sorte de suite de résonances de Breit-Wigner. Pour une telle résonance de largeur à mi-hauteur Γ , centrée en E_0 , le déphasage δ s'écrit,

$$\delta = -\tan^{-1}\left(\frac{\Gamma}{2(E - E_0)}\right) \quad (2.78)$$

et comme nous l'avons dit le retard s'écrit $\tau = \frac{d\delta}{dE}$, et donc,

$$\tau = \frac{\Gamma/2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.79)$$

Dans notre cas il est manifeste que l'électron prend un retard significatif chaque fois qu'il se trouve à Ω de la résonance électronique. Dans notre modèle, comme dans d'autres[23, 24, 41, 36] la largeur des résonances est indépendante des caractéristiques de la vibration. Nous observons dans la figure 2.14 des retards négatifs qui correspondent à des expulsions du paquet. Ces phénomènes sont dus à des interférences qui ont lieu au niveau du site vibrant.

Les interférences entre les différents chemins que peut emprunter l'électron sont une partie importante de la physique que contient ce modèle. Leur effet peut aussi être remarqué dans la figure des transmissions partielles 2.11 où on peut voir des pics asymétriques qui, canal par canal, ne brisent la symétrie d'une lorentzienne, pour ressembler à des profils de Fano[43, 44], en ce sens qu'ils correspondent à l'interférence de deux chemins qui ont même état initial et même état final.

2.4.4 Convergence avec n

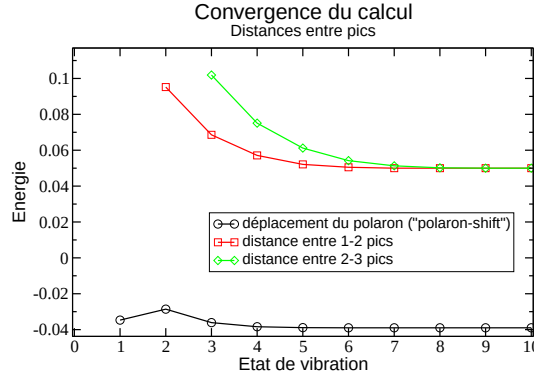


FIG. 2.15 – *Etude de la convergence : distances entre pics et déplacement polaronique en fonction du nombre de niveaux de vibrations inclus dans le calcul. Plus l'ordre du pic considéré est élevé, plus on a besoin de vibrations.*

Comme nous l'avons mentionné plus haut, il faut vérifier la convergence du calcul avec le nombre de vibrations n que l'on inclut pour écrire l'hamiltonien. Nous montrons dans la figure 2.15, une étude de convergence. Nous avons effectué dix propagations et pour chacune nous avons calculé des

quantités qui nous ont paru pertinentes pour rendre compte de la convergence, la distance entre premier et deuxième pic, quand les pics existent, et le déplacement polaronique. Les distances entre pics, convergent vers la valeur de Ω que nous avons imposée, et nous remarquons qu'elles convergent d'autant plus lentement que l'ordre du pic considéré est élevé. Etant donné les paramètres pris dans cet exemple, pour que le troisième pic soit correctement calculé il faut huit vibrations dans l'hamiltonien. Nous remarquons que le *polaron shift* converge rapidement vers la valeur calculée par P. Hyldgaard [45] dans le cas où le site n'est pas occupé. Elle est ici de $-\frac{M^2}{\Omega} \simeq -0.038$.

2.5 Résultats pour deux sites : couplage entre modes

2.5.1 Matrices de couplage

Lorsque nous avons deux sites, le couplage M n'est plus un scalaire mais devient une matrice (2×2). Il faut donc décider de la forme des matrices pour modéliser la vibration qui maintenant possède une symétrie. Dans un modèle unidimensionnel avec deux sites vibrants, nous distinguons deux modes de vibration, un symétrique, où la vibration des noyaux atomiques se produit en phase, de sorte que le centre de masse est en mouvement. Nous la noterons pour cette raison CM. L'autre mode, anti-symétrique, sera noté ABL (pour *alternating bond length*) est un mode où les atomes vibrent en opposition de phase. Nous suivons la modélisation de T. Frederiksen [46] où les deux matrices sont ainsi établies,

$$M_c = \begin{pmatrix} m1 & 0 \\ 0 & -m1 \end{pmatrix} \quad (2.80)$$

$$M_a = \begin{pmatrix} m2 & m3 \\ m3 & m2 \end{pmatrix} \quad (2.81)$$

Lorsque nous avons deux sites, et qu'ils sont suffisamment découplés des continua, une bonne description consiste simplement à considérer qu'ils se couplent entre eux, formant ainsi un état de basse et haute énergie, que nous appelons état liant σ et anti-liant σ^* respectivement.

$$h = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 & \beta \\ \beta & \varepsilon_0 \end{pmatrix} \quad (2.82)$$

La diagonalisation de cette matrice donne bien,

$$\tilde{h} = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 + \beta & 0 \\ 0 & \varepsilon_0 - \beta \end{pmatrix} \quad (2.83)$$

Ainsi pour une interprétation des quantités qui vont suivre, et toujours dans un cas assez découplé où nous modélisons un système moléculaire à deux états, si nous appliquons la même opération aux matrices de couplage, nous allons avoir accès à des explications intuitives des propriétés de transport du système. Les matrices de couplage dans la base des orbitales moléculaires s'écrivent,

$$\tilde{M}_c = \begin{pmatrix} 0 & m1 \\ m1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.84)$$

$$\tilde{M}_a = \begin{pmatrix} m2 + m3 & 0 \\ 0 & m2 - m3 \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

Nous voyons donc que dans le cas *CM*, la matrice n'est pas diagonale, contrairement au cas *ABL*. Cela implique que pour un cas de couplage *ABL* les différentes orbitales appartenant à des sous-espaces de n différent ne seront pas couplées entre elles. En revanche, puisque la matrice *CM* dans la base des orbitales moléculaires a ses termes non-nuls en-dehors de la diagonale, les orbitales liantes et anti-liantes de n différent seront couplées. Ci-après nous présentons des calculs de propagation qui illustrent bien le fait que nous pouvons nous reposer sur une telle description pour comprendre les transmissions.

Pour illustrer ce qui vient d'être dit, nous proposons deux schémas, figure 2.16 pour le mode *ABL* et 2.17 pour le mode *CM*, où nous avons considéré seulement les deux premiers niveaux vibrationnels $n = 0$ et $n = 1$. Les niveaux représentés à gauche et à droite de chaque figure sont les niveaux sans couplage électron-vibration, les niveaux de gauche sont décalés d'un quantum de vibration par rapport à ceux de droite. Les orbitales sont couplées à la manière de schémas d'hybridation, le couplage se fait entre niveaux ayant un état vibrationnel différent puisqu'ils sont couplés par l'interaction électron-vibration. Nous voyons clairement l'effet de la symétrie des matrices correspondantes : dans le cas *ABL*, figure 2.16, on ne couple pas les orbitales liantes et anti-liantes entre elles (hybridation entre $\sigma_{n=0}$ et $\sigma_{n=1}$ puis entre $\sigma_{n=0}^*$ et $\sigma_{n=1}^*$) alors que dans le cas *CM* de la figure 2.17 le couplage «mélange» les états $\sigma_{n=0}$ et $\sigma_{n=1}^*$ puis les états $\sigma_{n=0}^*$ et $\sigma_{n=1}$.

Schéma d'hybridation
pour le mode *ABL*

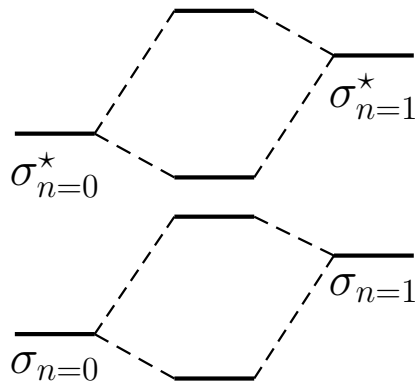


FIG. 2.16 – Mode *ABL* : l'hybridation s'effectue entre orbitales liantes (anti-liantes) entre elles de niveau vibrationnel différent

Schéma d'hybridation
pour le mode *CM*

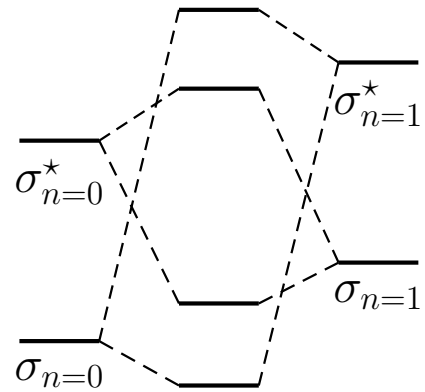


FIG. 2.17 – Modes *CM* : l'hybridation s'effectue entre orbitales liantes et anti-liantes de niveau vibrationnel différent

2.5.2 Transmissions et densités

Cas CM

Nous avons calculé la propagation d'un paquet d'onde sur un hamiltonien où deux sites fortement découplés portent la vibration dans un cas de couplage CM . L'effet du découplage des continua est manifeste puisque les pics que nous voyons sont fins par rapport à la bande, qui dans les unités réduites que nous avons choisies, va de -1 à 1 . Les paramètres ont été choisis pour la lisibilité et la bonne compréhension du graphique ($m1 = 0.04, \beta = 0.2$). Dans la figure 2.18 nous voyons d'abord que la transmission possède deux pics, ce sont les pics liés aux deux orbitales. Leur séparation correspond bien à deux fois leur couplage électronique β . Ensuite, chaque pic développe sa propre série de pics satellites, qui proviennent du couplage vibrationnel. Nous retrouvons qualitativement la forme typique de la transmission totale inélastique vue dans la figure 2.10. La preuve est donnée dans la figure 2.19 où la densité d'états projetée sur les états moléculaires est représentée. Nous voyons bien que chaque pic est généré grâce à une orbitale moléculaire différente, et que les pics satellites sont, eux, mélangés au sens où on ne peut pas dire que chaque structure de pics est purement due à l'orbitale liante ou anti-liante. Ceci est conforme à l'explication que nous avons donné plus haut où il a été établi que le mode CM était bien celui qui couplait les états électroniques liants et anti-liants de différentes valeurs de n .

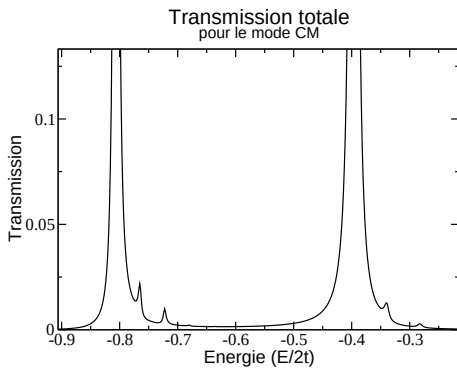


FIG. 2.18 – Transmission pour le mode CM

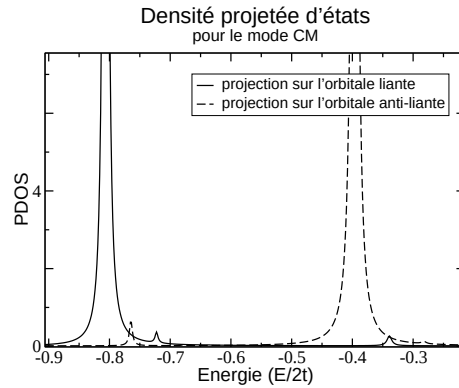


FIG. 2.19 – Densité d'états projetée pour le mode CM

Cas ABL

Pour le mode ABL , nous avons représenté ci-dessous la transmission et la densité projetée d'états. Nous remarquons dans la transmission (figure 2.20)

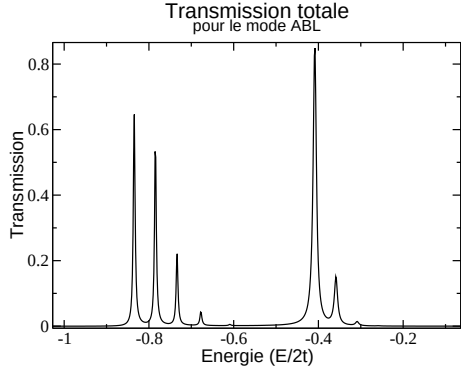


FIG. 2.20 – Transmission pour le mode ABL

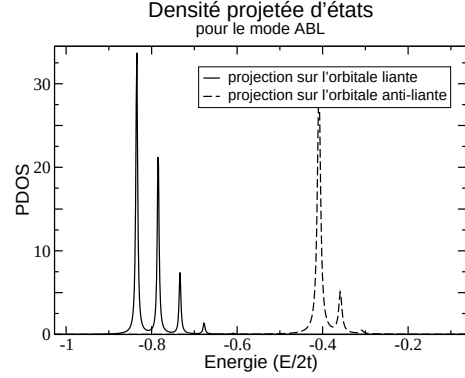


FIG. 2.21 – Densité d'états projetée pour le mode ABL

deux structures inélastiques, une à basse énergie et une à haute énergie. Celle qui se situe à basse énergie génère plus de pics satellites que l'autre, ceci est dû au fait que lorsque nous exprimons la matrice de couplage dans la base des orbitales moléculaires, nous avons deux termes, le premier est une somme, le second est une différence. Il s'en suit que le terme somme induit un couplage électron-vibration plus fort que le terme différence, ce qui explique bien pourquoi nous ne voyons pas deux structures identiques. Au niveau de la densité d'états (figure 2.21), nous voyons bien que nous sélectionnons une partie du spectre, nous isolons en fonction de l'orbitale sur laquelle nous avons choisi de projeter une des deux structures. Il n'y a pas de contribution de l'orbitale liante dans la structure à basse énergie, et vice-versa. Ceci est bien expliqué par la structure diagonale de la matrice *ABL* dans la base des orbitales moléculaires.

2.5.3 Populations

Dans la figure suivante, nous avons représenté le carré du module du paquet d'onde calculé sur les sites au niveau de vibration $n = 0$. Il s'agit d'une étude de la dépendance temporelle de l'occupation électronique des deux sites en fonction du mode considéré.

Le paquet d'onde pour ce calcul a été centré à une énergie qui correspond à l'énergie d'une des deux orbitales et sa largeur spectrale est bien plus petite que la différence entre les énergies des deux orbitales. Il en résulte deux comportements qualitativement différents qui sont dûs au fait qu'un mode combine des orbitales entre elles contrairement à l'autre. Nous voyons ici la preuve dynamique de la différence de symétrie des couplages, qui avait déjà été reflétée dans l'étude précédente concernant les densités projetées d'état.

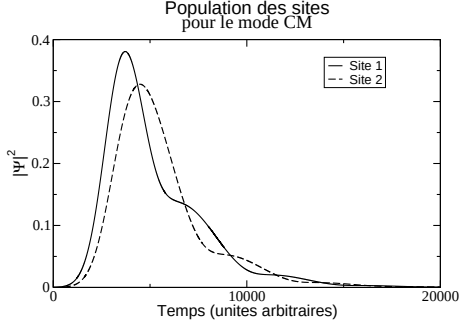


FIG. 2.22 – Population des sites pour le mode CM

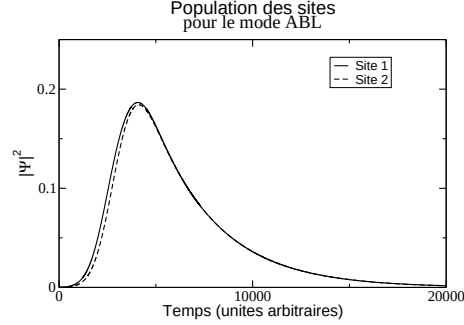


FIG. 2.23 – Population des sites pour le mode ABL

En effet, il convient de raisonner en termes d'orbitales moléculaires plutôt qu'en termes de sites. Nous voyons clairement que dans le cas *CM*, représenté dans la figure 2.22, des oscillations padns la population du site 1 et du site 2. En revanche, pour le cas *ABL*, les oscillations sont absentes (figure 2.23). Etant donné que les deux orbitales sont concernées dans le transport inélastique avec le mode *CM* et qu'un seul n'intervient dans le cas *ABL*, nous pouvons écrire des approximations pour le carré du module de la fonction d'onde. Si on néglige les effets dûs aux contacts, nous pouvons écrire pour le cas *ABL*

$$|\Psi(t)|^2 \simeq |\psi_\sigma|^2 \quad (2.86)$$

et pour le cas *CM*,

$$|\Psi(t)|^2 \simeq |\psi_\sigma|^2 + |\psi_{\sigma^*}|^2 + 2\text{Re}(\psi_\sigma^* \psi_{\sigma^*} e^{i(\varepsilon_\sigma - \varepsilon_{\sigma^*})t}) \quad (2.87)$$

Clairement, une dépendance temporelle explicite intervient dans le cas *CM*, contrairement au cas *ABL*, ce qui explique bien la différence dans le comportement de l'occupation des sites.

2.5.4 Inclusion de tous les modes

A ce stade de notre étude, nous possédons tous les ingrédients pour traiter tous les modes pouvant intervenir. En effet, pourquoi ne pas envisager un hamiltonien qui contienne l'information des deux modes décrits précédemment ? Dans un système physique réaliste les deux modes devraient exister à la fois et la fonction d'onde devrait tenir compte des états électroniques et des états vibrationnels pour les deux modes dont les énergies de vibration sont éventuellement différentes, et dont les éléments de couplage n'ont aucune raison d'être identiques. Un électron pouvant exciter les deux modes

à la fois l'hamiltonien doit prendre une forme un peu plus complexe que précédemment, dans la mesure où il faut maintenant considérer un produit tensoriel entre les états électroniques $|k\rangle$, les niveaux de vibration selon le premier mode $|n\rangle$, puis les niveaux du deuxième mode $|m\rangle$, de sorte que la fonction d'onde finale soit une combinaison linéaire des états $|k, n, m\rangle$.

Ci-après, un exemple de représentation matricielle par blocs de l'hamiltonien des deux modes *ABL* et *CM*, représenté par leurs matrices $\hat{M}_a$ et $\hat{M}_c$ respectivement.

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}^0 & \hat{M}_a & 0 & \hat{M}_c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hat{M}_a & \mathcal{H}^0 + \hat{\Omega}_a & \sqrt{2}\hat{M}_a & 0 & \hat{M}_c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2}\hat{M}_a & \mathcal{H}^0 + 2\hat{\Omega}_a & 0 & 0 & \hat{M}_c & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & 0 & 0 \\ \hat{M}_c & 0 & 0 & \mathcal{H}^0 + \hat{\Omega}_c & \hat{M}_a & 0 & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & 0 \\ 0 & \hat{M}_c & 0 & \hat{M}_a & \mathcal{H}^0 + \hat{\Omega}_c + \hat{\Omega}_a & \sqrt{2}\hat{M}_a & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 \\ 0 & 0 & \hat{M}_c & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_a & \mathcal{H}^0 + \hat{\Omega}_c + 2\hat{\Omega}_a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & 0 & \mathcal{H}^0 + 2\hat{\Omega}_c & \hat{M}_a & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & \hat{M}_a & \mathcal{H}^0 + 2\hat{\Omega}_c + \hat{\Omega}_a & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}\hat{M}_c & 0 & 0 & \mathcal{H}^0 + 2\hat{\Omega}_c + 2\hat{\Omega}_a & 0 \end{pmatrix}$$

où nous avons inclus jusqu'à deux états de vibration pour les deux modes, *id est* $|k, 0, 0\rangle, |k, 1, 0\rangle, |k, 2, 0\rangle, |k, 0, 1\rangle, |k, 1, 1\rangle, |k, 2, 1\rangle, |k, 0, 2\rangle, |k, 1, 2\rangle, |k, 2, 2\rangle$.

$\mathcal{H}^0$ est l'hamiltonien défini par la formule 2.29 dans le paragraphe présentant le modèle inélastique. On pose $\hbar = 1$ et $\hat{\Omega}_{a/c} = \Omega_{a/c}\hat{1}$ par commodité, $\hat{1}$ est la matrice identité dont les dimensions sont les mêmes que celles de l'hamiltonien $\mathcal{H}^0$, $\Omega_{a/c}$ est le quantum d'énergie de la vibration correspondant au mode *ABL/CM*.

La figure 2.24 montre la transmission électronique de trois calculs différents. Les transmissions précédentes des figures 2.18 et 2.20 sont représentées en rouge et en vert, elles tiennent compte des modes *CM* et *ABL* respectivement. La troisième courbe, en noir, est le résultat d'un calcul où les deux mêmes modes ont été considérés ensemble, selon la description que nous avons donnée plus haut. Une structure d'une très grande richesse apparaît. Elle est d'une complexité telle qu'il nous est difficile d'identifier les pics et d'en donner une interprétation claire comme nous avons pu le faire dans le cas des modes *CM* et *ABL* pris séparément. En effet, nous ne pouvons pas, par exemple, dire que la transmission qui résulte de l'inclusion des deux modes est une combinaison linéaire des transmissions des modes pris séparément. Ceci est un résultat important puisqu'il indique que lorsqu'il sera question d'analyser un système réaliste possédant plusieurs modes de vibrations, il faudra les analyser tous, pour en inclure un nombre suffisant afin de trouver des résultats qualitativement corrects.

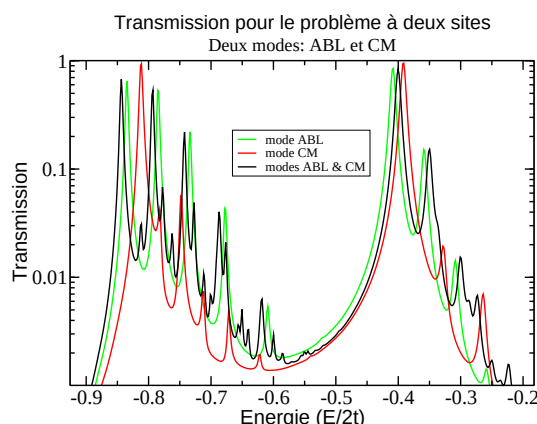


FIG. 2.24 – *Transmission en fonction de l'énergie pour deux sites vibrants et deux modes de vibration pris séparément puis ensemble. L'échelle semi-logarithmique permet d'apprécier l'apparition d'une structure très riche lorsque les deux modes sont considérés dans le même calcul.*

2.6 Spectroscopie inélastique

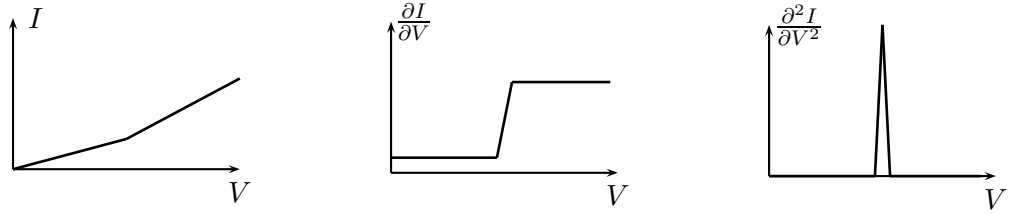
2.6.1 Principe général

Dans le cadre de la spectroscopie vibrationnelle, le modèle qui vient d'être présenté peut être exploité. Rappelons brièvement qu'il s'agit d'une technique de microscopie à effet tunnel (STM, *scanning tunneling microscope*). Il existe deux modes d'utilisation du microscope, le mode «courant constant» est celui qui est choisi pour mesurer les images topographiques des surfaces d'étude, on garde le courant tunnel entre la pointe et le substrat constant, en retirant la pointe lorsque le courant a tendance à augmenter, et inversement, en rapprochant la première de la surface lorsque ce dernier tend à diminuer. Cette régulation se fait grâce à une boucle de contre-réaction. C'est celle-ci qui doit être ouverte pour mesurer le spectre vibrationnel d'adsorbats. Ce mode qui est plutôt «hauteur constante» est utilisé en effectuant un balayage en tension, et en mesurant le courant qui traverse la jonction tunnel. Dans la pratique, on utilise des tensions alternatives pour mesurer non pas le courant, mais la conductance puis sa dérivée par rapport à la tension par détection synchrone.

Le principe de la spectroscopie inélastique par électrons tunnel (IETS, *inelastic electron tunneling spectroscopy*), est que chaque fois qu'à partir du niveau de Fermi, l'énergie des électrons (la tension pointe-substrat pour l'expérimentateur) est suffisante pour exciter une vibration, cela se traduit

par une augmentation du courant linéaire en fonction de la tension à partir de ce seuil vibrationnel, qui est bien sûr donné par la fréquence propre de l'adsorbat couplé au substrat. Une augmentation linéaire du courant se traduit par une augmentation brutale de la conductance, et donc par un pic dans la dérivée de la conductance par rapport à la tension.

Schéma de principe :
spectroscopie inélastique



Si nous considérons que la chaîne de gauche est la modélisation d'un solide qui tient lieu de pointe STM, que nous disons que la chaîne de droite est le substrat, alors l'analogie paraît assez claire. Les sites que nous pouvons considérer comme vibrants constitueront la modélisation d'une molécule avec autant de niveaux moléculaires.

Une explication simple de la raison pour laquelle nous voyons des augmentations de la conductance[47], a été avancée dans le cadre des jonctions métal isolant. Elle augmente parce que de nouveaux canaux de conduction deviennent disponibles à une énergie supérieure à celle du seuil vibrationnel. En effet, notre modèle tient bien en compte le fait que nous ajoutons à la contribution $n = 0$, la contribution $n = 1$ à partir du seuil vibrationnel. Ceci impose bien, qu'à tensions positives, la dérivée de la conductance par rapport à la tension, $\frac{\partial^2 I}{\partial V^2}$, présentera un pic positif.

Ceci étant, des cas de chute de la conductance ont aussi été observés[48]. Dans la théorie que nous développons, du fait que nous ajoutons des contributions positives à la transmission totale, nous voyons mal, a priori, comment de tel cas pourraient être expliqués. Nous avons trouvé que la forme de la conductance peut avoir une influence cruciale pour expliquer les spectres inélastiques, vu que le changement de la conductance est donné par la pente de la transmission.

Les deux exemples ci-après sont des cas d'accroissement et de chute de la conductance respectivement.

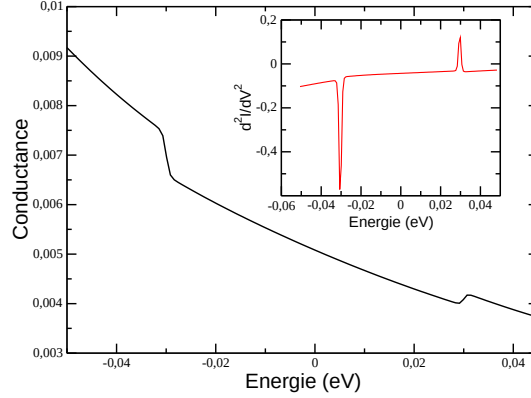


FIG. 2.25 – *Transmission pour le monoxyde de carbone. Cas typique où le fait de rajouter la contribution inélastique suivante à la transmission, conduit à l'apparition d'un pic aux tensions positives.*

2.6.2 CO sur cuivre

Des expériences ont montré que pour ce cas [49], le changement de la conductance provoque un pic dans le spectre inélastique. La rotation frustrée du monoxyde de carbone sur une surface de cuivre couple deux orbitales moléculaires 5σ et $2\pi^*$. Par des arguments de symétrie, on peut montrer que le mode considéré étant anti-symétrique, il couple nécessairement deux orbitales l'une symétrique (5σ), l'autre anti-symétrique ($2\pi^*$) [50].

Nous négligerons l'effet des autres modes de vibration, de sorte que nous pouvons modéliser ce système comme une impureté à deux sites. Dans la figure 2.25 nous voyons bien au seuil vibrationnel, un pic positif aux tensions négatives, et un pic négatif aux tensions positives, qui reflète bien l'ajout de la contribution $n = 1$ au seuil.

Les calculs DFT de modes propres de vibration du monoxyde de carbone sur cuivre [51] sont en excellent accord avec l'expérience de W. Ho et L. J. Lauhon. Le mode de rotation frustrée a été calculé à 30 meV.

2.6.3 O₂ sur argent

Au niveau de l'interprétation du spectre inélastique, nous nous plaçons ici dans le cas contraire. Ce cas est particulièrement singulier puisque c'est le seul où il a été remarqué une chute dans la conductance aux tensions positives [48]. F. E. Olsson *et al.* ont calculé les densité d'états projetées sur les orbitales moléculaires du dioxygène [52], et ils ont montré que l'orbitale π_g qui est perpendiculaire à la surface, est proche du niveau de Fermi et est la

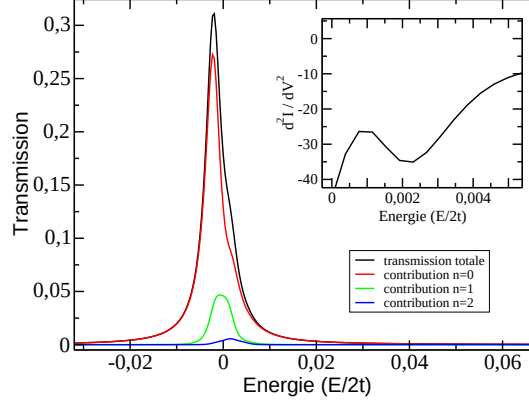


FIG. 2.26 – *Transmission pour le dioxygène sur argent. Dans ce cas, le changement dans la conductance donne un minimum local. L'effet est cette fois-ci donné par l'allure de la courbe plutôt que par l'ajout d'une contribution supplémentaire.*

seule à participer à la conduction. Nous pouvons donc modéliser ce système avec un seul site.

Nous avons trouvé une paramétrisation qui convient bien au problème en tenant compte des informations de l'article théorique précédemment cité, et nous montrons les résultats de la propagation, puis du calcul de la conductance et sa dérivée dans la figure 2.26. Le profil asymétrique de la conductance est expliqué par le fait que le premier pic satellite se trouve confondu dans la largeur du pic de plus basse énergie, nous trouvons que l'énergie de vibration et de l'ordre de grandeur de la largeur des pics. L'inclusion de la contribution $n = 1$ est négligeable devant l'effet de la courbure de la courbe. En effet, lorsque à partir de celle-ci on calcule $\frac{\partial^2 I}{\partial V^2}$, on observe un minimum aux alentours de l'énergie de vibration.

2.7 Remarques finales

Avant de clore ce chapitre, il nous semble pertinent de discuter les avantages et inconvénients du modèle exploité. Ceci nous permettra aussi de faire le lien avec le chapitre suivant.

Il convient de rappeler que le modèle que nous avons étudié est un modèle à un électron. C'est une approximation, qui mérite quelques précisions car, en effet, on préfère traiter ce genre de problèmes liés à l'état solide avec des techniques qui, elles, permettent de traiter le problème à n -corps. Nous

n'avons pas ici introduit par exemple l'occupation du site vibrant, lorsque le paquet d'ondes y arrive il est forcément complètement inoccupé. Cela peut ne pas être le cas pour des états moléculaires participant à la conduction dans une jonction tunnel, puisqu'il peuvent être situés autour du niveau de Fermi, avec une largeur suffisamment grande ce qui leur permettrait d'être partiellement occupés. Pour être applicable à ce genre de problèmes, nous choisissons toujours des systèmes où les résonances se trouvent loin du niveau de Fermi pour avoir la garantie que le niveau est vide.

Si on considère une jonction tunnel, le modèle que nous avons présenté dans ce chapitre suppose que le temps caractéristique qui s'écoule entre le passage de deux électrons consécutifs est beaucoup plus grand que le temps que met l'oscillateur à retrouver son état fondamental[53]. En effet, le temps caractéristique de vibration pour des molécules ou atomes adsorbées est de quelque 10^{-12} s alors qu'un courant de 10 nA (qui est déjà une valeur relativement importante) impose à deux électrons «de se suivre» avec un retard de 10^{-11} s en moyenne. De plus, le temps caractéristique de passage de l'électron de la pointe vers l'adsorbat est de quelque 10^{-14} s, alors que le temps que met l'électron pour quitter l'orbitale et aller dans le continuum est beaucoup plus grand, de sorte que les interactions entre électrons peuvent être négligées. Si les adsorbats sont très découplés du substrat, il est même possible de trouver des systèmes où le régime blocage de Coulomb est dominant. Bien sûr notre modèle n'a pas vocation à décrire ce genre de situations.

Pour une description électronique du transport plus poussée dans les systèmes conducteurs, les techniques de types fonction de Green hors-équilibre, sont les plus adaptées. En revanche, il faut dans ce cas simplifier le traitement de la vibration. L'approche dépendante du temps traite la vibration de façon exacte dans l'approximation harmonique et à un électron, alors que les calculs utilisant les fonctions de Green ont besoin d'être traités perturbativement, en considérant de plus des fonctions de Green nues pour les vibrations.

Chapitre 3

Transport inélastique indépendant du temps

Dans ce chapitre nous dérivons l'expression du courant passant à travers une région où les interactions électron-phonon sont présentes. Aussi, le couplage de l'impureté avec la chaîne semi-infinie est-il pris en considération, de telle manière que nous disposons de tous les ingrédients nécessaires à la caractérisation du flux d'électrons qui traversera l'impureté dès lors que les deux électrodes (les chaînes semi-infinies) seront portées à des potentiels chimiques différents.

Etant donné que le système est hors équilibre, nous appliquons la théorie des fonctions de Green hors équilibre, dont nous présentons le formalisme. Afin de l'introduire, il nous a semblé pertinent de présenter successivement la théorie de fonctions de Green pour les problèmes à un corps dans la section 3.1 puis pour ceux à n -corps à l'équilibre, dans la partie 3.2. Dans la partie 3.3, nous présentons la théorie des fonctions de Green hors équilibre. Ainsi nous pensons donner une vision progressive qui s'adapte bien à une présentation d'un formalisme qui serait autrement relativement abscons du point de vue de son interprétation physique.

Nous avons aussi voulu pour montrer la cohérence de l'ensemble de la théorie, appliquer la formule générale pour le courant au cas sans interactions, afin de retrouver la formule 2.17 du chapitre 2. Ce calcul puis celui pour le courant avec interactions sera présenté dans la partie 3.4. Finalement, dans le paragraphe 3.5 nous présenterons des résultats du calcul que nous comparerons à celui tiré de la propagation de paquet d'ondes.

3.1 Fonctions de Green pour les problèmes à un corps

Dans cette partie nous présentons la théorie des fonctions de Green à un corps. Nous discuterons le formalisme dépendant du temps, puis celui indépendant du temps. Finalement, nous les mettrons en relation et donnerons les interprétations physiques pertinentes. Il nous semble que le contenu physique des fonctions de Green à un corps doit être bien élucidé dans cette partie pour que dans la suite, lorsque le formalisme devient plus complexe, nous ne perdions pas de vue qu'il est toujours question de la même quantité, qui s'interprète de la même manière, et dont les suites ne sont que des généralisations.

3.1.1 Fonctions de Green indépendantes du temps

La fonction de Green est solution du système différentiel suivant,

$$[\omega - \mathcal{H}(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.1)$$

associé à certaines conditions aux limites pour $\vec{r}$ et $\vec{r}'$, ω est une variable complexe et nous notons sa partie réelle et imaginaire comme $\omega = \epsilon + i\eta$, et $\mathcal{H}$ est un opérateur différentiel, linéaire, indépendant du temps qui possède un ensemble complet de fonctions propres orthonormales $\{\phi\}$ tel que,

$$\mathcal{H}(\vec{r})\phi_n(\vec{r}) = \epsilon_n\phi_n(\vec{r}) \quad (3.2)$$

où les ϕ_n ont les mêmes conditions aux limites que $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$.

Nous avons appelé la quantité $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ *fonction* de Green, puisqu'elle n'est que la représentation $|r\rangle$ de l'opérateur de Green, $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \langle \vec{r} | \hat{G}(\omega) | \vec{r}' \rangle$. De la même façon, les fonctions propres $\phi_n(\vec{r})$ peuvent s'écrire en notation de Dirac $\phi_n(\vec{r}) = \langle \vec{r} | n \rangle$.

Pour résoudre formellement l'équation 3.1, nous devons imposer la condition, $\omega \neq \epsilon_n, \forall n$. Dans ce cas,

$$\hat{G}(\omega) = \frac{\hat{1}}{\omega\hat{1} - \mathcal{H}} \quad (3.3)$$

En introduisant la relation de fermeture pour les vecteurs propres de $\mathcal{H}$,

$$\hat{G}(\omega) = \frac{\sum_n |n\rangle\langle n|}{\omega\hat{1} - \mathcal{H}} \quad (3.4)$$

$$\hat{G}(\omega) = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{\omega - \epsilon_n} \quad (3.5)$$

où dans la dernière équation nous avons utilisé le fait que toute fonction f d'un opérateur appliqué à une fonction propre ϕ_n de cet opérateur est égale à la fonction de la valeur propre associée $f(\epsilon_n)$ multipliée par ϕ_n , $f(\mathcal{H})|\phi_n\rangle = f(\epsilon_n)|\phi_n\rangle$.

En représentation r , on trouve pour la fonction de Green,

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r})\phi_n^*(\vec{r}')}{\omega - \epsilon_n} \quad (3.6)$$

$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ en tant que fonction de ω est une fonction analytique sur l'ensemble du plan complexe sauf aux points ou parties de l'axe réel qui correspondent aux valeurs propres de $\mathcal{H}$. Une propriété remarquable des fonctions de Green est donc que leurs pôles sont les valeurs propres de $\mathcal{H}$. $\mathcal{H}$ étant un opérateur hermitien, ses valeurs propres sont nécessairement réelles. Or, cette propriété implique aussi que lorsque ω appartient au spectre de $\mathcal{H}$, $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ est mal définie. C'est pourquoi nous introduisons deux fonctions de Green supplémentaires, définies telles que,

Définition

$$G^r(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon + i\eta) \quad (3.7)$$

$$G^a(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon - i\eta) \quad (3.8)$$

où nous avons écarté les pôles de l'axe réel, par l'introduction d'une partie imaginaire infinitésimale η . On les appellera fonction de Green retardée et avancée respectivement.

Propriété 1

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = G(\vec{r}', \vec{r}, \omega^*) \quad (3.9)$$

Preuve Calculons le complexe conjugué de $G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$,

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_n \frac{\phi_n^*(\vec{r})\phi_n(\vec{r}')}{\omega^* - \epsilon_n} \quad (3.10)$$

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r}')\phi_n^*(\vec{r})}{\omega^* - \epsilon_n} \quad (3.11)$$

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = G(\vec{r}', \vec{r}, \omega^*) \quad (3.12)$$

Propriété 2 Si ω est réel, $\omega = \epsilon$, pourvu qu'il n'appartienne pas au spectre de $\mathcal{H}$,

$$G^*(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = G(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon) \quad (3.13)$$

Ce qui veut dire que G est hermitien dans ce cas. En particulier l'élément de matrice diagonal $G(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)$ est réel.

Maintenant voyons ce que l'on peut dire si ϵ appartient au spectre de $\mathcal{H}$.

Propriété 3 Si ϵ appartient au spectre de $\mathcal{H}$,

$$G^a(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = [G^r(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon)]^* \quad (3.14)$$

Preuve Calculons, à partir de la définition de la fonction de Green retardée, son complexe conjuguée,

$$[G^r(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon)]^* = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G^*(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon + i\eta) \quad (3.15)$$

$$[G^r(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon)]^* = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon - i\eta) \quad (3.16)$$

$$[G^r(\vec{r}', \vec{r}, \epsilon)]^* = G^a(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) \quad (3.17)$$

où nous avons utilisé la propriété 1 pour G .

De la propriété 3, il s'en suit que,

Propriété 4

$$Re[G^r(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)] = Re[G^a(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)] \quad (3.18)$$

$$Im[G^r(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)] = -Im[G^a(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)] \quad (3.19)$$

Définition

$$\tilde{G}(\epsilon) = G^r(\epsilon) - G^a(\epsilon) \quad (3.20)$$

Si nous utilisons les définitions de la fonction de Green retardée et avancée, dans l'expression de $\tilde{G}$,

$$\tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \{G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon + i\eta) - G(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon - i\eta)\} \quad (3.21)$$

En utilisant la formule, $\frac{1}{x \pm i\eta} = \mathcal{P}\frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$, on obtient

$$\begin{aligned}\tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) &= \mathcal{P} \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}')}{\epsilon - \epsilon_n} - i\pi \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \\ &- \mathcal{P} \sum_n \frac{\phi_n(\vec{r}') \phi_n^*(\vec{r})}{\epsilon - \epsilon_n} - i\pi \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \phi_n(\vec{r}') \phi_n^*(\vec{r})\end{aligned}\quad (3.22)$$

$$\tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', \epsilon) = -2i\pi \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \quad (3.23)$$

Le terme $\sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n)$ est une densité d'états à l'énergie ϵ , de sorte que si l'on considère l'élément diagonal de $\tilde{G}$, on peut écrire la densité d'états par unité de volume ρ comme,

$$\rho(\vec{r}, \epsilon) = \frac{i}{2\pi} \tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon) \quad (3.24)$$

Pour obtenir la densité d'états intégrée $N(\epsilon)d\epsilon$, qui s'interprète comme le nombre d'états compris dans l'intervalle $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$, il suffit d'intégrer la quantité précédente sur l'espace,

$$N(\epsilon) = \int \rho(\vec{r}, \epsilon) d\vec{r} \quad (3.25)$$

$$N(\epsilon) = \int \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \langle \vec{r} | n \rangle \langle n | \vec{r} \rangle d\vec{r} \quad (3.26)$$

$$N(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \int \langle n | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | n \rangle d\vec{r} \quad (3.27)$$

$$N(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \langle n | n \rangle \quad (3.28)$$

$$N(\epsilon) = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \quad (3.29)$$

De la même façon que pour $\tilde{G}$, on peut montrer que les densités d'états $N(\epsilon)$ et $\rho(\vec{r}, \epsilon)$ peuvent aussi se calculer à partir des fonctions de Green retardée et avancée,

$$\rho(\vec{r}, \epsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}[G^{r(a)}(\vec{r}, \vec{r}, \epsilon)] \quad (3.30)$$

$$N(\epsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im}[\text{tr}\{G^{r(a)}(\epsilon)\}] \quad (3.31)$$

où la trace doit être entendue comme intégration sur $\vec{r}$.

On a ainsi montré que la fonction de Green est une source de connaissance importante puisqu'elle renseigne sur des quantités qui sont bien sûr d'une grande utilité pour la description d'un système physique en général.

3.1.2 Fonctions de Green dépendantes du temps

Soient les équations linéaires, différentielles partielles du premier ordre en temps,

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(\vec{r})]\phi(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.32)$$

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(\vec{r})]\psi(\vec{r}, t) = f(\vec{r}, t) \quad (3.33)$$

La fonction de Green associée à un tel système est définie comme étant la solution de l'équation suivante,

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}(\vec{r})]G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')\delta(t - t') \quad (3.34)$$

la fonction de Green étant assujettie aux mêmes conditions aux limites que ϕ et ψ . L'opérateur $\mathcal{H}$ a exactement les mêmes propriétés que celles discutées dans la partie 3.1.1. Nous considérons maintenant que la fonction de Green est invariante par translation temporelle, ceci pour pouvoir définir une transformée de Fourier. D'un point de vue formel, ceci implique qu'il existe toujours un intervalle temporel $\tau = t - t'$ dans lequel la fonction de Green peut s'exprimer, elle peut s'écrire alors,

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G(\omega) e^{-i\omega\tau} \quad (3.35)$$

où la dépendance en r et r' a été omise. En remplaçant cette expression dans 3.34, on trouve,

$$[\omega - \mathcal{H}]G(\omega) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (3.36)$$

En comparant cette équation avec 3.1 de la partie 3.1.1, on s'aperçoit qu'elles sont formellement identiques. On peut donc utiliser tous les résultats de la partie précédente et conclure que, comme G est une fonction analytique sur le plan complexe sauf aux points ou parties de l'axe réel qui correspondent aux valeurs propres de $\mathcal{H}$, la transformée de Fourier 3.35 n'est pas bien définie.

Pour pallier ce problème, on utilise une technique semblable à celle introduite plus haut : on écarte les pôles de l'axe réel en introduisant une partie imaginaire infinitésimale, nous introduisons donc deux fonctions de Green dépendantes du temps telles que,

Définition

$$G^{r(a)}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G^{r(a)}(\omega) e^{-i\omega\tau} \quad (3.37)$$

Ce sont des fonctions de Green avancées et retardées définies à l'aide des fonctions de Green indépendantes du temps définies en 3.7.

Comme précédemment, nous introduisons la fonction $\tilde{G}(\tau)$ définie dans le domaine temporel cette fois comme,

Définition

$$\tilde{G}(\tau) = G^r(\tau) - G^a(\tau) \quad (3.38)$$

Cette quantité peut aussi être écrite comme une transformée de Fourier

$$\tilde{G}(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \tilde{G}(\omega) e^{-i\omega\tau} \quad (3.39)$$

où $\tilde{G}(\omega)$ est définie par l'équation 3.20. En utilisant le résultat 3.23, on peut réécrire 3.39 comme,

$$\tilde{G}(\tau) = -2i\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega\tau} \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n) \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \quad (3.40)$$

$$\tilde{G}(\tau) = -i \sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') e^{-i\epsilon_n\tau} \quad (3.41)$$

Nous pouvons donner une expression de la fonction de Green retardée et avancée en fonction de $\tilde{G}(\tau)$, en revenant à l'expression de $G^r(\tau)$ écrite comme une transformée de Fourier.

$$G^r(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega\tau} G(\omega + i\eta) \quad (3.42)$$

$$G^r(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega - \epsilon_n + i\eta} \quad (3.43)$$

$$G^r(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega - \epsilon_n + i\eta} \quad (3.44)$$

$$G^r(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') [-i\theta(\tau) e^{-i\epsilon_n\tau}] \quad (3.45)$$

Une relation semblable est aussi valable pour la fonction de Green avancée,

$$G^a(\tau) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \phi_n(\vec{r}) \phi_n^*(\vec{r}') [i\theta(-\tau) e^{-i\epsilon_n\tau}] \quad (3.46)$$

où nous avons utilisé dans l'intégration de ces deux dernières équations, un résultat bien connu de la théorie mathématique de l'intégration sur le plan complexe,

$$i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{e^{-i\omega\tau}}{\omega \pm i\eta} = \pm\theta(\pm\tau) \quad (3.47)$$

où θ est la distribution de Heaviside. En remarquant l'écriture de 3.41, nous trouvons finalement la relation,

$$G^{r(a)}(\tau) = \pm\theta(\pm\tau)\tilde{G}(\tau) \quad (3.48)$$

Si nous reprenons maintenant l'équation 3.41, et que nous n'utilisons pas la représentation $|r\rangle$, mais que nous calculons l'opérateur $\tilde{G}(\tau)$, il vient,

$$\tilde{G}(\tau) = -i \sum_n e^{-i\epsilon_n\tau} |n\rangle\langle n| \quad (3.49)$$

$$\tilde{G}(\tau) = -ie^{-i\mathcal{H}\tau} \quad (3.50)$$

où nous reconnaissons l'opérateur d'évolution, défini usuellement comme,

$$U(t-t') = e^{-i\mathcal{H}(t-t')} \quad (3.51)$$

$$U(t-t') = i\tilde{G}(\tau) \quad (3.52)$$

La fonction de Green est donc liée à l'opérateur d'évolution¹, elle peut être interprétée comme un propagateur, qui donne la fonction d'onde à un temps t si on la connaît à un instant t' ,

$$|\phi(t)\rangle = U(t-t')|\phi(t')\rangle \quad (3.53)$$

En représentation $|r\rangle$, la fonction de Green intervient comme suit pour transformer $\phi(\vec{r}', t')$ en $\phi(\vec{r}, t)$,

$$\phi(\vec{r}, t) = i \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') \phi(\vec{r}', t') d\vec{r}' \quad (3.54)$$

puis, aussi, à l'aide de 3.48, en fonction des fonctions avancées et retardées.

Achevons maintenant la résolution du problème différentiel par l'établissement de la solution de l'équation 3.33.

¹On attire l'attention du lecteur sur le facteur i de la fonction de Green qui doit être présent pour l'identifier formellement à un propagateur. Certains auteurs, dont J.W. Negele et H. Orland[54], introduisent toujours dans leurs ouvrages la fonction de Green multipliée par i .

Lemme 1 *La solution de l'équation inhomogène est la solution générale de l'équation homogène plus une solution particulière de l'équation inhomogène.*

La solution de 3.33 s'écrit donc, avec le formalisme de Green,

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) + \int \int d\vec{r}' dt G^r(\vec{r}, \vec{r}', t - t') f(\vec{r}', t') \quad (3.55)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) + \int d\vec{r}' \int_{-\infty}^t dt \tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') f(\vec{r}', t') \quad (3.56)$$

où nous avons imposé $t - t' > 0$, c'est-à-dire $t > t'$, ce qui est imposé par le principe de causalité, puisque $\phi(\vec{r}', t')$ correspond à l'état du système *avant* évolution et $\phi(\vec{r}, t)$ son état *après* évolution.

3.2 Fonctions de Green pour les problèmes à n-corps

Les fonctions de Green introduites jusqu'ici ne sont valables que pour un problème où une particule quantique se meut sous l'influence d'un potentiel extérieur. Dans le cas où nous voudrions prendre en compte les effets à plusieurs corps, ce qui est le cas par exemple mais pas seulement, en théorie de l'état solide, alors, nous avons recours à une théorie plus générale dans le cadre de laquelle nous pouvons définir des fonctions de Green à un corps dont la connaissance donne une réponse à la question : quelle est la probabilité de trouver une particule, en présence d'autres, en $\vec{r}$ au temps t , sachant qu'elle était en $\vec{r}'$ au temps t' ?

Tout d'abord, exprimons les fonctions de Green jusqu'ici introduites dans le formalisme de la seconde quantification, qui est le langage naturel des théories n-corps.

3.2.1 Seconde quantification

Nous introduisons les opérateurs champ qui s'écrivent en fonction des opérateurs création et annihilation que nous avons déjà vus précédemment lors de l'écriture de l'hamiltonien du système.

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_n c_n \psi_n(\vec{r}) e^{-i\lambda_n t} \quad (3.57)$$

$$\psi^\dagger(\vec{r}, t) = \sum_n c_n^\dagger \psi_n^*(\vec{r}) e^{i\lambda_n t} \quad (3.58)$$

où les opérateurs création et annihilation respectent les relations de commutation ou anti-commutation, suivant s'ils se rapportent à des bosons ou à des fermions respectivement²,

$$[c_k, c_l^\dagger]_\pm = \delta_{k,l} \quad (3.59)$$

$$[c_k, c_l]_\pm = 0 \quad (3.60)$$

$$[c_k^\dagger, c_l^\dagger]_\pm = 0 \quad (3.61)$$

A l'aide des opérateurs champ, nous écrivons les trois fonctions de Green suivantes,

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -i \langle 0 | T(\psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t')) | 0 \rangle \quad (3.62)$$

$$G^r(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -i \theta(t - t') \langle 0 | [\psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t')]_\pm | 0 \rangle \quad (3.63)$$

$$G^a(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = i \theta(t' - t) \langle 0 | [\psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t')]_\pm | 0 \rangle \quad (3.64)$$

où $|0\rangle$ est l'état du vide. T est l'opérateur chronologique qui range les opérateurs suivant les temps croissants.

$$T(\psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t')) = \psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t'), \quad \text{si } t > t' \quad (3.65)$$

$$T(\psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t')) = \psi^\dagger(\vec{r}', t') \psi(\vec{r}, t), \quad \text{si } t < t' \quad (3.66)$$

De plus, et par analogie, avec ce qui a été présenté plus haut, on introduit un fonction de Green supplémentaire qui est définie telle que,

$$\tilde{G}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \tilde{G}^>(\vec{r}, \vec{r}', t, t') - \tilde{G}^<(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \quad (3.67)$$

où les fonctions de Green auxiliaires $\tilde{G}^>$ et $\tilde{G}^<$ sont définies telles que,

$$\tilde{G}^>(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = -i \langle 0 | \psi(\vec{r}, t) \psi^\dagger(\vec{r}', t') | 0 \rangle \quad (3.68)$$

$$\tilde{G}^<(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \pm i \langle 0 | \psi^\dagger(\vec{r}', t') \psi(\vec{r}, t) | 0 \rangle \quad (3.69)$$

Voyons maintenant dans quelle mesure ces fonctions de Green sont identiques à celles introduites plus haut. Pour commencer, on voit bien que $\tilde{G}^<$ est nulle puisque, $\psi|0\rangle = 0$, il s'en suit que $\tilde{G}^> = \tilde{G}$. Cette dernière fonction est la même que celle introduite auparavant puisqu'on peut montrer qu'elle vérifie la même équation avec la même condition initiale. Les fonctions de

²Dans tout ce qui suit, nous respecterons la convention selon laquelle les signes du haut se rapportent aux opérateurs fermioniques et ceux du bas aux bosoniques

Green retardée et avancée que l'on vient d'introduire gardent la même relation avec $\tilde{G}$, c'est-à-dire, $\tilde{G}^{r(a)}(t, t') = \pm\theta(t \mp t')\tilde{G}(t, t')$. On en déduit que les fonctions avancée et retardée sont aussi les mêmes que celle introduites plus haut, dans le cas où un seul corps est considéré.

Maintenant que nous les avons écrites sous cette forme, voyons leur généralisation pour le cas n-corps.

3.2.2 Fonction de Green à un corps pour les problèmes à n-corps

Les définitions des quantités qui ont été discutées dans le paragraphe précédent se généralisent comme suit³,

$$G(t, t') = -i\langle T(\psi(t)\psi^\dagger(t')) \rangle \quad (3.70)$$

$$G^r(t, t') = -i\theta(t - t')\langle [\psi(t)\psi^\dagger(t')]_\pm \rangle \quad (3.71)$$

$$G^a(t, t') = i\theta(t' - t)\langle [\psi(t)\psi^\dagger(t')]_\pm \rangle \quad (3.72)$$

$$\tilde{G}(t, t') = -i\langle [\psi(t)\psi^\dagger(t')]_\pm \rangle \quad (3.73)$$

$$\tilde{G}^>(t, t') = -i\langle \psi(t)\psi^\dagger(t') \rangle \quad (3.74)$$

$$\tilde{G}^<(t, t') = \pm i\langle \psi^\dagger(t')\psi(t) \rangle \quad (3.75)$$

où nous avons désigné par le symbole $\langle \rangle$ une moyenne dans l'ensemble grand canonique. Soit un opérateur $\hat{O}$, représentant un observable arbitraire, on définit $\langle \hat{O} \rangle$ comme,

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\sum_i \langle i | \hat{O} | i \rangle e^{-\beta(\lambda_i - \mu N_i)}}{\sum_i e^{-\beta(\lambda_i - \mu N_i)}} \quad (3.76)$$

où N_i et λ_i sont les valeurs propres de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ et de l'opérateur nombre de particules $\mathcal{N}$. Les $|i\rangle$ sont les vecteurs propres communs à ces deux opérateurs. β est défini comme l'inverse de la température, $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

La généralisation consiste donc à calculer une moyenne sur l'état du système et non seulement sur le vide. A température nulle, si aucune particule n'interagit, les définitions ci-dessus sont les mêmes que celles du paragraphe précédent pour les quelles nous avons montré l'égalité avec les fonctions de Green sous leur écriture usuelle.

Si nous interprétons la fonction de Green un corps des paragraphes précédents comme un propagateur, c'est-à dire comme une quantité qui donne la fonction d'onde à un temps ultérieur à celui où nous la connaissons, la

³Par la suite nous omettrons l'écriture explicite des coordonnées spatiales $\vec{r}$ et $\vec{r}'$

condition initiale, ici, la fonction de Green reçoit la même interprétation à ceci près qu'elle décrit la propagation d'un électron lorsque d'autres particules sont présentes.

3.3 Fonctions de Green hors-équilibre : la méthode de Keldysh

3.3.1 Fonctions de Green et théorie des perturbations

Considérons un système décrit par l'hamiltonien,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t) \quad (3.77)$$

La réponse linéaire du système à la perturbation $\mathcal{H}_{int}(t)$ peut être obtenue avec la théorie conventionnelle des perturbations tant qu'elle est suffisamment petite. Mais si elle est forte de telle sorte que le système se retrouve loin de l'équilibre, de nouvelles techniques doivent être utilisées.

La théorie de Keldysh est une généralisation de la technique diagrammatique usuelle de Feynman pour le calcul des fonctions de Green. Soit la fonction de Green à température nulle,

$$G(t, t') = -i \langle \psi(0) | T[A(t)B^\dagger(t')] | \psi(0) \rangle \quad (3.78)$$

où $A(t)$ et $B^\dagger(t')$ sont des opérateurs fermioniques dans la représentation de Heisenberg, et T l'opérateur chronologique qui range les opérateurs suivant les temps croissants. On sait que dans cette représentation, la dépendance temporelle est incluse dans les opérateurs, les fonctions d'onde étant indépendantes du temps, et pouvant donc être évaluées en $t = 0$.

Analysons la théorie conventionnelle des perturbations afin de rendre plus claires ses limites. Dans la représentation interaction, l'évolution de l'état $|\tilde{\psi}(t)\rangle$ et gouvernée par,

$$|\tilde{\psi}(t)\rangle = U(t, t') |\tilde{\psi}(t')\rangle \quad (3.79)$$

où l'opérateur d'évolution $U(t, t')$ s'écrit comme une T-exponentielle,

$$U(t, t') = T \exp[-i \int_t^{t'} \tilde{\mathcal{H}}_{int}(\tau) d\tau] \quad (3.80)$$

cette fois, la dépendance temporelle des opérateurs est donnée par

$$\tilde{A} = e^{i\mathcal{H}_0 t} A e^{-i\mathcal{H}_0 t} \quad (3.81)$$

Alors, la fonction de Green se réécrit,

$$G(t, t') = -i \langle 0 | S^\dagger T[\tilde{A}(t) \tilde{B}^\dagger(t') S] | 0 \rangle \quad (3.82)$$

où la matrice S est définie comme $S = U(+\infty, -\infty)$ et où

$$| 0 \rangle = | \tilde{\psi}(-\infty) \rangle \quad (3.83)$$

Lorsque nous branchons adiabatiquement la perturbation à partir de moins l'infini ($\mathcal{H}_{int}(t) = \mathcal{H}_{int} e^{-\eta|t|}$, $\eta \rightarrow 0^+$), le théorème de Gell-Mann et Low stipule qu'en l'absence de phénomènes irréversibles, il doit être possible de retrouver l'état fondamental du système en plus l'infini. Ceci se traduit par l'égalité,

$$\langle 0 | S^\dagger = e^{i\alpha} \langle 0 | \quad (3.84)$$

où α est réel. On voit bien qu'après évolution on retrouve l'état de départ à une phase près. Subséquemment,

$$G(t, t') = -i \frac{\langle 0 | T[\tilde{A}(t) \tilde{B}^\dagger(t') S] | 0 \rangle}{\langle 0 | S | 0 \rangle} \quad (3.85)$$

ceci conduit avec l'aide du théorème de Wick à la technique diagrammatique usuelle. Ceci étant dit, l'équation 3.85 n'a de sens que dans la mesure où le théorème de Gell-Mann et Low est applicable. Lorsque en plus l'infini on ne retrouve pas l'état de départ, il faut utiliser une autre technique. Celle-ci consiste à définir quatre fonctions de Green, sur un contour qui part de moins l'infini jusqu'à τ , puis de τ jusqu'à moins l'infini, de sorte à retomber obligatoirement sur l'état initial[18, 20]. Ainsi, on définit une abscisse curviligne s le long du contour de telle sorte que une fonction de Green puisse s'écrire,

$$G(s, s') = -i \langle 0 | T_c[\tilde{A}(s) \tilde{B}^\dagger(s') S_c] | 0 \rangle \quad (3.86)$$

où T_c range les opérateurs selon l'ordre imposé par le contour, et S_c est défini comme

$$S_c = U(-\infty, \tau) U(\tau, -\infty) \quad (3.87)$$

Il est commode de définir les quatre fonctions de Green évoquées plus haut avec la notation $G^{\alpha\beta}(t, t')$, où α et β peuvent prendre les valeurs $+$ et $-$ selon que s et s' sont dans la branche croissante et décroissante du contour.

Il vient,

$$G^{\alpha\beta}(t, t') = \begin{cases} -i\langle 0 | U(-\infty, t) \tilde{A}(t) U(t, t') \tilde{B}^\dagger(t') U(t', -\infty) | 0 \rangle, & \text{si } s > s' \\ i\langle 0 | U(-\infty, t') \tilde{B}^\dagger(t') U(t', t) \tilde{A}(t) U(t, -\infty) | 0 \rangle, & \text{si } s' > s \end{cases} \quad (3.88)$$

G^{+-} et G^{-+} sont souvent notés $G^>$ et $G^<$, et c'est cette dernière notation que nous utiliserons dorénavant⁴. G^{++} et G^{--} sont les fonctions chronologiques et anti-chronologiques respectivement. On peut montrer que parmi ces quatre fonctions seulement deux sont indépendantes vu que,

$$\begin{aligned} G^{++}(t, t') &= \theta(t - t') G^>(t, t') + \theta(t' - t) G^<(t, t') \\ &= G^<(t, t') + G^r(t, t') \\ &= G^>(t, t') + G^a(t, t') \end{aligned} \quad (3.89)$$

où les fonctions de Green retardées et avancées ont été introduites, elles sont définies comme,

$$G^r(t, t') = -i\theta(t - t') \langle [A(t) B^\dagger(t')]_\pm \rangle \quad (3.90)$$

$$G^a(t, t') = i\theta(t' - t) \langle [A(t) B^\dagger(t')]_\pm \rangle \quad (3.91)$$

Il en va de même pour G^{--} , qui peut s'écrire,

$$\begin{aligned} G^{--}(t, t') &= \theta(t - t') G^<(t, t') + \theta(t' - t) G^>(t, t') \\ &= G^<(t, t') - G^a(t, t') \\ &= G^>(t, t') - G^r(t, t') \end{aligned} \quad (3.92)$$

D'après ce qui précède on voit que le système des quatre équations est redondant, puisque,

⁴ *A contrario*, Nourtier et Keldysh lui-même en utilisent une autre

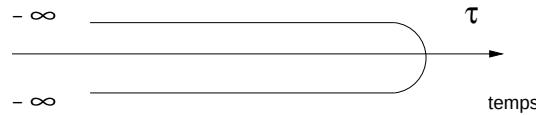


FIG. 3.1 – Contour de Keldysh où l'on définit la branche croissante (en haut), et la branche décroissante (en bas) de part et d'autre de l'axe réel du temps

$$G^r(t, t') - G^a(t, t') = G^>(t, t') - G^<(t, t') \quad (3.93)$$

Remarquons finalement qu'une relation similaire est aussi valable pour les auto-énergies.

3.3.2 Théorème de Langreth

Pour trouver la forme de l'équation de Dyson pour les fonctions G^a , G^r , $G^>$ et $G^<$, il faut savoir évaluer des quantités telles que

$$C(t, t') = \int_C dt_1 A(t, t_1) B(t_1, t') \quad (3.94)$$

Pour ceci, il existe un théorème dit de Langreth qui stipule que l'on peut extraire les composantes de $C(t, t')$ comme,

$$\begin{aligned} C^{>(<)}(t, t') &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 [A^r(t, t_1) B^{>(<)}(t_1, t') + A^{>(<)}(t, t_1) B^a(t_1, t')] \\ C^{r(a)}(t, t') &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt_1 A^{r(a)}(t, t_1) B^{r(a)}(t_1, t') \end{aligned} \quad (3.95)$$

Une preuve de ce théorème est donnée par H. Haug et A.-P. Jauho[15] qui procèdent à une déformation du contour astucieuse, entre t et t' , pour diviser l'intégrale en deux parties. Le théorème peut être généralisé en ce sens qu'il peut tout aussi bien s'appliquer à une intégrale ayant un produit de trois fonctions comme intégrand. Il en découle que les différentes composantes de l'équation de Dyson s'écrivent,

$$\begin{aligned} G^{>(<)}(t, t') &= G_0^{>(<)}(t, t') + \int dt_1 \int dt_2 [G_0^r(t, t_1) \Sigma^r(t_1, t_2) G^{>(<)}(t_2, t') + \\ &\quad G_0^r(t, t_1) \Sigma^{>(<)}(t_1, t_2) G^a(t_2, t') + G^{>(<)}(t, t_1) \Sigma^a(t_1, t_2) G^a(t_2, t')] \end{aligned} \quad (3.96)$$

et,

$$G^{r(a)}(t, t') = G_0^{r(a)}(t, t') + \int dt_1 \int dt_2 G_0^{r(a)}(t, t_1) \Sigma^{r(a)}(t_1, t_2) G^{r(a)}(t_2, t') \quad (3.97)$$

3.4 Transport en présence d'interactions

Nous considérons dans cette partie une région d'électrons en interaction couplée avec deux électrodes ; l'hamiltonien s'écrit donc,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{int}(\{d_n^\dagger\}; \{d_n\}) + \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_{el}^i + \sum_{i=1}^2 \mathcal{H}_c^i \quad (3.98)$$

$$\mathcal{H}_{el}^i = \sum_k \epsilon_k c_{ki}^\dagger c_{ki} \quad (3.99)$$

$$\mathcal{H}_c^i = \sum_{k,n} (V_{ki,n} c_{ki}^\dagger d_n + V_{ki,n}^* d_n^\dagger c_{ki}) \quad (3.100)$$

où nous avons utilisé les opérateurs usuels de création et d'annihilation en seconde quantification. $(\{d_n^\dagger\}; \{d_n\})$ forment un ensemble complet orthonormal d'opérateurs électroniques dans la région d'interaction. Il en est de même pour $(\{c_n^\dagger\}; \{c_n\})$ pour les électrons dans les électrodes. Le couplage avec les phonons est inclus dans $\mathcal{H}_{int}$, le terme $\mathcal{H}_{el}^i$ décrit les électrons dans l'électrode i , et finalement $\mathcal{H}_c^i$ est le terme de couplage, où les $V_{ki,n}$ sont les termes qui couplent un état n dans la région d'interaction avec l'état k dans l'électrode i .

3.4.1 Expression générale pour le courant en présence d'interactions

Un courant étant un flux d'électrons, il vient naturellement de s'intéresser à la dérivée temporelle du nombre de particules. L'opérateur nombre de particules ayant la forme bien connue en seconde quantification, $\mathcal{N}^i = \sum_k c_{ki}^\dagger c_{ki}$, le courant est défini comme la moyenne de sa dérivée sur l'état multi-électronique en absence d'interactions, i représente l'indice d'une des deux électrodes.

$$\mathcal{J}^i = -\langle \dot{\mathcal{N}}^i \rangle = -i \langle [\mathcal{H}, \mathcal{N}^i] \rangle \quad (3.101)$$

En calculant les commutateurs des trois termes de l'hamiltonien, il vient que le seul qui est non nul est celui qui fait intervenir $\mathcal{H}_c^i$, en appliquant les règles habituelles d'anti-commutation des opérateurs fermioniques,

$$\mathcal{J}^i = i \sum_{k,n} (V_{ki,n} \langle c_{ki}^\dagger d_n \rangle - V_{ki,n}^* \langle d_n^\dagger c_{ki} \rangle) \quad (3.102)$$

Soient les fonctions de Green hybrides,

$$G_{ki,n}^<(t, t') = i \langle d_n^\dagger(t) c_{ki}(t') \rangle \quad (3.103)$$

$$G_{n,ki}^<(t, t') = i \langle c_{ki}^\dagger(t) d_n(t') \rangle \quad (3.104)$$

En injectant ces expressions dans 3.102, on peut réécrire le courant comme,

$$\mathcal{J}^i = \sum_{k,n} (V_{ki,n} G_{ki,n}^<(t, t') - V_{ki,n}^* G_{n,ki}^<(t, t')) \quad (3.105)$$

Il faut trouver à présent les expressions de $G_{ki,n}^<$ et $G_{n,ki}^<$, pour ceci nous devons revenir à la définition même de la fonction de Green et plus particulièrement à l'équation dont elle est solution,

$$[i \frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}] G_{n,ki}(t - t') = \delta(t - t') \quad (3.106)$$

En écrivant la matrice hamiltonienne dans la même base que la fonction de Green, on voit que l'on peut réécrire l'équation ci-dessus, en séparant les termes diagonaux des termes extra-diagonaux, c'est ainsi que nous les écrivons dans le membre de droite dans ce qui suit,

$$i \frac{\partial}{\partial t} G_{n,ki}(t - t') = \epsilon_k G_{n,ki}(t - t') + \sum_m G_{n,m}(t - t') V_{ki,m}^* \quad (3.107)$$

En factorisant par $G_{n,ki}(t - t')$, il vient,

$$[i \frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_k] G_{n,ki}(t - t') = \sum_m G_{n,m}(t - t') V_{ki,m}^* \quad (3.108)$$

le facteur multipliant $G_{n,ki}(t - t')$ peut être vu comme l'inverse de la fonction de Green dans la base des états de l'électrode, et peut être écrite comme $g_{ki,ki}^{-1}$, où on a utilisé une minuscule car elle n'est pas connectée à la zone d'interactions. Si on agit avec $g_{ki,ki}$, on arrive à l'expression suivante,

$$G_{n,ki}(t - t') = \sum_m \int dt_1 G_{n,m}(t - t_1) V_{ki,m}^* g_{ki,ki}(t_1 - t') \quad (3.109)$$

Le théorème de Langreth énoncé dans le paragraphe 3.3.2 nous permet de connaître la quantité $G_{n,ki}^<$ par application directe à la formule précédente,

$$G_{n,ki}^<(t - t') = \sum_m \int dt_1 V_{ki,m}^* [G_{n,m}^r(t - t_1) g_{ki,ki}^<(t_1 - t') + G_{n,m}^<(t - t_1) g_{ki,ki}^a(t_1 - t')] \quad (3.110)$$

et il en va bien évidemment de même pour $G_{n,ki}^<$. Etant donné que toutes les quantités impliquées ne dépendent que de $t - t'$, nous pouvons effectuer une transformée de Fourier sur l'expression ci-dessus, en remarquant qu'il s'agit d'une somme de deux produits de convolution, le théorème de convolution indique que dans l'espace de Fourier l'intégrale se réduit à un simple produit,

$$G_{n,ki}^<(\omega) = \sum_m V_{ki,m}^* [G_{n,m}^r(\omega) g_{ki,ki}^<(\omega) + G_{n,m}^<(\omega) g_{ki,ki}^a(\omega)] \quad (3.111)$$

$$G_{ki,n}^<(\omega) = \sum_m V_{ki,m} [G_{ki,ki}^r(\omega) g_{m,n}^<(\omega) + G_{ki,ki}^<(\omega) g_{m,n}^a(\omega)] \quad (3.112)$$

Finalement, si on reprend l'expression du courant 3.102 et en utilisant la relation 3.93, on obtient,

$$\mathcal{J}^i = \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{k,n,m} V_{ki,m}^* V_{ki,n} [G_{n,m}^r(\omega) g_{ki,ki}^<(\omega) + G_{n,m}^<(\omega) g_{ki,ki}^a(\omega)] \quad (3.113)$$

En utilisant la définition de l'auto-énergie, qui est une généralisation de celle introduite dans le paragraphe 2.1.1 du chapitre 2,

$$\Sigma_{m,n}^{i,<(>)}(\omega) = \sum_k V_{ki,m}^* g_{ki,ki}^{<(>)}(\omega) V_{ki,n} \quad (3.114)$$

Finalement, on trouve le résultat général, pour le courant par spin,

$$\begin{aligned} \mathcal{J}^i &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \sum_{n,m} [\Sigma_{m,n}^{i,<}(\omega) G_{n,m}^>(\omega) - \Sigma_{m,n}^{i,>}(\omega) G_{n,m}^<(\omega)] \\ &= \int \frac{d\omega}{2\pi} \text{tr} [\Sigma^{i,<}(\omega) \mathbf{G}^>(\omega) - \Sigma^{i,>}(\omega) \mathbf{G}^<(\omega)] \end{aligned} \quad (3.115)$$

où nous avons mis en gras les quantités matricielles. Ce dernier résultat admet une interprétation assez intuitive, car la quantité $\Sigma^{i,<}(\omega)$ peut être vue comme le taux d'électrons qui entrent dans l'électrode i à l'énergie ω et $\mathbf{G}^>(\omega)$ représente la probabilité pour que le système reçoive un électron à l'énergie ω . Finalement, le produit des deux grandeurs est le taux d'électrons diffusés à l'intérieur de l'électrode i . Bien sûr le produit $\Sigma^{i,>}(\omega) \mathbf{G}^<(\omega)$ s'interprète de façon analogue, *i.e.* il représente le taux d'électrons diffusés à l'extérieur de l'électrode i .

3.4.2 Courant sans interaction

Dans cette partie nous nous proposons de retrouver la formule pour le courant sans interactions 2.17 à partir de 3.115 en considérant le cas d'un système sans interaction couplé avec les électrodes de gauche et de droite, il vient pour les auto-énergies,

$$\Sigma^{l(r),<}(\omega) = if(\omega - \mu_{l(r)})\Gamma_{l(r)}(\omega) \quad (3.116)$$

$$\Sigma^{l(r),>}(\omega) = i[f(\omega - \mu_{l(r)}) - 1]\Gamma_{l(r)}(\omega) \quad (3.117)$$

où les $\Gamma_{l(r)}$ sont les largeurs définies comme $\Gamma_{l(r)}(\omega) = -2Im\Sigma^{l(r)}(\omega)$ (voir 2.1.1) et où $f(\omega - \mu_{l(r)})$ est la distribution de Fermi-Dirac. Etant donné que ces deux auto-énergies sont les seules à intervenir, nous pouvons écrire grâce à l'équation de Dyson,

$$\mathbf{G}^{<(>)}(\omega) = \mathbf{G}^r(\omega)[\Sigma^{l,<(>)}(\omega) + \Sigma^{r,<(>)}(\omega)]\mathbf{G}^a(\omega) \quad (3.118)$$

Ainsi, le courant sortant de l'électrode de gauche (l) s'obtient en injectant les deux expressions ci-dessus dans 3.115, il vient donc,

$$\mathcal{J}^l = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} tr[\Sigma^{l,<}(\omega)\mathbf{G}^>(\omega) - \Sigma^{l,>}(\omega)\mathbf{G}^<(\omega)] \quad (3.119)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} T(\omega)[f(\omega - \mu_l) - f(\omega - \mu_r)] \quad (3.120)$$

où nous avons identifié la transmission,

$$T(\omega) = tr[\mathbf{\Gamma}^l(\omega)\mathbf{G}^r(\omega)\mathbf{\Gamma}^r(\omega)\mathbf{G}^a(\omega)] \quad (3.121)$$

3.4.3 Interaction électron-phonon

Dans la formule 3.115, les auto-énergies qui interviennent explicitement, décrivent le couplage avec les électrodes, et ce couplage uniquement. Insistons, les processus d'auto-énergies d'interaction électron-phonon n'y sont pas inclus. Ils y sont, en revanche, dans les fonctions de Green, mais inclus de façon implicite : c'est-à-dire que pour les calculer nous devons résoudre une équation de Dyson où l'auto-énergie inclut l'interaction électron-phonon. Les fonctions de Green solutions d'une telle équation s'écrivent,

$$\mathbf{G}^{<(>)}(\omega) = \mathbf{G}^r(\omega)\Sigma_{tot}^{<(>)}\mathbf{G}^a(\omega) \quad (3.122)$$

où on a inclus dans l'auto-énergie totale une auto-énergie d'interaction,

$$\Sigma_{tot}^{<(>)} = \Sigma_{int}^{<(>)} + \sum_{i=1}^2 \Sigma^{i,<(>)}$$
 (3.123)

Dans l'expression de l'auto-énergie d'interaction apparaît la fonction de Green du phonon. Les phonons seront décrits par des fonctions de Green libres, c'est à dire que celle-ci sont de la forme :

$$D_0^r(\omega) = \frac{1}{\omega - \Omega + i\eta} - \frac{1}{\omega + \Omega + i\eta}$$
 (3.124)

$$D_0^<(\omega) = -2i\pi[(n_B(\Omega) + 1)\delta(\omega + \Omega) + n_B(\Omega)\delta(\omega - \Omega)]$$
 (3.125)

$$D_0^>(\omega) = -2i\pi[n_B(\Omega)\delta(\omega + \Omega) + (n_B(\Omega) + 1)\delta(\omega - \Omega)]$$
 (3.126)

où n_B est la distribution de Bose, c'est-à-dire le nombre d'occupation du mode du phonon considéré à l'équilibre.

En principe, une équation de Dyson est à résoudre pour la fonction de Green du phonon, où devraient intervenir sous la forme d'auto-énergies les forces inter-atomiques qui couplent la vibration considérée aux vibrations des électrodes [58]. L'approximation qui consiste à considérer la fonction de Green libre pour le phonon repose sur le fait que la vibration est locale, et nous permet de ne pas avoir à résoudre un système d'équations électroniques et phononiques couplées.

La technique diagrammatique de Feynman conduit à l'évaluation des auto-énergies dont nous avons besoin pour évaluer les fonctions de Green perturbées. Nous avons choisi de ne pas inclure ici les détails de formalisme qui conduisent à l'établissement de cette technique. En particulier nous admettons la forme des auto-énergies tenant compte de la perturbation. Nous renvoyons le lecteur à des ouvrages classiques de théorie n-corps pour un exposé de cette méthode[54, 15]. La série de diagrammes topologiquement différents que génère la l'équation de Dyson est infinie, c'est pourquoi nous avons besoin d'une approximation. Nous ne garderons donc que les deux premiers diagrammes qui, par analogie avec le traitement de l'interaction électron-électron sont nommés diagramme de Hartree et diagramme de Fock.

3.4.4 Approximation de Born

Les auto-énergies que nous donnent ces diagrammes s'écrivent :

$$\Sigma_{(1)}^{H,r} = i\frac{2}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \text{Mtr}[\mathbf{G}_0^<(\omega')\mathbf{M}]$$
 (3.127)

$$\Sigma_{(1)}^{H,<(>)} = 0$$
 (3.128)

pour la contribution Hartree, et pour la contribution Fock,

$$\begin{aligned}\Sigma_{(1)}^{F,r} &= i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \mathbf{M} [D_0^r(\omega - \omega') \mathbf{G}_0^<(\omega') \\ &\quad + D_0^r(\omega - \omega') \mathbf{G}_0^r(\omega') + D_0^<(\omega - \omega') \mathbf{G}_0^r(\omega')] \mathbf{M} \quad (3.129)\end{aligned}$$

$$\Sigma_{(1)}^{F,<(>)} = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \mathbf{M} D_0^{<(>)}(\omega - \omega') \mathbf{G}_0^{<(>)}(\omega') \mathbf{M} \quad (3.130)$$

L'approximation qui consiste à écrire l'auto-énergie avec seuls les diagrammes de Hartree et de Fock, qui sont évalués avec les fonctions de Green *non-perturbées* du phonon et de l'électron D_0 et G_0 , est appelée approximation de Born. Dans ce cadre nous pouvons évaluer la fonction de Green *perturbée* comme suit,

$$\mathbf{G}_{(1)}^{r(a)}(\omega) = [[\mathbf{G}_0^{r(a)}(\omega)]^{-1} - \Sigma_0^{r(a)}(\omega)]^{-1} \quad (3.131)$$

$$\mathbf{G}_{(1)}^{<(>)}(\omega) = \mathbf{G}_{(1)}^r(\omega) \Sigma_{(1)}^{<(>)}(\omega) \mathbf{G}_{(1)}^a(\omega) \quad (3.132)$$

Un des grand inconvénients de cette méthode est qu'elle ne conserve pas le courant. Pour des calculs de transport, il va de soi que la conservation du courant est une exigence à laquelle nous ne pouvons pas nous soustraire. C'est pourquoi, cette méthode, bien que simple et attrayante ne nous convient pas.

3.4.5 Approximation auto-cohérente de Born

Dans cette section nous allons modifier les équations précédentes de l'approximation de Born, pour inclure une série de diagrammes de Feynman dans le calcul de l'auto-énergie qui dans l'approximation de Born sont absents. Ceci est possible en remplaçant dans les équations 3.127, 3.128, 3.129 et 3.130 la fonction de Green libre G_0 par la fonction de Green habillée. Cette méthode est auto-cohérente en ce sens que la fonction de Green détermine et est déterminée par l'auto-énergie. La fonction de Green électronique est en effet la même dans l'auto-énergie que dans l'équation de Dyson. L'auto-cohérence ne se fait qu'avec les fonctions de Green électroniques, les phononiques restant libres.

Réécrivons maintenant les équations qui mènent à l'auto-cohérence, pour les auto-énergies de type Hartree on a :

$$\Sigma_{SCBA}^{H,r} = i \frac{2}{\Omega} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \mathbf{M} \text{tr} [\mathbf{G}^<(\omega') \mathbf{M}] \quad (3.133)$$

$$\Sigma_{SCBA}^{H,<(>)} = 0 \quad (3.134)$$

puis pour celles de type Fock,

$$\begin{aligned}\Sigma_{SCBA}^{F,r} &= i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \mathbf{M} [D_0^r(\omega - \omega') \mathbf{G}^<(\omega') \\ &\quad + D_0^r(\omega - \omega') \mathbf{G}^r(\omega') + D_0^<(\omega - \omega') \mathbf{G}^r(\omega')] \mathbf{M} \quad (3.135)\end{aligned}$$

$$\Sigma_{SCBA}^{F,<(>)} = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \mathbf{M} D_0^{<(>)}(\omega - \omega') \mathbf{G}^{<(>)}(\omega') \mathbf{M} \quad (3.136)$$

Finalement, la solution auto-cohérente satisfait les équations,

$$\mathbf{G}_{SCBA}^{r(a)}(\omega) = [[\mathbf{G}_0^{r(a)}(\omega)]^{-1} - \Sigma_{SCBA}^{r(a)}(\omega)]^{-1} \quad (3.137)$$

$$\mathbf{G}_{SCBA}^{<(>)}(\omega) = \mathbf{G}_{SCBA}^r(\omega) \Sigma_{SCBA}^{<(>)}(\omega) \mathbf{G}_{SCBA}^a(\omega) \quad (3.138)$$

De cette façon, non seulement nous allons pouvoir obtenir une précision supérieure au niveau de la résolution de problème par rapport à l'approximation simple de Born, mais aussi cette méthode nous garantit la conservation du courant[15]. Nous avons abrégé l'expression approximation auto-cohérente de Born par l'acronyme SCBA (*Self-Consistent Born Approximation*).

3.4.6 Algorithme

Pour des raisons de clarté, nous présentons ci-après la façon dont le calcul SCBA est effectué. Un schéma descriptif par blocs fonctionnels est proposé ainsi que des explications complémentaires où nous avons voulu résumer les équations fondamentales telles qu'elles ont été codées.

Tout d'abord, nous avons à construire la fonction de Green qui ne tient pas compte de l'interaction électron-phonon, mais seulement de l'interaction de l'impureté avec l'électrode α . Ceci se fait naturellement grâce à une auto-énergie définie comme,

$$\Sigma_{0,\alpha}^r(\omega) = -\frac{T_\alpha^2}{2t^2} \sqrt{4t^2 - \omega^2} \quad (3.139)$$

où T_α sont les intégrales de saut entre le site interagissant et le premier site de la chaîne représentant l'électrode α . t est l'intégrale de saut entre les sites de l'électrode. Nous rapportons le lecteur à la formule 2.8 du chapitre 2 avec laquelle est calculée cette auto-énergie.

On définit aussi dans la théorie hors-équilibre les auto-énergies contenant l'information sur le niveau de Fermi des électrodes,

$$\Sigma_{0,\alpha}^<(\omega) = if_\alpha(\omega)\Gamma_\alpha(\omega) \quad (3.140)$$

$$\Sigma_{0,\alpha}^>(\omega) = -i[1 - f_\alpha(\omega)]\Gamma_\alpha(\omega) \quad (3.141)$$

où

$$\Gamma_\alpha(\omega) = -2Im\Sigma_{0,\alpha}^r(\omega) \quad (3.142)$$

Par inversion nous avons accès à la fonction de Green retardée,

$$G^{0,r}(\omega) = [\omega - \Sigma_{0,\alpha}^r]^{-1} \quad (3.143)$$

puis à la fonction de Green «plus grand» et «plus petit»,

$$G_{l,l'}^{0,>(<)}(\omega) = \sum_\alpha G_{l,\alpha}^{0,r}((\omega)\Sigma_{0,\alpha}^{>(<)})[G_{\alpha,l'}^{0,r}(\omega)]^* \quad (3.144)$$

A partir de $G^{0,<}$, on peut calculer le courant élastique (voir 3.105),

$$\mathcal{J}_{l,l+1}^{\text{ela}} = 2T_\alpha Re\{G_{l,l+1}^<\} \quad (3.145)$$

Pour introduire l'effet du phonon dans le courant, nous devons calculer une fonction de Green. Pour ce faire, il faut calculer l'auto-énergie $\Sigma_{ph}^r(\omega)$ qui est définie par rapport aux auto-énergies «plus grand» et «plus petit»,

$$\Sigma_{ph}^r(\omega) = \Sigma^{F,r}(\omega) + \Sigma^{H,r}(\omega) \quad (3.146)$$

où l'on doit utiliser,

$$\Sigma_{l,l'}^<(\omega) = \sum_{i,j} M_{l,i}M_{j,l'}\{(n_B(\Omega) + 1)G_{i,j}^<(\omega + \Omega) \quad (3.147)$$

$$+ n_B(\Omega)G_{i,j}^<(\omega - \Omega)\}$$

$$\Sigma_{l,l'}^>(\omega) = \sum_{i,j} M_{l,i}M_{j,l'}\{n_B(\Omega)G_{i,j}^>(\omega + \Omega) \quad (3.148)$$

$$+ (n_B(\Omega) + 1)G_{i,j}^>(\omega - \Omega)\}$$

et aussi,

$$G_{l,l'}^{>(<)}(\omega) = \sum_\alpha G_{l,\alpha}^r((\omega - \Omega)\Sigma^{>(<)})[G_{\alpha,l'}^r(\omega - \Omega)]^* \quad (3.149)$$

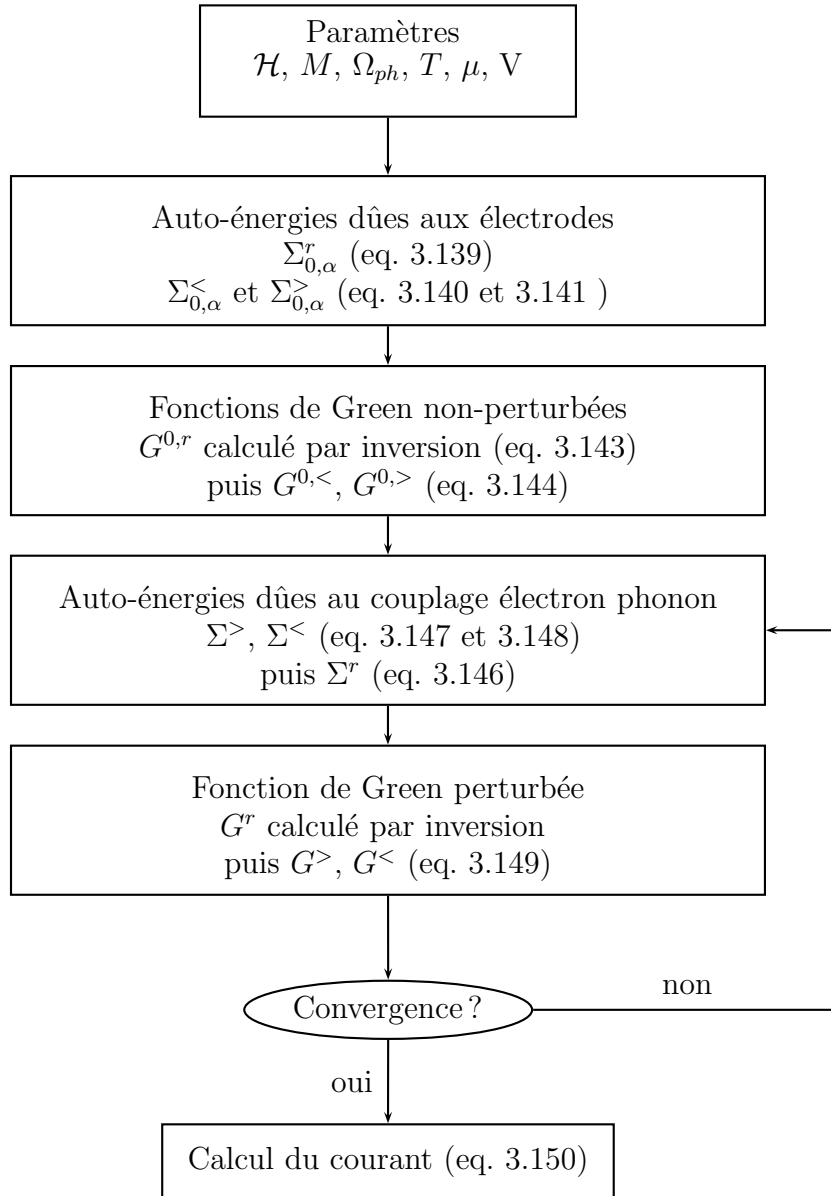
Nous voyons bien que dans cette dernière expression, on retrouve la fonction de Green retardée, ce qui veut dire que l'auto-énergie est déterminée et

détermine à la fois la fonction de Green recherchée. C'est pourquoi l'algorithme consiste à injecter dans 3.149 une fonction de Green initiale calculée sans interactions, c'est-à-dire celle définie par l'équation 3.143. Après calcul de $\Sigma_{ph}^r(\omega)$, nous pouvons tirer une nouvelle fonction de Green qui sera elle-même réinjectée dans 3.149. Cette procédure est itérée jusqu'à convergence. Le critère de convergence est la trace de la matrice des fonctions de Green, dès que la différence des traces de deux matrices successives est plus petite qu'un seuil de tolérance, nous admettons que le calcul est fini et nous appelons solution auto-cohérente la dernière fonction de Green calculée.

Finalement, le courant s'écrit de la même façon que le courant élastique 3.145,

$$\mathcal{J}_{l,l+1} = 2T_\alpha \text{Re}\{G_{l,l+1}^<\}$$
(3.150)

Schéma de principe :
Approximation auto-cohérente de Born



3.5 Résultats

3.5.1 Occupation du niveau vibrant

Cette partie est dédiée à la présentation des résultats du calcul SCBA, nous exploiterons les qualités essentielles qui les distinguent du modèle dépendant du temps présenté dans le chapitre 2. Dans ce qui suit nous utiliserons les unités atomiques $\hbar = m_e = e = 1$.

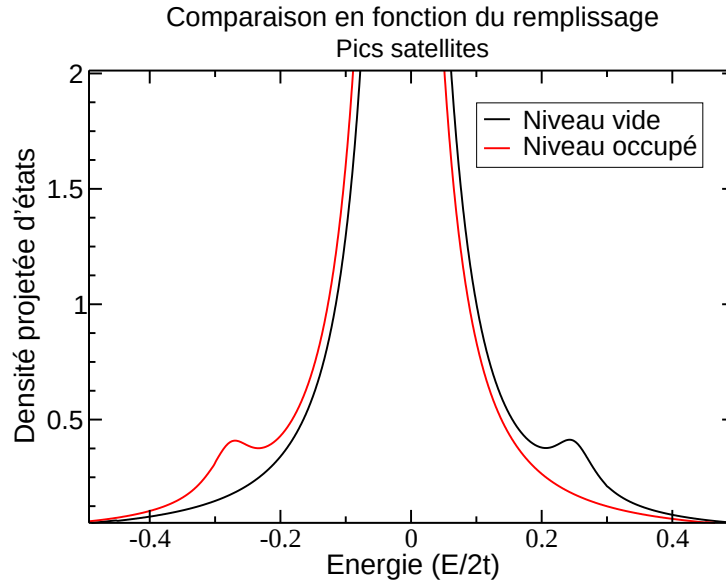


FIG. 3.2 – Comparaison entre deux calculs SCBA où le potentiel chimique μ a été placé à -0.2 et 0.2 (en unités de $E/2t$) du niveau de l'impureté $\epsilon_0 = 0$, pour considérer le cas où elle est vide et occupée respectivement. La position des pics satellites correspond à l'émission ou l'adsorption d'un phonon. Ici, le couplage électron-phonon est de $M = 0.04$, son énergie est $\Omega = 0.25$, de sorte que $g = 0.0256$. Au niveau des couplages aux électrodes, $T_L = T_R = -0.1$ avec $t = -0.5$ pour les deux chaînes ce qui donne une bande qui s'étend de -1 à 1 .

On a représenté dans la figure 3.2 le résultat de deux calculs SCBA, plus précisément la densité d'états projetée sur le site vibrant. Dans le cas où le niveau est vide, le potentiel chimique est bien plus faible que l'énergie du niveau vibrant. Dans le cas contraire, le potentiel chimique a une valeur plus élevée que celle du niveau. Bien qu'ayant considéré un niveau couplé à deux électrodes, nous parlons de potentiel chimique unique puisque ce calcul a été réalisé à tension nulle. Dans le cas où le niveau est vide, un pic satellite se

développe à haute énergie à environ Ω , l'énergie du phonon, il correspond à l'émission d'un phonon au sens où nous l'avons entendu dans le chapitre 2. Pour le cas occupé, le pic se développe à basse énergie à environ $-\Omega$. Ceci correspond au processus inverse, c'est une absorption.

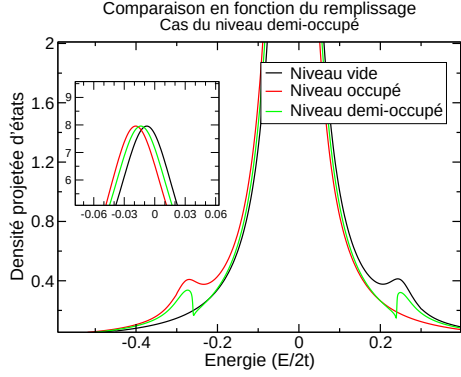


FIG. 3.3 – Densités projetées d'états sur le niveau vibrant pour les trois cas d'occupation. Le graphique inséré montre les différents déplacements polaroniques.

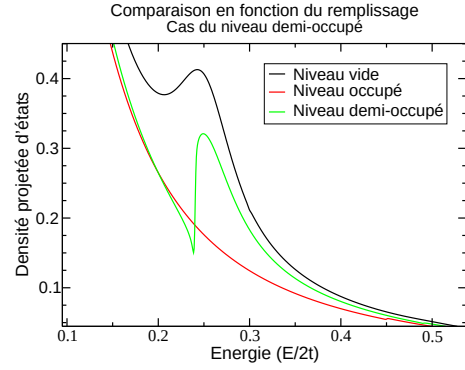


FIG. 3.4 – Densités projetées d'états sur le niveau vibrant pour les trois cas. Détail d'un pic satellite de la figure 3.3 : effet du niveau de Fermi pour le cas demi-occupé.

Il est aussi intéressant de considérer un cas intermédiaire, où adsorption et émission ont lieu en même temps. Pour ce faire, il faut se placer dans un cas où le niveau est à demi-occupé. Dès que le potentiel chimique est suffisamment proche de l'énergie du niveau vibrant, les deux processus, émission et absorption, ont lieu et nous pouvons voir, dans la figure 3.3, que la courbe verte qui correspond au cas $\mu = -0.01$ en unités de $2t$. Dans la figure 3.4, on peut observer en détail le pic satellite de haute énergie de la figure 3.3. Le profil asymétrique de la courbe verte est dû au niveau de Fermi. En effet, seulement la moitié du niveau résonant est disponible pour les processus d'émission, puisque pour des énergies ω telles que $\omega < \mu + \Omega$, les états finals sont occupés. De façon symétrique, pour ce qui est du pic à haute énergie, les énergies telles que $\omega > \mu - \Omega$ ne sont pas disponibles parce que les états initiaux sont vides.

Dans le graphique inséré de la figure 3.3, nous avons agrandi le maximum des courbes pour observer le déplacement polaronique qui dépend du remplissage du niveau vibrant. Plus le niveau se remplit, plus le déplacement est grand. Par un raisonnement perturbatif simple, P. Hylgaard[45] a réussi à montrer que si le niveau est vide le déplacement est de $-g\Omega$, s'il est à demi-occupé, il vaut $-2g\Omega$ et s'il est complètement occupé il s'élève à $-3g\Omega$. Dans

notre calcul, non seulement la tendance est respectée mais aussi la valeur absolue dans chaque cas de remplissage. Ces déplacements sont essentiellement dûs à la partie réelle de l'auto-énergie de Hartree (équation 3.133). En effet, nous avons calculé, en unités de $2t$, 0.0076 ($-g\Omega = 0.0064$) pour le cas vide, pour le cas demi-occupé 0.013 ($-2g\Omega = 0.0128$), puis pour le cas occupé 0.0188 ($-3g\Omega = 0.0192$).

3.5.2 Analyse comparée

Cette dernière partie est consacrée à une analyse comparée des résultats obtenus avec la technique de calcul présentée dans ce chapitre. Les points clés de cette méthode sont qu'elle est indépendante du temps, auto-cohérente et perturbative. Nous allons comparer ces résultats avec ceux tirés de la technique dépendante du temps présentée dans le chapitre 2 qui, elle, tient compte exactement de l'interaction avec la vibration.

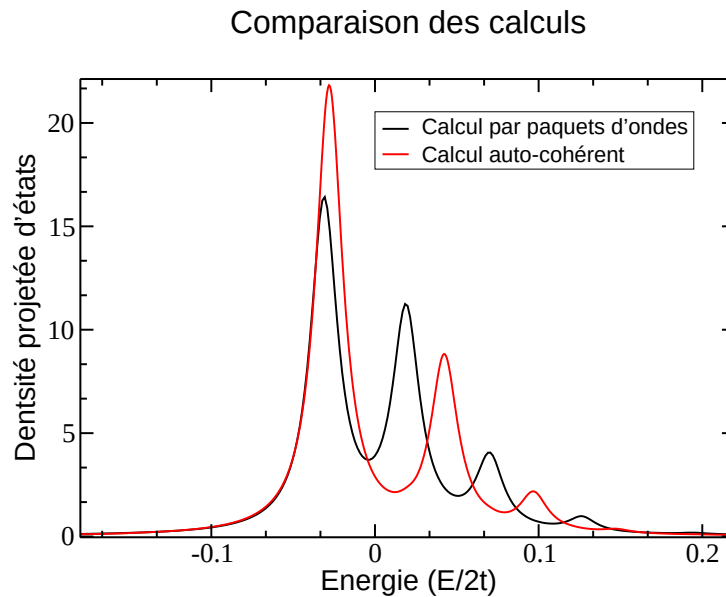


FIG. 3.5 – Le calcul dynamique par paquets d'ondes est comparé avec le calcul auto-cohérent. Pour cette valeur du couplage et de l'énergie de vibration ($M = 0.04$, $\Omega = 0.05$) g vaut 0.64, qui est une valeur élevée. Par ailleurs les autres paramètres sont les mêmes que ceux du calcul de la figure 2.10 du chapitre 2. Les pics du calcul auto-cohérent ainsi que le déplacement polaronique sont en désaccord avec le calcul par paquet d'ondes. Lorsque g est trop grand, le calcul SCBA, qui est perturbatif a donne de mauvais résultats.

Dans la figure 3.5, le calcul a été effectué avec les paramètres que nous avons utilisé pour le calcul de la transmission du chapitre 2 figure 2.10. Le paramètre g , qui donne «l'intensité» du couplage électron-phonon dans ce cas est de $g = 0.64$. C'est une valeur plus élevée que celle utilisée dans le calcul des résultats des figures 3.3 et 3.4, c'est pourquoi, tenant compte du fait que la méthode est perturbative, nous nous attendons à ce que les résultats soient moins précis que dans le cas à faible couplage électron phonon. L'effet d'un couplage important est clair puisque dans la figure 3.5, la courbe rouge développe plusieurs pics à haute énergie[59]. Nous nous sommes placés dans un cas où le niveau vibrant est vide, ceci pour comparer avec le calcul par paquet d'ondes qui est mono-électronique. L'énergie du niveau vibrant a été prise pour origine. Par comparaison avec la courbe noire, la transmission calculée par paquets d'ondes, nous observons essentiellement deux différences. La première est que le déplacement polaronique est différent pour les deux courbes, et comme nous le verrons dans la suite c'est la méthode indépendante du temps qui en donne la bonne valeur. La deuxième est que si la distance entre pics pour la courbe noire est toujours la même, Ω , pour la courbe tirée du calcul SCBA, il n'en va pas ainsi.

Les travaux de H. Ness[36] ont montré que le calcul auto-cohérent de Born revenait à calculer l'auto-énergie sans considérer les facteurs $\sqrt{n}$ qui viennent de la représentation des opérateurs bosoniques, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 au niveau des matrices 2.35 et 2.36. Dans la figure suivante, toujours pour le même jeu de paramètres, nous avons repris le calcul SCBA, le calcul par paquets d'ondes, puis un deuxième calcul dépendant du temps, délibérément faux, où nous avons représenté les opérateurs bosoniques en oubliant les facteurs $\sqrt{n}$. Ceci pour prouver numériquement avec la technique dépendante du temps, ce que H. Ness a prouvé analytiquement[36].

Dans la figure 3.6, sont représentées les densités projetées d'états des deux calculs de la figure 3.5, puis le calcul par paquets d'onde sans les facteurs $\sqrt{n}$. Comme le déplacement polaronique est mal décrit pour ce dernier cas les courbes rouge (SCBA) et verte (calcul dynamique sans facteurs) ne se superposent pas. En revanche, il est clair que la mauvaise séparation des pics, qui sont à plus de Ω les uns des autres, est bien reproduite par le calcul par paquets d'onde avec une mauvaise représentation des opérateurs pour les phonons. Ceci suggère que la séparation entre pics dans la densité d'états est d'autant plus fautive que la valeur de g est grande, ce qui est le propre d'un calcul perturbatif.

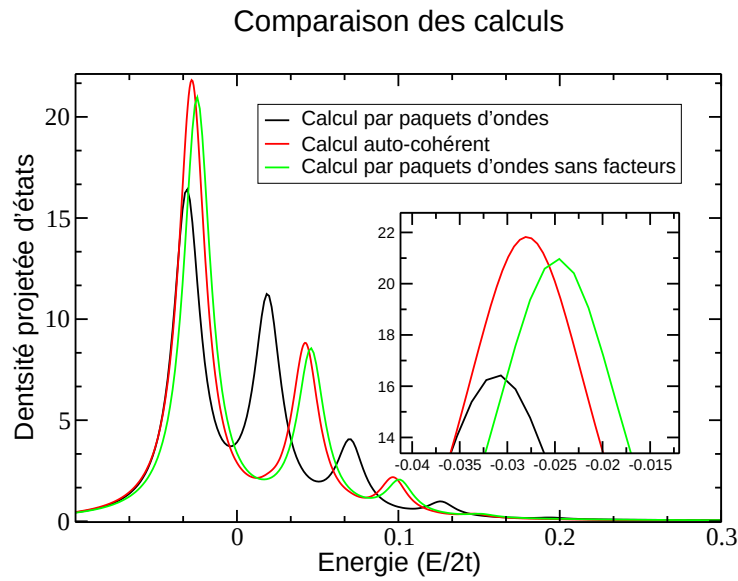


FIG. 3.6 – Comparaison entre un calcul auto-cohérent (vert), et deux calculs par paquets d'onde, en noir la propagation habituelle et en rouge une propagation où l'on a expressément modifié les termes de couplage. Les facteurs $\sqrt{n}$, n étant le quantum de vibration, ont été omis. Au déplacement polaronique près, la distance (fausse) entre pics est la même entre le calcul SCBA et le calcul sans facteurs. Elle est supérieure à Ω . Dans le graphe inséré, sont agrandis les maximums des trois courbes pour montrer les différents déplacements polaroniques.

Chapitre 4

Calculs de structure électronique et de courants : tétrathiafulvalène sur or

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons une étude menée en collaboration avec l'équipe expérimentale du professeur J. I. Pascual de l'université libre de Berlin, Allemagne. Nous nous sommes intéressés à une molécule de tétrathiafulvalène (TTF) chimisorbée sur une surface d'or[55].

Le tétrathiafulvalène est un organosulfure hétérocyclique non-aromatique de formule chimique $H_4C_6S_4$ et dont le groupe ponctuel de symétrie est D_{2h} . Il est bien connu dans la littérature [56] car considéré comme un très bon donneur de charge. A ce titre, ses propriétés électroniques peuvent être exploitées, elles sont déterminantes quant à la formation de structures moléculaires auto-organisées lorsqu'elles sont déposées sur des surfaces. Si l'on n'attend pas d'une molécule n'ayant pas de dipôle propre qu'elle interagisse électrostatiquement avec les autres, d'autres interactions peuvent avoir lieu dans le cas de molécules chimisorbées. Des interactions élastiques, dues à des déformations du réseau cristallin[60, 61], ou électroniques, dues aux électrons de l'état de surface[62, 63]. Des interactions électrostatiques ont aussi été rapportées dans le cas de molécules chargées déposées sur un substrat isolant[64, 65], ou pour des molécules ayant un dipôle intrinsèque important sur des surfaces métalliques[66, 67].

Nous rapportons dans un premier temps la méthodologie que nous avons adoptée pour décrire le système en question. Ensuite, nous rentrerons dans les détails de la théorie que nous avons utilisée, pour présenter les résultats du

calcul. Finalement, nous montrons comment nous avons pu simuler les images topographiques STM à l'aide de deux approches que nous confronterons.

4.2 Méthodologie

L'outil de choix pour la description de tels systèmes sont les codes de chimie quantique exploitant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density functional theory*). En effet, nous allons devoir considérer un système qui par sa taille rend extrêmement longs les calculs que nous aurions dû effectuer si nous avions choisi une autre méthode. Une fois effectuées les optimisations géométriques et électroniques de la molécule déposée, nous pouvons non seulement tirer une information géométrique sur la façon dont elle s'est adsorbée mais aussi un renseignement énergétique. Nous pouvons calculer une énergie de chimisorption qui correspond à l'énergie de liaison avec le substrat, ou autrement dit, à l'énergie qu'il faut fournir au système pour briser la liaison. Quant à sa structure électronique, nous pouvons calculer des densités d'états projetés sur les différentes orbitales moléculaires. Cet outil, nous permet de comprendre comment se fait le couplage entre molécule et substrat.

Une image simulée peut aussi être calculée pour comparaison avec l'image topographique mesurée. A l'aide d'outils de visualisation d'orbitales moléculaires (de Kohn-Sham), et de densité d'états projetées sur les orbitales moléculaires, nous pourrions interpréter l'image STM, en ce sens que l'on pourra identifier quelle orbitale contribue à la densité locale d'états et donc au courant, et de quelle manière est formée l'image STM. Ces techniques de calcul forment une boîte à outils visant à donner un ensemble cohérent d'informations qui ont pour but la compréhension qualitative et la description quantitative du phénomène de chimisorption

Comme nous le verrons plus tard dans la discussion, on a pu constater grâce à une étude statistique expérimentale qu'il pouvait exister une interaction à grande portée entre molécules [55]. Nous avons développé des techniques pour calculer le dipôle induit à la surface par le collage de la molécule à partir des données du calcul DFT.

Nous voulons insister sur le fait que cet ensemble d'outils calculatoires est une expertise du groupe de travail du professeur N. Lorente, et que seul le code DFT utilisé est un apport extérieur.

4.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans cette partie nous allons tout d'abord donner un aperçu de la théorie[68] qui nous permet de décrire le problème à n -corps que suppose l'étude d'une molécule adsorbée sur une surface. Le problème est clair : nous ne pouvons pas résoudre l'équation de Schrödinger directement, car cela est trop coûteux numériquement, c'est pourquoi nous devons trouver une méthode qui puisse, après un certain nombre d'approximations, atteindre le but de décrire le problème de façon satisfaisante, tout en étant numériquement efficace sur le plan du temps de calcul. En chimie quantique, une méthode ayant fait ses preuves en matière de bon rapport coût numérique - description satisfaisante est la théorie de la fonctionnelle de la densité introduite dans les années soixante par Hohenberg et Kohn [25].

4.3.1 Position du problème

En mécanique quantique, un système à n -corps est totalement décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}, t)$, fonction des positions (et des spins, dont on ne tient pas compte explicitement pour l'instant) de toutes les particules qui le composent. Ici, $\vec{r}$ et $\vec{R}$ représentent les positions des électrons et de noyaux respectivement. L'hamiltonien du système supposé connu, la fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \mathcal{H} \Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad (4.1)$$

L'hamiltonien est donné par les contributions énergétiques du système, elles sont de deux sortes, cinétiques et potentielles,

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{k=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\vec{R}_k}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{k_1 \neq k_2=1}^M \frac{Z_{k_1} Z_{k_2} e^2}{|\vec{R}_{k_1} - \vec{R}_{k_2}|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i_1 \neq i_2=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_{i_1} - \vec{r}_{i_2}|} - \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Z_k et M_k sont respectivement la charge et la masse d'un noyau k donné. e et m_e sont la charge et la masse de l'électron. Ici, les deux premiers termes correspondent à l'énergie cinétique des noyaux et des électrons. Les autres termes correspondent aux énergies potentielles dues aux interactions entre noyaux, entre électrons, puis entre noyaux et électrons successivement.

De façon plus synthétique, l'hamiltonien 4.2 se réécrit terme à terme,

$$\mathcal{H} = T_R + T_r + V_R + V_r + V_{R,r} \quad (4.3)$$

Nota Dans la suite nous utiliserons les unités atomiques $\hbar = e = m_e = 1$

4.3.2 Approximation adiabatique et de Born-Oppenheimer

Une première approximation, bien connue et bien adaptée à notre problème, tire parti de la différence de masse qui existe entre les noyaux atomiques et les électrons. Ceci implique que la vitesse des électrons est largement plus grande que celle des noyaux, les temps caractéristiques des mouvements des électrons sont bien plus brefs que ceux des noyaux, ils relèvent d'une échelle très différente.

Lorsque la dynamique des noyaux est susceptible d'induire des transitions électroniques ou, autrement dit, lorsque l'état électronique du système change avec le mouvement des ions, alors, cette approximation n'est plus valable. Examinons cette approximation de plus près.

On écrit la fonction n-corps $\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ comme une combinaison linéaire des $\{\psi_n(\vec{r}, \vec{R})\}$ qui sont des fonctions électroniques formant une base,

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \sum_n \chi_n(\vec{R}, t) \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (4.4)$$

où les $\chi_n(\vec{R}, t)$ sont des coefficients qui dépendent du temps. En injectant une telle fonction d'onde dans l'équation de Schrödinger et en projetant sur $\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$, on obtient une équation pour $\chi_n(\vec{R}, t)$,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_m = (T_R + V_R) \chi_m + \sum_n [\langle \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) | T_r + V_r + V_{R,r} | \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle + V_{m,n}] \chi_n \quad (4.5)$$

où

$$V_{m,n} = -\frac{1}{M_k} \langle \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_{R_k} | \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \cdot \nabla_{R_k} - \frac{1}{2M_k} \langle \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) | \nabla_{R_k}^2 | \psi_n(\vec{r}, \vec{R}) \rangle \quad (4.6)$$

Remarque Nous voyons bien que $V_{m,n}$ dépend des positions et des vitesses des noyaux.

Nous plaçons dans une représentation adiabatique, au niveau de la fonction d'onde cela revient à considérer les coordonnées des noyaux comme des paramètres, et non pas comme des variables du système, ce qui nous permet de séparer le problème électronique du problème nucléaire. En effet, si nous écrivons, $\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_m(\vec{r}; \vec{R})$, alors,

$$[T_r + V_r + V_{R,r}]\psi_n(\vec{r}; \vec{R}) = \epsilon_n(R)\psi_n(\vec{r}; \vec{R}) \quad (4.7)$$

ce qui implique que,

$$\sum_n [\langle \psi_m(\vec{r}; \vec{R}) | T_r + V_r + V_{R,r} | \psi_n(\vec{r}; \vec{R}) \rangle \chi_n(\vec{R}, t) = \epsilon_m(R) \chi_m(\vec{R}, t) \quad (4.8)$$

Finalement, l'équation du mouvement pour χ_m devient,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(\vec{R}, t) = [T_R + V_R + \epsilon_m(R)] \chi_m(\vec{R}, t) + \sum_n V_{m,n} \chi_n(\vec{R}, t) \quad (4.9)$$

où les $\epsilon_m(R)$ sont les valeurs propres d'une équation de Schrödinger électronique indépendante du temps. Ce sont eux qui définissent les surfaces de potentiel adiabatiques alors, que c'est le terme $V_{m,n}$ qui induit les éventuelles transitions entre différents $\chi_n(\vec{R}, t)$.

Pour simplifier le problème encore plus, nous introduisons maintenant l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à négliger purement et simplement le terme $V_{m,n}$. Ce qui s'interprète bien comme une adaptation immédiate des électrons au mouvement beaucoup lent des noyaux, de sorte que la dynamique nucléaire ne peut, dans ce cadre, induire des transitions électroniques. Si l'on suppose le problème électronique résolu, *i. e.*, si l'on connaît les $\epsilon_m(R)$, alors, l'équation nucléaire s'écrit sous la forme,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(\vec{R}, t) = [T_R + V_R + \epsilon_m(R)] \chi_m(\vec{R}, t) \quad (4.10)$$

4.3.3 Approximation Hartree-Fock

A présent, il convient d'introduire d'autres approximations au niveau de la fonction électronique d'onde n-corps. Comment construire une telle fonction d'onde ? Quelles sont les simplifications les plus immédiates qui s'offrent à nous ? La première, appelée approximation Hartree, consiste à écrire la fonction d'onde totale du système, comme un produit de fonctions à un seul corps,

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (4.11)$$

En utilisant cette écriture simple, nous obtenons un résultat remarquable en ce sens que l'équation de Schrödinger un corps se réduit à N équations mono-électroniques,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{R,r} + \sum_{j \neq i} \int d^3r' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.12)$$

où ϵ_i est la valeur propre de la fonction propre mono-électronique $\psi_i(\vec{r})$. Notons bien que le potentiel d'interaction entre électrons correspond à une approximation, dite de champs moyen, où un électron interagit avec la densité de charge moyenne produite par la présence de tous les autres électrons. Etant donné que cette densité s'écrit comme le carré du module des fonctions d'ondes mono-électroniques, le problème peut être résolu de façon itérative, en imposant une forme donnée à la fonction d'onde de départ. Cette procédure est appelée SCF (*Self-Consistent field*), ou champ auto-cohérent.

Il existe néanmoins un problème, nous n'avons pas pour l'instant considéré les électrons comme des fermions. Il faut imposer l'anti-symétrie de la fonction d'onde ainsi que les degré de liberté de spin. En effet, il faut que la fonction d'onde soit anti-symétrique par permutation de coordonnées, de sorte que,

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_i s_i, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_N s_N) = -\psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_j s_j, \vec{r}_i s_i, \dots, \vec{r}_N s_N) \quad (4.13)$$

Il est bien connu que si nous écrivons la fonction d'onde comme un déterminant de Slater, nous l'anti-symétrisons par construction,

$$\psi(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_i s_i, \vec{r}_j s_j, \dots, \vec{r}_N s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (4.14)$$

L'utilisation dans l'équation de Schrödinger électronique donne lieu à un ensemble d'équations intégral-différentielles non-linéaires appelées équations de Hartree-Fock,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{R,r} + \sum_{j \neq i} \int d^3r' \frac{|\psi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|}\right] \psi_i(\vec{r}) + \sum_j \int d^3r' V_j(\vec{r}, \vec{r}') \psi_j(\vec{r}') \delta_{s_i, s_j} = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (4.15)$$

avec,

$$V_j(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4.16)$$

Ce dernier terme, appelé terme d'échange, correspond à un énergie supplémentaire que l'on se doit de considérer pour respecter le principe de Pauli, c'est pourquoi elle n'intervient que lorsque une interaction entre électrons ayant le même spin est considérée, ce qui justifie le symbole de Kroenecker δ_{s_i, s_j} dans 4.15

4.3.4 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie aujourd'hui largement utilisée car capable de décrire des systèmes atomiques de plusieurs sortes comme par exemple des solides aussi bien que des molécules. De plus, sa formulation se prête bien aux calculs numériques. Il est remarquable de noter qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des connaissances empiriques au sujet d'un système physique particulier pour effectuer un calcul utilisant la DFT. C'est là l'un des atouts majeurs de la théorie qui, depuis la formulation de ses théorèmes fondateurs a évolué pour devenir une théorie englobant énormément de domaines d'études de la matière.

Les principes fondamentaux de la DFT furent établis par P. Hohenberg et W. Kohn dans un article publié en 1964 traitant le problème du gaz d'électrons inhomogène[25].

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que le potentiel extérieur, qui détermine l'hamiltonien, est une fonctionnelle de la densité électronique. Par potentiel extérieur on fait référence au potentiel subi par les électrons, qui peut être, entre autres, le potentiel des noyaux. La donnée du nombre d'électrons, de la charge et la masse des noyaux fixe en effet le problème complètement. Et de la même façon, la densité électronique de l'état fondamental du système d'électrons interagissant dans un potentiel extérieur v_{ext} détermine ce potentiel de manière unique à une constante près. Autrement dit, il existe une relation bi-univoque entre potentiel extérieur et densité électronique de l'état fondamental du système.

Une preuve de ce théorème est avancée dans l'article de 1964, elle consiste en un raisonnement par l'absurde, considérant qu'il existe un autre potentiel extérieur donnant lieu à la même densité, le principe Raleigh-Ritz¹ appliqué

¹Etant donné deux hamiltoniens H_1 et H_2 correspondant aux états fondamentaux Ψ_1 et Ψ_2 , le principe de Raleigh-Ritz stipule que nécessairement, $E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle$

au problème débouche sur une absurdité, preuve qu'il n'existe qu'un seul v_{ext} correspondant à la densité exacte de l'état fondamental.

Le deuxième théorème constitue un principe variationnel. Si pour des systèmes de petite taille, il est envisageable d'utiliser des méthodes à fonction d'onde, pour les grands systèmes, la solution de Hohenberg et Kohn est une méthode de recherche de l'énergie minimale. Celle-ci est atteinte lorsque l'on trouve la densité de l'état fondamental. Il faut donc écrire l'énergie totale du système comme une fonctionnelle de la densité,

$$E[n] = \int v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n] \quad (4.17)$$

où le premier terme décrit l'interaction des électrons avec le potentiel extérieur, et où F est un terme où sont inclus tous les termes ne dépendant pas de v_{ext} , comme l'énergie due à l'échange, ou à la répulsion coulombienne. Par une minimisation, la densité de l'état fondamental peut être trouvée,

$$E_0[n(\vec{r})] = \min_n E[n(\vec{r})] \quad (4.18)$$

Ici, la minimisation est effectuée sur toutes les densités qui sont v-représentables, c'est-à-dire des densités associées à une fonction d'onde anti-symétrique accessible à partir d'un potentiel extérieur donné. Elle doit aussi intégrer au nombre de particules. Malheureusement, on ne sait pas déterminer si une densité est v-représentable. Donc la formulation donnée par Hohenberg et Kohn est bancal. Ce problème a été résolu par Levy [69] et Lieb [70], qui ont proposé une méthode de recherche qui consiste à minimiser sur des fonctions d'ondes anti-symétriques qui donnent bien lieu à des densités électroniques $\tilde{n}(\vec{r})$ v-représentables. Ensuite, il faut minimiser sur ces densités,

$$E_0[n(\vec{r})] = \min_{\psi \rightarrow \tilde{n}} \min_{\tilde{n}} E[n(\vec{r})] \quad (4.19)$$

Autant les théorèmes de Hohenberg-Kohn prouvent l'existence d'une fonctionnelle F , autant ils ne donnent aucune indication sur sa construction. C'est pourquoi, dans un article de 1965, W. Kohn et L. J. Sham [71]), introduisent une forme explicite pour F appelée représentation de Kohn-Sham,

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (4.20)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique des électrons indépendants, le deuxième est l'énergie de répulsion coulombienne, ou terme de Hartree, et le troisième est l'énergie d'échange et corrélation. E_{XC} représente la différence entre la vraie énergie cinétique du système et celle d'un gaz d'électrons

indépendants, mais aussi la contribution non-classique de l'interaction électron-électron dans laquelle on compte l'énergie d'échange.

Minimiser la quantité exprimée en 4.17 sur des densités v -représentables en considérant le nombre N d'électrons constant comme contrainte de minimisation dans la méthode des multiplicateurs de Lagrange, revient à écrire N équations de Schrödinger avec un potentiel effectif, appelées équations de Kohn-Sham, pour des fonctions d'ondes mono-électroniques.

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (4.21)$$

où

$$V_{KS} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + v_{XC}(\vec{r}) \quad (4.22)$$

Ici, V_{KS} est appelé potentiel de Kohn-Sham, de la même façon que ϵ_i et ψ_i sont les énergies et fonctions d'onde de Kohn-Sham. Il convient de dire qu'aucune de ses trois grandeurs ne sauraient recevoir une interprétation physique stricte. Elles sont, pour ainsi dire, effectives, puisque par exemple ϵ_i est un multiplicateur de Lagrange au sens strict, et même s'il présente des ressemblances avec l'énergie de l'électron i , il ne peut y être associé directement sans prendre les précautions qui s'imposent.

Il est fondamental de signaler que tout comme les équations de Hartree, le problème ainsi formulé admet une résolution auto-cohérente. En effet, en se donnant une densité de départ on peut calculer V_{KS} , et ainsi résoudre les équations de Kohn-Sham pour en tirer les ψ_i . Finalement, en ayant calculé la densité qui y est associée, on peut la comparer avec celle de départ. Si ce sont les mêmes, à un seuil de tolérance près, le problème est résolu, dans le cas contraire, on réinjecte la nouvelle densité dans 4.22, et on réitère la procédure.

4.3.5 Énergie d'échange et corrélation

Nous avons vu dans la section précédente que le potentiel d'échange et corrélation est un des points fondamentaux de la théorie et est aussi un des aspects les plus délicats à traiter. La façon la plus immédiate d'obtenir une énergie d'échange et de corrélation est de considérer que la densité d'énergie ε_{XC} par électron dans le système est égale à la même quantité pour un gaz d'électrons homogène évaluée localement. Cette approximation est appelée LDA pour *Local Density Approximation*

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{unif}(n(\vec{r}))d\vec{r} \quad (4.23)$$

Du fait que le potentiel en LDA est dérivé d'une telle approximation, les effets dûs à la non-homogénéité du gaz d'électrons ne sont pas bien pris en compte, de telle sorte que l'approximation LDA ne devrait être utilisée que pour des systèmes où la densité ne fluctue pas très rapidement. De façon surprenante LDA donne d'assez bons résultats pour certains systèmes, comme les solides par exemple, alors que l'on aurait pu espérer des résultats moyens d'une approximation finalement du premier ordre.

Une façon naturelle de gagner en pouvoir descriptif est d'aller à l'ordre supérieur, en introduisant un terme supplémentaire comportant le gradient de la densité. De cette manière, on arrive à rendre compte de petites variations de la densité autour du point considéré. On dit que ces approximations sont semi-locales, et on les connaît sous le nom de GGA, pour *Generalised Gradient Approximation*. Elles donnent en général une meilleure description des surfaces solides, qui est le cas qui nous intéresse.

4.3.6 Méthode numérique

Pour notre travail de simulation, nous avons utilisé un programme basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisant une base d'ondes planes pour le développement de la fonction d'onde. VASP ; *Vienna Ab-initio Simulation Package*, est développé à l'université de Vienne par le professeur G. Kresse[72].

VASP permet de considérer une cellule contenant la structure à calculer qui se répète périodiquement. Nous obtenons ainsi une sorte de périodicité virtuelle qui nous permet d'appliquer le théorème de Bloch, selon lequel, la fonction d'onde peut s'écrire comme le produit d'une onde plane par une fonction ayant la périodicité du potentiel,

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = u_n(\vec{r})e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4.24)$$

où n est l'indice de bande et $\vec{k}$ est le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin. La fonction $u_n(\vec{r})$ étant périodique, nous pouvons appliquer le théorème de la série de Fourier, et décomposer la fonction u_n en une somme d'ondes planes. Dans la pratique cette somme est discrète et elle est tronquée à une valeur suffisamment grande, au sujet de laquelle nous ferons quelques remarques,

$$u_n(\vec{r}) \simeq \sum_{p=0}^P C_{n,p} e^{i\vec{G}_p \cdot \vec{r}} \quad (4.25)$$

où les $\vec{G}_p$ sont les vecteurs d'ondes du réseau réciproque discrétisés, et où nous avons tronqué la somme à P ondes planes. Dans la pratique il faut

toujours vérifier la convergence du calcul en fonction du nombre d'ondes planes. On peut par exemple, surveiller l'évolution des énergies des orbitales mono-électroniques de Kohn-Sham, lorsque l'on rajoute des ondes planes. A partir d'une certaine valeur de P , leur valeur n'évolue plus, et il est inutile de continuer d'en rajouter puisque cela alourdit le calcul. Pour pouvoir donner une dimension physique à ce nombre P , on préfère parler d'une énergie qui y est associée appelée de *cutoff*, et qui s'écrit par analogie avec l'énergie cinétique comme,

$$\epsilon_{\text{cutoff}} = \frac{|G_P|^2}{2} \quad (4.26)$$

4.3.7 Pseudo-potentiels

Même en considérant toutes les approximations des sections précédentes, il apparaît que le nombre d'ondes planes nécessaires à un calcul qui prenne en compte tous les électrons est très élevé. Pour contourner ce problème, les programmes usuels de chimie quantique, dont VASP, utilisent des pseudo-potentiels. Ils sont construits dans l'optique de reproduire les propriétés physico-chimiques des électrons de valence, de sorte que l'on puisse ne pas intégrer dans le calcul les électrons de coeur. Pour la chimie, se sont dans la plupart de cas les électrons de valence qui interviennent. Mais dès que ceux-ci sont affectés par les électrons de coeur, alors ils ne peuvent être bien décrits qui si le potentiel qu'ils subissent tient compte de l'effet des électrons de coeur.

En pratique, les pseudo-potentiels sont tels que les «pseudo-fonctions» d'onde ont les bonnes propriétés au-delà d'un certain rayon de coupure. Pour des valeurs moindres, le pseudo-potential est tel que la fonction d'onde a une forme lisse plutôt qu'une forme plus difficile à calculer.

4.4 Résultats

Le calcul a été réalisé avec le code VASP[72] avec une fonctionnelle d'échange et corrélation corrigée du gradient PW91 (Perdew-Wang 1991). Nous avons considéré une cellule répétée périodiquement qui était suffisamment étendue (6×4) pour que les densités de charge de molécules voisines ne se superposent pas. Ceci étant, nous ne pouvons pas arbitrairement augmenter le nombre d'atomes par cellule puisque nous ne devons pas dépasser certaines limites en temps et capacité de calcul. De la même façon, pour simuler la surface nous ne pouvons pas nous contenter que d'une seule couche

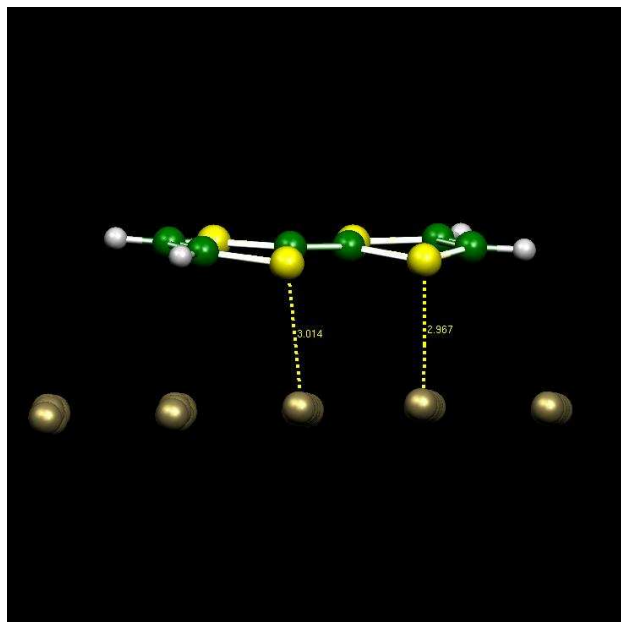


FIG. 4.1 – *Vue latérale de la configuration géométrique de la molécule de tétrathiafulvalène chimisorbée. Les distances sont exprimées en Ångström.*

d'atomes. En effet, il faut en avoir plusieurs pour arriver à simuler les propriétés volumiques d'un solide. Nous en avons inclus quatre. La relaxation de la molécule a été effectuée indépendamment dans un autre calcul, ceci pour gagner en efficacité puisque nous espérons que la molécule se déformera peu lorsque elle interagira avec la surface. C'est pourquoi, nous l'intégrons dans le calcul avec sa géométrie à l'équilibre.

Nous avons trouvé que ce sont les atomes de soufre qui se lient à la surface. Seulement deux atomes de soufre appartenant aux deux cycles chacun et étant placés du même côté de la molécule contribuent à cette liaison. Ils sont placés pratiquement au-dessus de deux atomes d'or alors que les deux autres atomes de soufre sont plutôt en position intersticielle. Les atomes de soufre participant à la liaison étant particulièrement attirés par la surface, le plan de la molécule n'est pas parallèle à la surface comme on peut le voir dans la figure 4.1. Les implications de cette configuration géométrique au niveau de l'image STM seront discutées dans la suite.

La surface d'or Au(111) présente une reconstruction particulière, appelée *herring bone* en référence à la forme adoptée par des rangées d'atomes d'or faisant penser à un squelette de poisson doté d'arrêtes (figure 4.2). Elle a été vue par microscopie à effet tunnel pour la première fois par Ch. Wöll *et al.*

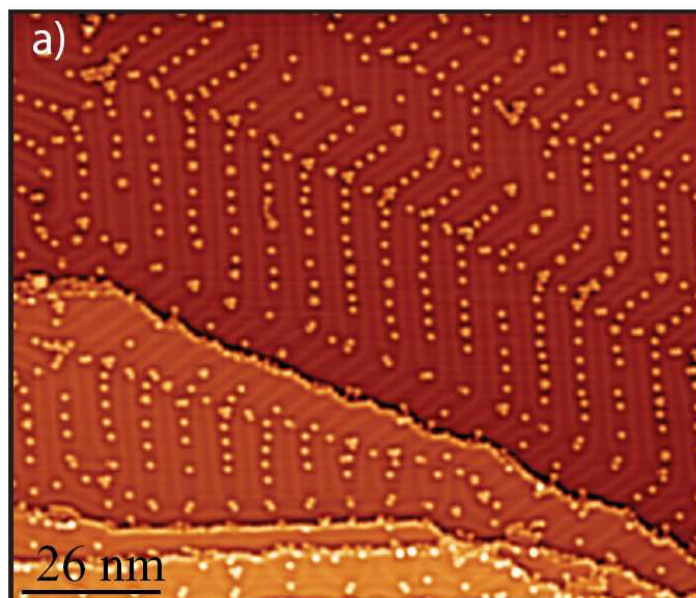


FIG. 4.2 – Image topographique STM de la surface d'or(111) avec une faible densité de molécules. Trois couches atomiques sont visibles dans un dégradé d'orange. Quelques molécules seulement sont chimisorbées, ce sont les points brillants. Les rangées en forme de chevrons sont typiques de la reconstruction «herring bone» de la surface (111).

qui en a décrit la structure[57]. Ceci est dû à un effet élastique, un atome supplémentaire venant se loger dans un rangée atomique de surface, ce qui a pour effet de déformer les rangée autant sur le plan de la surface qu'au niveau de son relief. Un des effets produits par cette reconstruction est que l'empilement vertical des couches atomiques est modifié. En référence à leur position respectives, il y a des régions où l'empilement selon la hauteur est du type $A - B - C$ et d'autres où il est plutôt $A - B - A$ car l'atome de surface ne se trouve plus en position C , puisqu'il a subi les contraintes dues à la reconstruction de la surface et il s'est déplacé pour se trouver au dessus de l'atome de la troisième couche. On parle pour l'empilement $A - B - C$ d'une surface de type HCP , hexagonale compacte, et pour $A - B - A$, on parle de surface FCC , cubique à face centrées.

Lorsque les molécules se déposent sur la surface nous constatons qu'elles se déposent sur les régions FCC , formant ainsi des rangées qui suivent la reconstruction de la surface d'or. Une étude expérimentale a été menée où on a augmenté la densité de molécules sur la surface. La figure 4.3 montre

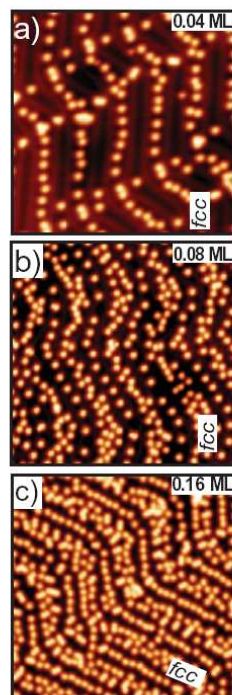


FIG. 4.3 – *Images topographiques STM : étude en fonction du taux de déposition. En (a), 0.04 mono-couches de TTF sur la surface, seule la zone FCC est remplie. En (c), le recouvrement est très supérieur, 0.16 mono-couches, une rangée s'est formée dans la zone HCP, alors que la zone FCC est très encombrée car elle a continué de se remplir. (b) est un cas intermédiaire.*

bien qu'à faible densité seules les parties *FCC* de la surface se couvrent de molécules tout comme les angles des chevrons qui sont eux aussi occupés, souvent par des dimères ou des trimères. A plus forte densité, une double rangée se forme dans la zone *FCC* et la zone *HCP* commence à se remplir. A forte densité, une rangée de molécules s'est clairement formée dans la zone *HCP*. Ceci suggère que la structure électronique des deux types de surface est différente, et que dans le cas qui nous concerne «l'affinité électronique» de la surface *FCC* est plus grande que celle de *HCP*.

Des études statistiques ont été effectuées sur ces rangées de molécules. La figure 4.4 présente des résultats obtenus en comptant le nombre de paires de molécules séparées par une distance donnée. L'étude a été effectuée sur

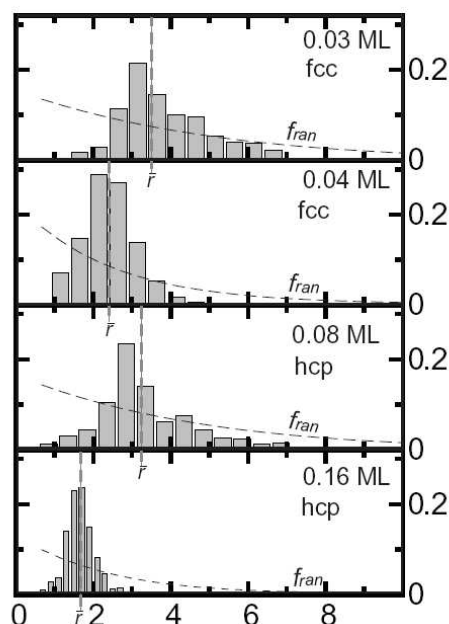


FIG. 4.4 – *Distribution de paires en fonction de leur distance. Ces graphiques répondent à la question : quelle est la probabilité de trouver une paire de molécules séparées par une distance donnée ?* f_{ran} est la distribution aléatoire qu'auraient du avoir les molécules sans interaction mutuelle.

un population de plus de 500 paires à différentes densités et pour différents types de surface, *FCC* ou *HCP*. Le résultat a été qualitativement toujours le même, nous trouvons que la probabilité de trouver une paire de molécule à une distance faible est petite, puis elle augmente pour les distances moyennes, où elle atteint un maximum. Ensuite, nous observons une lente décroissance jusqu'à zéro. Evidemment, la probabilité de trouver une paire de molécules à de grandes distances diminue avec celle-ci. Lorsque nous considérons deux molécules arbitrairement éloignées, il devient, en effet, d'autant plus difficile de ne pas trouver une molécule au milieu des deux que la distance les séparant est grande.

Ce raisonnement suggère que, si nous considérons les molécules comme des objets n'interagissant pas entre eux, une analyse combinatoire simple au sens des probabilités pourrait suffire pour décrire leur distribution statistique. On

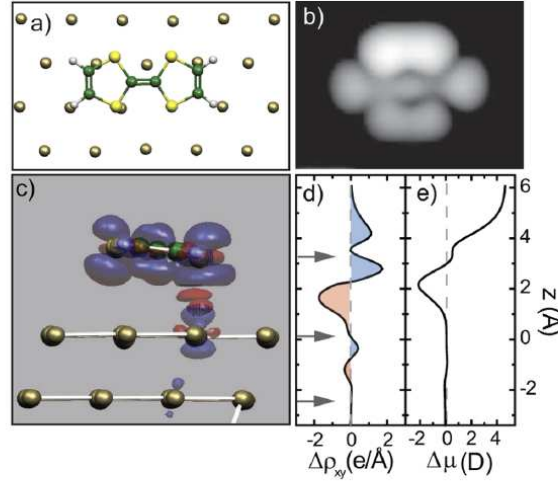


FIG. 4.5 – *Résumé synthétique des résultats du calcul. (a) vue du dessus de la configuration géométrique de la molécule chimisorbée. (b) Image STM simulée avec la théorie de Tersoff-Hamman. (c) Représentation spatiale de la densité de charge induite par l'interaction molécule surface. (d) Intégration sur le plan parallèle à la surface de la densité induite de charge induite. (e) Dipôle induit.*

montre que dans le cas unidimensionnel, pour des molécules sans interaction, la probabilité de trouver un couple de molécules à une distance r est,

$$f_{ran}(r) = \frac{n!(N-r)!(N-n)!}{N!(N-r-n+1)!} \quad (4.27)$$

où n est le nombre de molécules que l'on distribue aléatoirement dans un grille unidimensionnelle contenant N sites d'adsorption. r s'exprime en unités des sites de la grille. Cette fonction est superposée au histogrammes de la figure 4.4 et présente une allure monotone décroissante. Le fait que les histogrammes ne suivent pas cette tendance indique qu'une des hypothèses que nous avons prises pour le calcul d'algèbre combinatoire ne s'applique pas au

système TTF/Au. Nous proposons d'expliquer l'allure des histogrammes par une répulsion entre molécules.

Les calculs DFT dont les résultats sont présentés dans la figure 4.5 ont montré que la liaison entre les atomes de soufre et les atomes d'or sous-jacents conduit à un excès de charge dans une zone comprise entre la molécule et la surface (figure 4.5c et 4.5d). Etant donné que la molécule cède des électrons à la surface, elle a tendance à se charger positivement. Le nuage de charge négatif séparé du nuage positif moléculaire génère un dipôle d'environ 5 Debye (figure 4.5e). Nous avons calculé la densité de charge induite en fonction de la hauteur en intégrant sur le plan de la surface la densité de charge induite par le collage de la molécule,

$$\Delta\rho_{xy}(z) = \int \int [\rho_{\text{mol}}(x, y, z) + \rho_{\text{surf}}(x, y, z) - \rho_{\text{mol/surf}}(x, y, z)] dx dy \quad (4.28)$$

Ces résultats sont en accord avec les densités projetées d'états qui ont été calculées. L'information extraite d'une telle quantité est d'une nature telle qu'elle renseigne sur comment la molécule se couple aux états du substrat. Plus précisément, on peut savoir quelle orbitale est mise en jeu dans le processus de chimisorption, si les états sur lesquels on projette sont les états moléculaires. De plus, on peut savoir quelle orbitale est celle qui est responsable de la forme de l'image STM mesurée. La densité d'états s'écrit comme dans 2.11,

$$PDOS_{\nu}(\omega) = \sum_{\alpha} |\langle \nu | \psi_{\alpha} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_{\alpha}) \quad (4.29)$$

où nous avons noté $|\nu\rangle$ l'état moléculaire sur lequel on projette, $|\psi_{\alpha}\rangle$ la fonction d'onde du système entier où α est un nombre quantique qui désigne les états propres du système. On voit bien dans cette formule qu'il s'agit de compter les états propres, en plaçant un pic à l'énergie où ils se trouvent, ce qui est le rôle du delta de Dirac. Ensuite, ce pic est pondéré par un terme qui tient compte du poids de l'état $|\nu\rangle$ dans la fonction d'onde du système entier $|\psi_{\alpha}\rangle$.

Voici maintenant, tenant compte de ce qui a été dit dans le paragraphe précédent, l'interprétation que reçoivent les densités projetées d'états. Plus un pic est fin, plus la molécule est découplée du substrat. Inversement, plus un pic est large, plus il y a couplage. Comme les images STM sont mesurées à des tensions qui correspondent à des énergies se trouvant autour du niveau de Fermi, nous nous intéresserons plus particulièrement, aux orbitales dont les pics dans la densité d'états seront sur cet intervalle d'énergie. Dans notre cas, vu la figure 4.6, c'est l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO,

Highest Occupied Molecular Orbital) qui est la plus large. De plus, confirmant le caractère donneur de la molécule, une partie de la courbe se trouve aux énergies positives ce qui indique que l'orbitale HOMO a tendance à se vider. Ceci suggère que c'est l'orbitale HOMO qui est responsable de la topologie de l'image STM de la molécule.

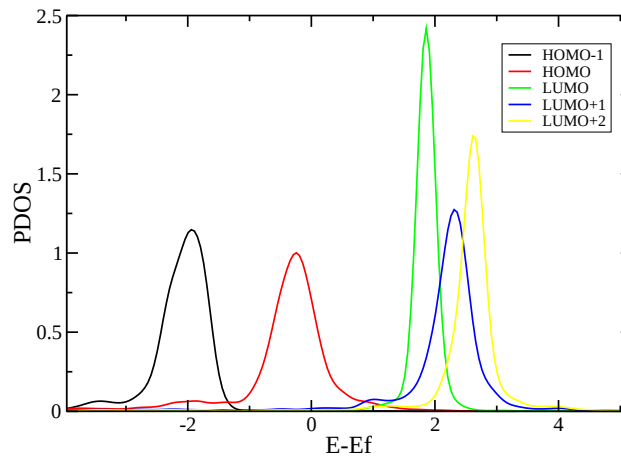


FIG. 4.6 – *Densité projetée sur les états moléculaires du tétrathiafulvalène. L'énergie de Fermi a été prise comme origine. L'orbitale HOMO a tendance à se vider, la molécule a bien un caractère donneur. C'est aussi l'orbitale qui interagit le plus avec le substrat vu sa largeur par rapport aux autres. Comme elle se trouve autour du niveau de Fermi, nous serions enclins à penser qu'elle est responsable de la forme de l'image STM.*

4.5 Simulation d'images topographiques STM

La capacité du microscope à effet tunnel à explorer des surfaces avec une résolution atomique n'est plus à démontrer[73, 74]. Les données qu'il fournit sont telles que nous pouvons comprendre des phénomènes ayant lieu sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices à l'échelle de l'atome. C'est pourquoi des phénomènes comme celui de chimisorption sont aussi bien connus. Ceci étant, l'interprétation des relevés topographiques du STM en courant constant est loin d'être évidente, alors que la bonne compréhension de la structure électronique des surfaces a une importance cruciale tant du point de vue de la physique fondamentale que de celui de ses applications. En

effet, les images mesurées sont le résultat d'effets provenant des propriétés structurales et géométriques de l'échantillon.

En général, les simulations d'images STM sont effectuées avec l'approximation de Tersoff-Hamman[75],

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 \delta(E_F - \epsilon_{\nu}) \quad (4.30)$$

selon laquelle le courant est proportionnel à la densité locale d'états (LDOS, *Local Density Of States*). La densité locale d'états est le nombre d'états autour de l'énergie de Fermi pondérés par la densité électronique. Ici, la structure électronique de la pointe est pour ainsi dire ponctuelle de sorte qu'elle n'intervient pas dans la génération de l'image STM. Celle-ci ne contient donc que l'information donnée par la surface localement et autour de l'énergie de Fermi.

Cette approche est finalement simple et assez intuitive mais elle a un certain nombre de défauts. Par exemple, il est bien connu que la distance pointe-substrat n'est pas en accord avec les distances expérimentales[76, 77]. Cependant, lorsque localement la densité d'états est suffisamment grande, ce qui est le cas pour des molécules chimisorbées, les images sont en excellent accord avec les mesures.

Nous avons développé une méthode sur la base du code VASP, qui tient en compte explicitement la forme de la pointe, en utilisant l'hamiltonien de Bardeen[79]. Etant donné que la cellule contenant la maille élémentaire du calcul se répète périodiquement selon toutes les directions, si l'on construit une pointe au fond de la cellule, celle-là se retrouve en face de la surface de la cellule adjacente, exactement comme dans une jonction tunnel. Ce qui explique le succès de cette méthode[78] est qu'elle tire parti des résultats de calculs précis de chimie quantique pour simuler de façon réaliste les images STM expérimentales.

4.5.1 Le courant

L'utilisation d'une méthode perturbative pour le calcul du courant est justifié puisque la transmission d'une jonction tunnel est faible. La méthode utilisée est fondée sur l'hamiltonien de transfert de Bardeen[79, 80]. Nous divisons l'espace en deux sous-systèmes, deux électrodes, la pointe (P) et le substrat (S), avec cette notation écrivons l'équation de Schrödinger stationnaire pour chaque sous-système,

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{S(P)}\right) \psi_{\mu, S(P)} = \epsilon_{\mu, S(P)} \psi_{\mu, S(P)} \quad (4.31)$$

L'hamiltonien total doit prendre en compte la perturbation mutuelle des deux électrodes ΔV . On a,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_P + V_S + \Delta V \quad (4.32)$$

On montre que le taux de transmission d'un état de la pointe vers un état du substrat s'écrit sous une forme semblable à une règle d'or de Fermi (le lecteur est convié à consulter l'annexe B.1 au sujet de cette dérivation),

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} |\langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, P \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_0) \quad (4.33)$$

où $|0, P\rangle$ est l'état initial dans le sous-système de la pointe avec énergie propre ϵ_0 . On admettra que c'est dans ce sous-système qu'est préparé le paquet d'ondes initial. De façon symétrique, $\langle \alpha, S |$ est l'état final ayant pour énergie propre ϵ_{α} dans le sous-espace du substrat.

Enumérons à présent les approximations que nous allons utiliser pour évaluer l'élément de matrice contenu dans l'expression 4.33. Elles sont au nombre de trois :

1. La superposition spatiale entre les états de la pointe et ceux du substrat est négligeable.
2. Le potentiel de la pointe ne peut pas induire des transitions dans les états du substrat, et vice versa.
3. Les interactions mutuelles dans les éléments de matrice ΔV sont toutes négligeables.

En considérant ces approximations, nous pouvons déduire la forme prise par l'élément de matrice présent dans 4.33,

$$\begin{aligned} \langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, P \rangle &= \int_{\text{substrat}} -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot [\psi_{\alpha, S} \vec{\nabla} \psi_{0, P}^* - \psi_{0, P} \vec{\nabla} \psi_{\alpha, S}^*] d^3r \\ &= \hbar i \int_S \vec{J}_{\alpha, 0} \cdot d\vec{S} \end{aligned} \quad (4.34)$$

où nous avons appliqué le théorème de Green-Ostroedrasky selon lequel une intégrale sur le volume peut être réécrite comme une intégrale sur toute surface renfermant le volume du substrat. La façon dont les approximations sont utilisées pour arriver à l'équation 4.34 est détaillée dans l'annexe B.2.

En utilisant 4.33, nous pouvons écrire le courant pour des électrons allant du substrat vers la pointe dans l'approximation de Bardeen,

$$I1 = \frac{-e}{\tau} = -\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu} f_P(\epsilon_\mu)(1 - f_S(\epsilon_\nu)) \left| \hbar \int_S \vec{J}_{\nu, \mu} \cdot d\vec{S} \right|^2 \delta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) \quad (4.35)$$

où $f_{P(S)}$ sont les distributions de Fermi de la pointe et du substrat. Le principe de Pauli est bien pris en compte puisque le terme $f_P(\epsilon_\mu)(1 - f_S(\epsilon_\nu))$ oblige les électrons de conduction d'aller des états occupés vers des états vides. ν et μ sont les états de la surface et la la pointe respectivement.

Pour des raisons de symétrie, il est aussi possible qu'un courant s'établisse en sens inverse,

$$I2 = -\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu} f_S(\epsilon_\nu)(1 - f_P(\epsilon_\mu)) \left| \hbar \int_S \vec{J}_{\nu, \mu} \cdot d\vec{S} \right|^2 \delta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) \quad (4.36)$$

Le courant total s'écrit finalement comme la somme de $I1$ et $I2$,

$$I = -\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu} (f_P(\epsilon_\mu) - f_S(\epsilon_\nu)) \left| \hbar \int_S \vec{J}_{\nu, \mu} \cdot d\vec{S} \right|^2 \delta(\epsilon_\mu - \epsilon_\nu) \quad (4.37)$$

4.5.2 Fonctions d'onde dans le vide

D'après l'équation 4.37 :

$$I = -\frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\nu, \mu, \vec{k}} [f_P(\epsilon_\mu(\vec{k})) - f_S(\epsilon_\nu(\vec{k}))] \left| \hbar \int_S \vec{J}_{\nu, \mu} \cdot d\vec{S} \right|^2 \delta(\epsilon_\mu(\vec{k}) - \epsilon_\nu(\vec{k}) + eV) \quad (4.38)$$

où nous effectuons la somme sur les états de la pointe et du substrat, μ et ν , puis sur $\vec{k}$. En toute généralité, il aurait fallu considérer des vecteurs d'ondes différents suivant si nous nous plaçons dans le sous-espace de la pointe ou du substrat. Etant donné que nous avons effectué le calcul VASP dans une unique cellule les vecteurs d'onde, ou plutôt les points-k (vecteurs d'onde discrétisés) sont les mêmes dans tout le problème. Nous avons, pour la conservation de l'énergie, inclus la tension V dans le delta de Dirac dans 4.37. De façon arbitraire, nous considérons que la pointe est reliée à la masse, ce qui implique qu'à des tensions positives, on injecte des électrons dans les états vides de la surface.

Dans 4.37, le terme à calculer est l'intégrale du courant. Pour ce faire, nous devons nous donner la forme des fonctions d'onde qui y interviennent puisque d'après 4.34,

$$\int_S \vec{J}_{\nu,\mu} \cdot d\vec{S} = \int_{x,y} (\psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^* - \psi_\mu \vec{\nabla} \psi_\nu^*) dx dy \quad (4.39)$$

Numériquement, VASP utilise une base d'ondes planes pour le développement de la fonction d'onde. Comme nous l'avons vu dans les équations 4.24 et 4.25, chaque fonction d'onde définie par son indice de bande n et son vecteur d'onde $\vec{k}$ peut être écrite sous la forme,

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{vol}}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (4.40)$$

où $\vec{G}$ sont les vecteurs du réseau réciproque, et vol le volume de la cellule où le calcul est effectué.

Notre approche[81] consiste maintenant en une extrapolation de chaque composante de Fourier dans 4.40 avec son expression asymptotique dans le vide. Bien sûr, pour que cette approximation soit applicable, le calcul VASP doit être effectué avec un zone de vide suffisamment importante pour les fonctions puissent effectivement atteindre la zone de vide sans être perturbées. Une fois que nous avons pris une telle précaution, nous pouvons écrire pour la fonction d'onde de la surface,

$$\psi_\nu(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{vol}}} \sum_{\vec{G}} A_{\nu,\vec{G}}(z_S) e^{-\sqrt{2\phi_S+(\vec{k}+\vec{G})^2}(z-z_S)} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} \quad (4.41)$$

et pour la fonction d'onde de la pointe,

$$\psi_\mu(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\text{vol}}} \sum_{\vec{G}} B_{\mu,\vec{G}}(z_P) e^{-\sqrt{2\phi_P+(\vec{k}+\vec{G})^2}(z_P-z)} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot(\vec{r}-\vec{R}_P)} \quad (4.42)$$

où ϕ_S et ϕ_P sont les fonctions de travail de la surface et de la pointe, et où z_S et z_P sont les distance à la surface et à la pointe où l'on fait coïncider la fonction d'onde calculée et la fonction analytique dans la zone asymptotique de vide. $\vec{R}_P$ est le vecteur qui repère la pointe. Les coefficients $A_{\nu,\vec{G}}(z_S)$ et $B_{\mu,\vec{G}}(z_P)$ sont calculés en effectuant une transformée de Fourier à deux dimensions (sur x et y) à la hauteur z_S et z_P pour obtenir le coefficient A du substrat et B de la pointe.

En utilisant de telles formes pour les fonctions d'onde dans l'équation 4.39, on obtient,

$$\int_S \vec{J}_{\nu,\mu} \cdot d\vec{S} \propto \sum_{\vec{G}} \sqrt{2\phi + (\vec{k} + \vec{G})^2} B_{\mu,\vec{G}}^*(z_P) A_{\nu,\vec{G}}(z_S) e^{-\sqrt{2\phi+(\vec{k}+\vec{G})^2}(z_P-z_S)} e^{i\vec{G}\cdot\vec{R}_P} \quad (4.43)$$

où nous avons admis, pour simplifier la discussion que les deux fonctions de travail sont les mêmes.

4.5.3 Comparaison des résultats

Les figures 4.7 et 4.8 sont les résultats obtenus avec la théorie de Tersoff-Hamann et de Bardeen respectivement. Plusieurs cellules du calcul DFT sont montrées pour rappeler le caractère périodique du calcul. Les paramètres de celui-ci sont les mêmes et ont été donnés plus haut (paragraphe 4.4). Les deux images ont été calculées avec la même tension et au même courant. A tension négative nous imageons les orbitales occupées.

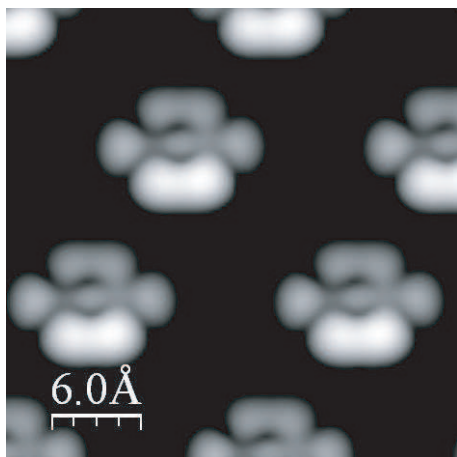


FIG. 4.7 – *Image courant constant calculée avec l'approximation de Tersoff-Hamann pour une tension négative (-0.5V) et à 5.2 nA.*

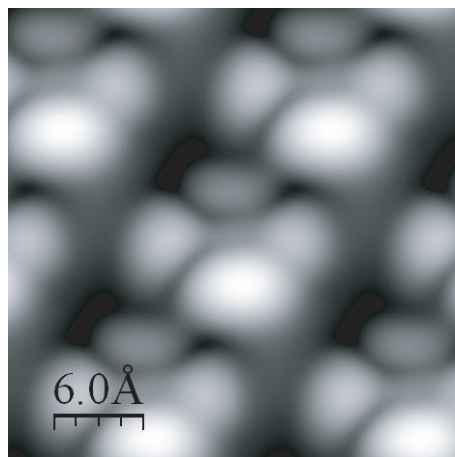


FIG. 4.8 – *Image courant constant calculée avec l'hamiltonien de Bardeen pour une tension négative (-0.5V) et à 5.2 nA.*

Nous voyons par comparaison avec la figure 4.9 que la simulation Tersoff-Hamann, figure 4.7, est en bon accord avec l'image mesurée. Nous pouvons identifier l'orbitale qui contribue à cette image comme l'orbitale HOMO, étant donné l'information que nous tirons de l'étude de densité d'états projetées. De plus, ayant calculé les orbitales moléculaires (de Kohn-Sham) de la molécule de tétrathiafulvalène², nous observons dans la figure 4.10 que l'orbitale HOMO calculée a la même symétrie que l'image STM de la molécule.

²Nous avons utilisé le code DFT SIESTA[82] à orbitales localisées qui offre un outil de visualisation des orbitales performant.

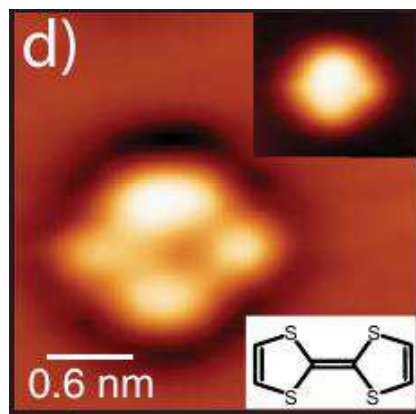


FIG. 4.9 – *Image STM mesurée d’une molécule de tétrathiafulvalène à une tension négative (états occupés)*

Il y a une forte densité électronique autour des atomes de soufre, puis aussi autour des doubles liaisons $C - C$.

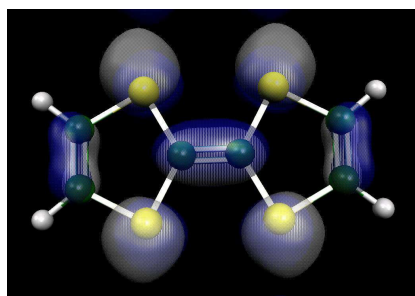


FIG. 4.10 – *Représentation spatiale de l’état HOMO du tétrathiafulvalène.*

Dans la simulation Tersoff-Hamann, figure 4.7, nous voyons bien l’effet de l’élévation de la paire d’atomes de soufre, résultat qui a déjà été discuté plus haut. La figure 4.8 a été calculée en ajoutant un atome de d’or à la base de la cellule de sorte que la pointe simulée ne consiste que d’un seul atome. Nous constatons globalement que la pointe introduit un effet de flou dans l’image. Les transitions entre différentes valeurs de la densité d’états s’effectuent de façon plus graduelle, de sorte que la simulation Bardeen se rapproche plus de l’image expérimentale. Par comparaison, la simulation Bardeen paraît beaucoup plus nette et découpée par rapport au fond, elle a un aspect plus «idéal». L’effet de flou dans la simulation Bardeen, ne présente pas que des avantages, il est accompagné d’un effet d’étalement, qui, du fait de la taille

finie de la cellule, mène à des densités électroniques qui ne deviennent pas négligeables en bord de cellule. Pour cette valeur du courant (5.2 nA), un calcul avec un cellule plus grande est nécessaire.

Pour essayer de pallier cet effet indésirable qui nous éloigne du cas «molécule unique», nous avons diminué le courant pointe-substrat ce qui équivaut à retirer la pointe. Dans l'image Tersoff-Hamann 4.11, le courant est de 4.1 nA, nous retrouvons la forme caractéristique de la molécule mais les densité électroniques calculées sont plus faibles. Dans la figure 4.12, la simulation Bardeen montre également des densités électroniques plus faibles, ce qui se traduit par un étalement moindre par rapport à celui observé dans la simulation Bardeen antérieure.

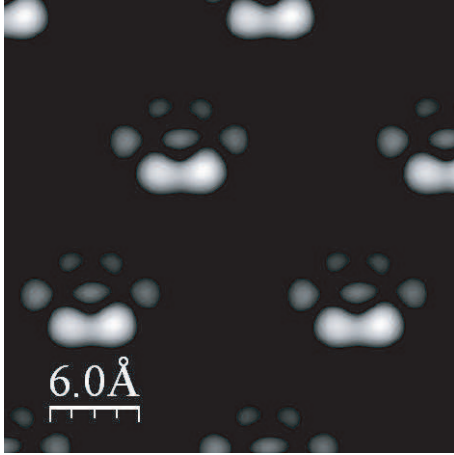


FIG. 4.11 – *Image courant constant calculée avec l'approximation de Tersoff-Hamann pour une tension négative (-0.5V) et à 4.1 nA.*

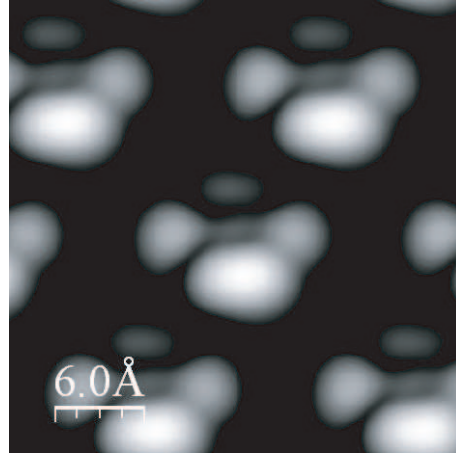


FIG. 4.12 – *Image courant constant calculée avec l'hamiltonien de Bardeen pour une tension négative (-0.5V) et à 4.1 nA.*

Nous pouvons constater maintenant, mieux peut-être que dans 4.8, la précision à laquelle la simulation Bardeen rend les détails de structure électronique locale. En effet, l'image Bardeen est considérablement distordue par rapport à l'image Tersoff-Hamann. Les petites variations locales de la densité d'états ont une répercussion plus grande dans les simulations Bardeen, c'est pourquoi il nous semble que cette technique améliore considérablement les simulations en ce sens qu'elle se rapproche plus de l'expérience.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

5.1 Résumé

Dans le chapitre 1, nous avons introduit le sujet du transport d'électrons couplés à des vibrations en insistant sur certaines expériences et modèles marquants, pour identifier le contexte général dans lequel s'inscrit cette thèse et les motivations qui nous ont poussé à travailler dans le sens de la description précise des effets inélastiques induits par des courants électroniques.

Dans le chapitre 2, nous avons montré que le traitement dépendant du temps avec des méthodes de propagation de paquets d'ondes pouvait être d'un grand intérêt quant à la description des phénomènes inélastiques qui ont lieu au cours du transport d'électrons. Nous montrons que la partie vibrationnelle du problème peut être traitée exactement et sans approximations. De plus, la vision que nous procurent les paquets d'ondes est d'une commodité sans commune mesure avec des approches de type fonction de Green puisqu'elle permet une visualisation directe de la densité de probabilité de présence de l'électron. Nous pouvons ainsi clairement nous exprimer en termes de transmissions et de réflexions. Nous avons aussi discuté un des avantages majeurs de cette méthode qui consiste à pouvoir diviser la transmission totale dans le cas inélastique en canaux qui donnent lieu à ce que nous avons appelés transmissions partielles. Il nous semble que cette notion éclaire assez le problème du transport en présence d'interactions, notamment en ce qui concerne l'interprétation de spectres IETS. Nous avons aussi remarqué les évidentes faiblesses dans ce modèle. Si d'une part il semble évident qu'une chaîne unidimensionnelle traitée en liaisons fortes ne peut pas contenir la complexité d'un système physique réel, il n'en reste pas moins que ce «modèle de jouet» possède un grand pouvoir explicatif. Le caractère mono-électronique du calcul, l'absence de la tension entre les électrodes, sont sans

nul doute des quantités importantes ignorées dans ce modèle. Ceci suggère qu'il convient pour plus de réalisme d'utiliser des techniques plus puissantes en ce sens que les quantités précédemment citées y sont incluses, ceci donne lieu à l'étude menée dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre 3, nous avons voulu présenter de la façon la plus précise possible le formalisme qui nous amène à la résolution du problème n -corps hors-équilibre. Il nous a semblé pédagogiquement nécessaire d'introduire pas à pas la théorie des fonctions de Green, partant des définitions premières, la résolvante, jusqu'aux développements les plus sophistiqués, comme la théorie de Keldysh. Cela n'est pas toujours évident de se rappeler à quelle question répond la connaissance des différentes fonctions de Green, ce texte se veut progressif justement pour ne pas perdre de vue cet objectif. Vers la fin du chapitre nous avons présenté des résultats que nous avons comparé à ceux du chapitre précédent. Il nous semble que cela les rend plus compréhensibles, à la fois qu'il permet de les contraster. Nous avons montré que si le problème n -corps est traité avec cette méthode alors qu'il est totalement absent de celle introduite dans la chapitre 2, le problème vibrationnel n'est pas traité avec autant d'exactitude. L'approximation auto-cohérente de Born est une méthode perturbative, et n'est pas adaptée à des valeurs du couplage électron-phonon grandes.

Dans le chapitre 4, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier une molécule chimisorbée sur une surface. En collaboration étroite avec l'équipe de J. I. Pascual, nous avons réussi à montrer que la molécule génère un dipôle du fait de son collage à la surface et que celui-ci n'est guère écranté de sorte qu'une répulsion dipôle-dipôle commande l'arrangement des molécules suivant les directions privilégiées de la reconstruction de la surface d'or Au(111). Cette étude s'inscrit dans le cadre de cette thèse puisqu'il s'agit essentiellement de calculs de courant entre la pointe d'un microscope à effet tunnel et la surface métallique. Deux méthodes sont utilisées pour ce calcul et pour la génération d'images STM. Elles sont présentées et discutées vers la fin du chapitre. On montre que l'influence de la pointe n'est pas négligeable et qu'elle introduit une déformation et un bruit au niveau de l'image topographique.

5.2 Perspectives

Les développements que nous envisageons pour le futur quant au transport avec interactions (chapitres 2 et 3) est d'utiliser le calcul auto-cohérent pour l'appliquer au problème des pompes quantiques[83, 84]. Etant un système ouvert hors-équilibre, les propriétés de ces pompes peuvent être modélisées

avec un tel modèle. Il s'agit de points quantiques quasi-unidimensionnels où des potentiels dépendants du temps sont appliqués aux extrémités. Un électron pouvant être piégé à l'intérieur de la pompe, il peut ensuite être transmis en fonction du déphasage entre les oscillations des potentiels confinants. Il n'est pas exclu de plus que le couplage électron-phonon n'intervienne pas dans des tels systèmes. Nous n'excluons pas d'utiliser la propagation dépendante du temps pour traiter ce problème puisque nous avons montré l'utilité explicative d'une telle méthode. Une collaboration est en cours avec Liliana Arrachea de l'Université de Buenos Aires en Argentine sur ce sujet.

L'exploitation du modèle pour le transport inélastique est applicable à des systèmes réalistes unidimensionnels. Des calculs intéressants peuvent être effectués sur des systèmes tels que des nanofils de silicium où R. Rurali et N. Lorente ont montré que des changements importants dans la structure électronique pouvaient apparaître selon la reconstruction de surface du fil[85]. Aussi, L. Foa Torres et S. Roche ont montré que l'interaction électron-phonon dans les nanotubes de carbone pouvait avoir une grande influence sur la structure de bandes de ces systèmes[86].

Par ailleurs, il serait envisageable d'étendre le modèle dépendant du temps pour le transport inélastique afin d'inclure des effets à plusieurs électrons. Des approches comme celle de P. Saalfrank [87] ont été développées dans des modèles unidimensionnels et tiennent compte des effets de corrélation dans le mouvement des électrons.

Quant au problème discuté dans le chapitre 4, un calcul Monte-Carlo nous semble souhaitable. Si nous considérons un modèle unidimensionnel de particules à une température donnée, interagissant entre elles via l'interaction dipôle-dipôle, il devrait être possible de calculer une distribution de distance de paires telle que celle qui a été mesurée. Cela devrait renseigner sur l'écrantage dû à la surface en comparant la valeur du dipôle calculée dans ce travail avec celle que nous pourrions tirer d'un calcul stochastique comprenant un grand nombre de molécules.

Pour finir, le calcul d'images STM avec la méthode de Bardeen qui a été présenté ne tient pas en compte la tension pointe-substrat. Nous pourrions, par exemple introduire l'effet du champ électrique sur le calcul de la structure électronique, et voir de quelle façon l'image est perturbée. De plus, au lieu d'introduire les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, nous pourrions utiliser celles données par un potentiel linéaire, si nous disons que le potentiel chute de cette manière entre la pointe et le substrat.

Annexe A

Dérivation du courant selon N. S. Wingreen *et al.*[24]

A.1 Position du problème

A.1.1 Hamiltonien du système

Lorsque l'on considère la diffusion inélastique d'un électron dans la cadre de l'effet tunnel résonant on peut s'intéresser à la transmission comme une fonction de l'énergie. Elle représente la probabilité pour un électron injecté à une énergie ϵ d'être transmis à travers un système et ayant en sortie une énergie ϵ' différente de ϵ , en raison d'effets inélastiques. Dans le modèle sui-

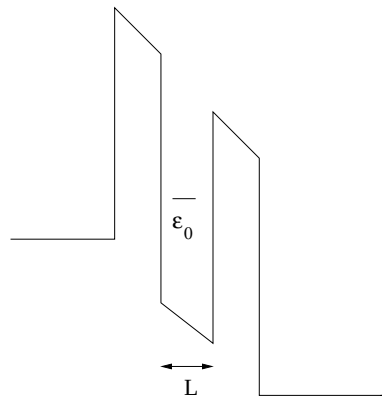


FIG. A.1 – *Schéma du système unidimensionnel : un site d'énergie ϵ_0 est couplé de part et d'autre à deux continua sans structure. Dans ce modèle la vibration n'intervient que sur le site d'énergie ϵ_0 .*

vant, un seul site est couplé à un bain de phonons, il est dans un puits quantique de largeur L à l'énergie ϵ_0 , séparé de part et d'autre par un continuum d'états sans structure.

En l'absence de couplage électron-phonon, la probabilité pour un électron d'énergie proche de ϵ_0 de traverser la structure est une fonction de type lorentzienne centrée en ϵ_0 et de largeur Γ , inverse de la durée de vie de la résonance.

Le traitement des effets inélastiques complexifie le problème de façon surprenante même dans le cas mono-électronique qui est celui discuté ici. Nous allons calculer le courant qui s'établit dans la structure comme une fonction de la transmission inélastique. Pour calculer cette dernière quantité nous utiliserons une méthode de type fonction de Green dans le cadre du formalisme de la diffusion quantique. Mais tout d'abord, écrivons l'hamiltonien du système.

Sa partie électronique s'écrit,

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{el} = & \epsilon_0 c^\dagger c + \sum_k \epsilon_{kL} c_{kL}^\dagger c_{kL} + \sum_k \epsilon_{kR} c_{kR}^\dagger c_{kR} \\ & + \sum_k V_{kL} (c_{kL}^\dagger c + c^\dagger c_{kL}) + \sum_k V_{kR} (c_{kR}^\dagger c + c^\dagger c_{kR})\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

Elle décrit le couplage d'un seul état d'énergie sur site ϵ_0 aux états ϵ_{kL} et ϵ_{kR} de deux électrodes l'une à gauche (L), l'autre à droite (R) moyennant les termes V_{kL} et V_{kR} . Les opérateurs $c^\dagger$ et c sont ici les opérateurs fermioniques de création et d'annihilation pour le site résonant, de façon analogue les $c_{kL(R)}^\dagger$ et $c_{kL(R)}$ sont les opérateurs fermioniques agissant sur les sites de l'électrode de gauche (droite). Aussi, les phonons sont considérés comme des oscillateurs harmoniques vibrant à la fréquence ω ,

$$\mathcal{H}_{ph} = \hbar\omega a^\dagger a \quad (\text{A.2})$$

où les a et $a^\dagger$ sont les opérateurs bosoniques pour les phonons. Une façon de calculer les terme de couplage électron-vibration dans l'hamiltonien est de considérer une dépendance en z , coordonnée nucléaire, de ϵ_0 , puis de développer en série de Taylor l'hamiltonien sans interaction $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ph}$ jusqu'au premier ordre en z . Étant donné que ϵ_0 n'intervient qu'une seule fois dans $\mathcal{H}_{el}$, il en découle l'apparition d'un terme linéaire en z :

$$\mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0 + \frac{\partial\epsilon_0}{\partial z} z c^\dagger c \quad (\text{A.3})$$

Dans l'approximation harmonique on écrit z à l'aide des opérateurs bosoniques de création et annihilation de sorte que,

$$\frac{\partial \epsilon_0}{\partial z} z c^\dagger c = c^\dagger c \frac{\partial \epsilon_0}{\partial z} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (a^\dagger + a) \quad (\text{A.4})$$

ce qui constitue le terme d'interaction $\mathcal{H}_{int}$ dans l'hamiltonien total.

A.1.2 Fonctions de Green

On choisit d'introduire à présent l'outil central de l'analyse : la fonction de Green. On la donne pour le site résonant sans interaction avec les phonons sous sa forme retardée,

$$G_0^r(t) = -i\theta(t)\langle 0|c(t)c(0)|0\rangle \quad (\text{A.5})$$

où le dépendance temporelle de $c(t)$ est donnée par

$$c(t) = e^{i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} c(0) e^{-i\mathcal{H}_{el}t/\hbar} \quad (\text{A.6})$$

et où $|0\rangle$ représente le vide d'électrons. Dans l'espace des énergies la fonction (A.5) est solution de l'équation de Dyson suivante

$$G_0(\epsilon) = g(\epsilon) + g(\epsilon)\Sigma(\epsilon)G_0(\epsilon) \quad (\text{A.7})$$

sachant que $g(\epsilon)$ est la fonction de Green sur le site résonant totalement déconnecté des électrodes et des phonons. Il vient donc que $g(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_0}$. $\Sigma(\epsilon)$ est l'auto-énergie définie par

$$\Sigma(\epsilon) = \sum_{k,\alpha=L,R} V_{k,\alpha} g(\epsilon) V_{k,\alpha}^* \quad (\text{A.8})$$

Il en découle la forme suivante pour la fonction de Green,

$$G_0(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon - \epsilon_0 + \Sigma(\epsilon)} \quad (\text{A.9})$$

On s'intéresse plus concrètement aux parties réelle et imaginaire de l'auto-énergie de sorte que l'on définit le couplage élastique $\Gamma(\epsilon)$ tel que

$$\Gamma(\epsilon) = -2\text{Im}\Sigma(\epsilon) \quad (\text{A.10})$$

avec $\Gamma(\epsilon) = \Gamma_L(\epsilon) + \Gamma_R(\epsilon)$. En injectant (A.8) dans la définition précédente, on trouve,

$$\Gamma_{L(R)}(\epsilon) = 2\pi \sum_k |V_{kL(kR)}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_{kL(kR)}) \quad (\text{A.11})$$

Aussi, la partie réelle de l'auto-énergie est la transformée de Hilbert de $\Gamma(\epsilon)$

$$\text{Re}\Sigma(\epsilon) = \int \frac{d\epsilon'}{2\pi} \frac{\Gamma(\epsilon')}{\epsilon - \epsilon'} \quad (\text{A.12})$$

Étant donné que nous nous plaçons dans la limite où le continuum n'a pas de structure, *i.e.* sa largeur est grande devant celle de la résonance (*wide band limit*), la densité d'états $\rho_{L(R)}(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_{kL(R)})$ peut être considérée comme constante dans la région de la résonance. Il en résulte que les couplages $\Gamma_{L(R)}$ sont indépendants de l'énergie

$$\Gamma_{L(R)} = 2\pi |V_{kL(R)}|^2 \rho_{L(R)}(\epsilon_0) \quad (\text{A.13})$$

et que de ce fait la partie réelle de l'auto-énergie est strictement nulle comme conséquence de A.12. Dans ce cas la fonction de Green (A.9) après transformée de Fourier s'écrit sous une forme simple

$$G_0^r(t) = -i\theta(t)e^{(-i\epsilon_0 - \Gamma/2)t/\hbar} \quad (\text{A.14})$$

qui permettra dans la suite de dériver une expression exacte pour la transmission du système en présence d'effets inélastiques.

A.2 Courant et transmission

A.2.1 Courant

Le courant dans un système unidimensionnel en absence d'effets inélastiques s'écrit $J_0 = q \sum_k n_k v_k$ avec n la densité de porteurs de charge q , et v leur vitesse de groupe. La somme s'effectue sur tous les états k possibles.

Nous pouvons exprimer le courant total traversant le système comme la différence entre le courant venant de la gauche vers la droite et celui venant de la droite et allant vers la gauche.

$$J_0 = q \sum_k (n_{kL} v_{kL} - n_{kR} v_{kR}) \quad (\text{A.15})$$

Aussi, pouvons-nous exprimer la densité comme le produit de la transmission T^0 par des fonctions d'occupation pour assurer le fait qu'un électron partant d'une électrode puisse trouver un état inoccupé dans l'autre l'électrode. Il vient,

$$J_0 = \frac{q}{L} \sum_k (v_{kL} T^0(\epsilon_{kL}) f_L(\epsilon_{kL}) [1 - f_R(\epsilon_{kL})] - v_{kR} T^0(\epsilon_{kR}) f_R(\epsilon_{kR}) [1 - f_L(\epsilon_{kL})]) \quad (\text{A.16})$$

En effectuant un passage à la limite continue où la somme discrète devient une intégrale et en appliquant la définition de la vitesse de groupe, à savoir $v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$, on trouve la formule finale pour le courant élastique

$$J_0 = \frac{q}{\pi \hbar} \int d\epsilon T^0(\epsilon) [f_L(\epsilon) - f_R(\epsilon)] \quad (\text{A.17})$$

En présence de l'interaction électron-phonon le courant est donné approximativement par

$$J \simeq \frac{q}{\pi \hbar} \int d\epsilon T(\epsilon) f(\epsilon) \quad (\text{A.18})$$

où T est ici la transmission totale inélastique définie comme

$$T(\epsilon) = \int d\epsilon' T^0(\epsilon, \epsilon') \quad (\text{A.19})$$

et où on intègre sur toutes les énergies finales possibles pour tenir compte du fait que l'électron a pu gagner ou céder de l'énergie au réseau dans un processus diffusif. Dans A.18 nous avons délibérément omis la fonction de Fermi-Dirac de l'électrode de droite pour simplifier la formule, mais le prix à payer pour cette simplification est que nous devons obliger la transmission totale à respecter $T(\epsilon) = 0$ si $\epsilon < 0$ pour représenter l'occupation de l'électrode de droite. L'approximation s'effectue donc sur la transmission plutôt que sur la fonction f_R elle-même.

A.2.2 Transmission

Nous pouvons appliquer la théorie de la diffusion quantique au problème vu que le modèle que nous avons choisi se prête bien au formalisme dans le sens où il s'agit ici de particules ayant un état asymptotique bien défini entrant en collision avec un phonon dans une région de l'espace localisée. En théorie de la diffusion, il est d'usage de diviser l'hamiltonien total en deux parties, l'une sans interactions d'aucun type et l'autre les contenant toutes, respectivement nous les avons noté ci-après H_0 et H_1

$$H_0 = \epsilon_0 c^\dagger c + \sum_k \epsilon_{kL} c_{kL}^\dagger c_{kL} + \sum_k \epsilon_{kR} c_{kR}^\dagger c_{kR} + \hbar \omega a^\dagger a \quad (\text{A.20})$$

$$H_1 = \sum_k V_{kL} (c_{kL}^\dagger c + c^\dagger c_{kL}) + \sum_k V_{kR} (c_{kR}^\dagger c + c^\dagger c_{kR}) + c^\dagger c M (a^\dagger + a) \quad (\text{A.21})$$

avec $M = \frac{\partial \epsilon_0}{\partial z} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}$

Nous définissons à présent les états propres de l'hamiltonien total, somme des deux précédents. Dans notre notation, $|\epsilon, \alpha, L(R)\rangle$ est un électron d'énergie ϵ dans l'électrode de gauche L (de droite R) est en contact avec le système de phonons dans l'état α . Deux états appartenant à deux électrodes différentes sont considérés comme orthogonaux puisqu'il n'y a pas de recouvrement spatial entre eux, et s'ils appartiennent à la même électrode, disons celle de gauche, ils respectent la relation d'orthogonalité suivante,

$$\langle \epsilon', \alpha', L | \epsilon, \alpha, L \rangle = \delta_{\alpha, \alpha'} \delta(\epsilon' - \epsilon) \quad (\text{A.22})$$

Dans le formalisme de la diffusion on définit la matrice S comme un opérateur qui agit sur un état initial pour le faire évoluer vers un état final $|\Psi_f\rangle = S |\Psi_i\rangle$. La matrice T est la partie non-diagonale de S et représente la probabilité pour une particule d'énergie ϵ_i d'être transmise de la gauche vers la droite avec une énergie finale ϵ_f . On peut donc écrire T comme,

$$T(\epsilon_f, \epsilon_i) = \sum_{\alpha_f, \alpha_i} \frac{e^{-\beta E_{\alpha_i}}}{Z} |\langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle|^2 \quad (\text{A.23})$$

où E_{α_i} est l'énergie du système de phonons dans l'état α_i et Z est la fonction de partition dans l'ensemble micro-canonique. La somme sur les états initiaux des phonons sert ici à pondérer la probabilité de transmission sur une distribution thermique de phonons. Il est donc clair que nous allons devoir nous focaliser dans le calcul de la quantité $\langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle$ pour lequel nous posons une expression explicite de S en fonction d'un opérateur de Green à une particule dans l'état résonant.

$$\begin{aligned} S &= 1 - i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt_1}{\hbar} e^{iH_0 t_1 / \hbar} H_1 e^{-iH_0 t_1 / \hbar} e^{-\eta |t_1|} \\ &- i \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt_1 dt_2}{\hbar^2} e^{iH_0 t_2 / \hbar} H_1 \hat{G}^r(t_2 - t_1) H_1 e^{-iH_0 t_1 / \hbar} e^{-\eta(|t_1| + |t_2|)} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

avec $\eta \rightarrow 0^+$ et $\hat{G}^r(t) = -i\theta(t)e^{-iHt/\hbar}$, où $H = H_0 + H_1$ est l'hamiltonien total qui inclut donc le couplage avec les électrodes et l'interaction électron-phonon.

Nous en venons à un point important de la démonstration : seul le dernier terme de S a une contribution dans la transmission, puisque c'est le seul qui contient deux fois l'hamiltonien H_1 responsable du couplage entre l'une des électrodes et le site résonant. En effet, $\langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle$ requiert la présence d'un terme qui couple l'électrode de gauche au site résonant et un terme de couplage entre le site résonant et l'électrode de droite pour qu'il y

ait effectivement passage de l'électron. Or, ces termes ne sont présents que dans H_1 . C'est pourquoi tout autre terme dans S qui ne présenterait pas deux fois H_1 ne saurait donner une contribution non-nulle à la transmission.

Ceci étant, tous les termes de H_1 ne contribuent pas dans la transmission. Pour détailler ce point de formalisme prenons par exemple le ket $|\epsilon_i, \alpha_i, L\rangle$ et écrivons-le en notation nombre d'occupation pour sa partie électronique,

$$|\epsilon_i, \alpha_i, L\rangle = c_{k_i L}^\dagger |0, \alpha_i\rangle \quad (\text{A.25})$$

où $|0, \alpha_i\rangle$ est le vide d'électrons pour un système de phonons dans l'état α_i . Appliquons H_1 à ce ket par parties, d'abord considérons le terme de couplage électron-phonon

$$\sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(a^\dagger + a)c^\dagger c c_{k_i L}^\dagger |0, \alpha_i\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}}(a^\dagger + a)c^\dagger (-c_{k_i L}^\dagger c) |0, \alpha_i\rangle \quad (\text{A.26})$$

où nous avons appliqué les relations usuelles d'anti-commutation pour les opérateurs fermioniques. On voit que dans le membre de droite, on détruit une particule dans l'état vide d'électrons ce qui conduit à l'annulation de ce terme. Un raisonnement identique prouve que les autres termes de H_1 s'annulent aussi à l'exception d'un terme de couplage électrode-site résonant ayant la forme suivante

$$\sum_k V_{kL} c^\dagger c_{kL} c_{k_i L}^\dagger |0, \alpha_i\rangle = \sum_k V_{kL} c^\dagger (\delta_{k, k_i} - c_{k_i L}^\dagger c_{kL}) |0, \alpha_i\rangle \quad (\text{A.27})$$

Pour les mêmes raisons que précédemment $c_{k_i L}^\dagger c_{kL} |0, \alpha_i\rangle = 0$ et donc

$$H_1 c_{k_i L}^\dagger |0, \alpha_i\rangle = \sum_k V_{k, L} \delta_{k, k_i} c^\dagger |0, \alpha_i\rangle \quad (\text{A.28})$$

On a donc pour l'ensemble du braket,

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle = \\ -i \iint \frac{dt_1 dt_2}{\hbar^2} e^{-\eta(|t_1| + |t_2|)} \langle \epsilon_f, \alpha_f, R | e^{iH_0 t_2 / \hbar} H_1 \hat{G}^r(t_2 - t_1) H_1 e^{-iH_0 t_1 / \hbar} | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

en effectuant le calcul comme détaillé plus haut,

$$\begin{aligned} \langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle = \\ -\mathcal{V}_R(\epsilon_f) \mathcal{V}_L(\epsilon_i) \iint \frac{dt_1 dt_2}{\hbar^2} e^{-\eta(|t_1| + |t_2|)} e^{i(\epsilon_f t_2 - \epsilon_i t_1)} \theta(t_2 - t_1) \langle 0, \alpha_f | c(t_2) c^\dagger(t_1) | 0, \alpha_i \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.30})$$

où $\mathcal{V}_{R(L)}(\epsilon) = \sum_k V_{kL(kR)}\delta(\epsilon - \epsilon_{kR(kL)})$ et où les opérateurs fermioniques sont définis dans la représentation Heisenberg $c(t) = e^{iHt/\hbar}c(0)e^{-iHt/\hbar}$.

Finalement,

$$\begin{aligned} & |\langle \epsilon_f, \alpha_f, R | S | \epsilon_i, \alpha_i, L \rangle|^2 = \\ & |\mathcal{V}_R(\epsilon_f)|^2 |\mathcal{V}_L(\epsilon_i)|^2 \iiint \frac{dt_1 dt_2 ds_1 ds_2}{\hbar^4} e^{-\eta(|t_1|+|t_2|+|s_1|+|s_2|)} e^{i(\epsilon_f t_2 - \epsilon_i t_1 - \epsilon_f s_2 + \epsilon_i s_1)} \\ & \theta(t_2 - t_1) \theta(s_2 - s_1) \langle 0, \alpha_f | c(t_2) c^\dagger(t_1) | 0, \alpha_i \rangle \langle 0, \alpha_i | c(s_1) c^\dagger(s_2) | 0, \alpha_f \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Nous pouvons écrire à présent la transmission à l'aide de la formule précédente sous une forme très concise vu qu'une factorisation est possible

$$\sum_{j=0,1} \sum_{\alpha_i} \frac{e^{-\beta E_{\alpha_i}}}{Z} \langle j, \alpha_f | c(t_2) c^\dagger(t_1) | j, \alpha_i \rangle \langle j, \alpha_i | c(s_1) c^\dagger(s_2) | j, \alpha_f \rangle = \langle c(s_1) c^\dagger(s_2) c(t_2) c^\dagger(t_1) \rangle \quad (\text{A.32})$$

La somme sur j se fait sur les états d'occupation 0 et 1, ce dernier n'intervenant pas dans nos formules a été rajouté dans cette dernière expression vu que les quantités du type $\langle 1 | c c^\dagger | 1 \rangle$ sont strictement nulles car on ne peut créer de fermion supplémentaire dans un état déjà occupé. Nous nous ramenons donc à la valeur attendue de quatre opérateurs fermioniques où les brackets indiquent les états vides d'électrons connecté au système de phonons.

On peut montrer grâce à un changement de variables temporelles adéquat :

$$\begin{cases} t_0 = t_1 \\ t = t_2 - t_1 \\ \tau = s_2 - t_1 \\ s = s_2 - s_1 \end{cases} \quad (\text{A.33})$$

et en intégrant sur t_0 , le bracket peut s'exprimer en fonction de trois variables temporelles uniquement, nous l'écrivons sous la forme d'une fonction de Green à trois temps,

$$G(\tau, s, t) = \theta(s) \theta(t) \langle c(\tau - s) c^\dagger(s) c(t) c^\dagger(0) \rangle \quad (\text{A.34})$$

Nous pouvons finalement écrire la transmission sous la forme

$$T(\epsilon_f, \epsilon_i) = \Gamma_L(\epsilon_i) \Gamma_R(\epsilon_f) \iiint \frac{d\tau ds dt}{2\pi \hbar^3} e^{i[(\epsilon_i - \epsilon_f)\tau + \epsilon_f t - \epsilon_i s]/\hbar} G(\tau, s, t) \quad (\text{A.35})$$

avec $\Gamma_{L(R)}(\epsilon) = 2\pi |\mathcal{V}_{L(R)}(\epsilon)|^2$

A.2.3 Analyse Perturbative de $G(\tau, s, t)$ et sommation exponentielle

Il faut à présent évaluer la fonction de Green à trois temps qui apparaît dans la transmission. On peut utiliser une méthode de type perturbatif comme celles couramment utilisées dans les théories qui traitent du problème à n -corps, où il s'agit de calculer les termes d'une série en puissances du couplage électron-phonon que l'on considère suffisamment faible pour s'autoriser à traiter le problème de façon perturbative. Dans l'approximation que nous avons fait plus haut où les bandes du continuum sont grandes devant la largeur de la résonance, il suffit de calculer les quatre termes de plus bas degré et de générer par sommation exponentielle le reste des termes, de sorte que nous pouvons trouver une expression exacte de la transmission inélastique dans le cadre de cette approximation.

En effet, une fois calculées les fonctions de Green d'ordre le plus bas, si le couplage électron-vibration est faible, on peut se contenter de sommer les premières contributions.

$$G(\tau, s, t) \approx G_0 + G_1 + G_2 + G_3 \quad (\text{A.36})$$

Pour un couplage électron-vibration fort, une technique de sommation exponentielle qui consiste à écrire les termes d'ordre supérieur comme des produits des termes d'ordre inférieur, ceci à l'aide d'une exponentielle,

$$G(\tau, s, t) \approx G_0 e^{(G_1+G_2+G_3)/G_0} \quad (\text{A.37})$$

puisque, $e^X = \sum_n \frac{X^n}{n!}$. Il se trouve que les fonctions de Green d'ordre supérieur à 3 sont donnés exactement par des produits de fonctions de Green d'ordre inférieur, la sommation est donc exacte.

Pour une vibration locale d'énergie $\hbar\omega_0$, à température nulle, et dans l'approximation des bandes larges, la formule pour la transmission de Wingreen est,

$$T(\epsilon_f, \epsilon_i) = \Gamma_L \Gamma_R e^{-2g} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{g^m}{m!} \delta(\epsilon_i - \epsilon_f - m\hbar\omega_0) \times \quad (\text{A.38})$$

$$\left| \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j C_j^m \sum_{l=0}^{\infty} \frac{g^l}{l!} \frac{1}{[\epsilon_i - (\epsilon_0 - \lambda) - (j+l)\hbar\omega_0] + i\Gamma/2} \right|^2$$

où $g = |\frac{M}{\hbar\omega_0}|^2$, et $\lambda = g\hbar\omega_0$. Cette dernière quantité est le déplacement polaronique que nous avons déjà introduit dans le chapitre 1 et 2, et qui est le déplacement du premier pic vers les basses énergies.

Annexe B

Détails de calcul pour l'approximation de Bardeen

B.1 Taux de transfert (4.33)

La fonction d'onde du système entier peut s'écrire comme une combinaison linéaire des états de la pointe et ceux du substrat,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\nu} a_{\nu}(t) \psi_{\nu,S}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\nu}t/\hbar} + \sum_{\mu} a_{\mu}(t) \psi_{\mu,P}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\mu}t/\hbar} \quad (\text{B.1})$$

L'évolution de cette fonction d'onde est donnée par le postulat d'évolution où intervient l'hamiltonien total.

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu} i\hbar \frac{da_{\nu}}{dt} \psi_{\nu,S}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\nu}t/\hbar} + \sum_{\mu} i\hbar \frac{da_{\mu}}{dt} \psi_{\mu,P}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\mu}t/\hbar} \\ &= \sum_{\mu} (V_P + \Delta V) a_{\nu}(t) \psi_{\nu,S}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\nu}t/\hbar} + \sum_{\mu} (V_S + \Delta V) a_{\mu}(t) \psi_{\mu,P}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_{\mu}t/\hbar} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Si nous admettons qu'à l'instant initial le paquet d'onde est préparé dans un état de la pointe,

$$\psi(\vec{r}, t = 0) = a_0(t) \psi_{0,P}(\vec{r}) e^{-i\epsilon_0t/\hbar} \quad (\text{B.3})$$

alors l'état final sera un état du substrat $\psi_{\alpha,S}$. C'est pourquoi nous projetons l'équation de Schrödinger sur un l'état final,

$$i\hbar \frac{da_\alpha}{dt} e^{-i\epsilon_\alpha t/\hbar} + \sum_\mu i\hbar \frac{da_\mu}{dt} \langle \alpha, S | \mu, P \rangle e^{-i\epsilon_\mu t/\hbar} = \sum_\mu \langle \alpha, S | V_P + \Delta V | \nu, S \rangle a_\nu e^{-i\epsilon_\nu t/\hbar} + \sum_\mu \langle \alpha, S | V_S + \Delta V | \mu, P \rangle a_\mu e^{-i\epsilon_\mu t/\hbar} \quad (\text{B.4})$$

La série d'approximations que nous avons donnée dans le chapitre 4, imposent que le terme $\langle \alpha, S | \mu, P \rangle$ est à négliger puisque nous considérons que les superpositions entre états des sous-systèmes sont nulles. De même le terme $\langle \alpha, S | V_P | \nu, S \rangle$, est négligé puisque nous avons estimé que le potentiel de la pointe n'induit pas de transitions au niveau des états du substrat.

Pour calculer la probabilité de trouver le paquet d'ondes dans un état final α , nous invoquons le principe de décomposition spectrale,

$$P_{0 \rightarrow \alpha} = |\langle \psi(\vec{r}, t) | \alpha, S \rangle|^2 = |a_\alpha(t)|^2 \quad (\text{B.5})$$

après résolution de l'équation différentielle qui en découle, nous trouvons pour la probabilité,

$$P_{0 \rightarrow \alpha} = \left| \frac{e^{i(\epsilon_\alpha - \epsilon_0)t/\hbar} - 1}{\epsilon_\alpha - \epsilon_0} \right|^2 |\langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, T \rangle|^2 \quad (\text{B.6})$$

Le taux de transfert est la variation temporelle de la probabilité de transmission,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_\alpha \frac{dP_{0 \rightarrow \alpha}}{dt} \quad (\text{B.7})$$

Cette expression amène à la formule 4.33, dont nous avons déjà commenté la forme de type règle d'or de Fermi.

B.2 Calcul de l'élément de matrice (4.34)

D'autre part, pour calculer l'élément de matrice impliqué dans l'expression du taux de transfert, nous intégrons dans le sous-système du substrat, restriction du système entier. Ceci est justifié d'une part parce que les interactions mutuelles entre sous-systèmes sont négligeables, et d'autre part parce que le potentiel que nous considérons est de courte portée.

$$\langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, P \rangle \approx \langle \alpha, S | V_S | 0, P \rangle_S \quad (\text{B.8})$$

En utilisant

$$\langle \alpha, S | V_P | 0, P \rangle_S \approx 0 \quad (\text{B.9})$$

alors, nous pouvons écrire,

$$\langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, P \rangle \approx \langle \alpha, S | V_S | 0, P \rangle_S + \langle 0, P | V_P | \alpha, S \rangle_S \quad (\text{B.10})$$

D'autre part, nous avons, en fonction des opérateurs cinétiques,

$$V_S | \alpha, S \rangle = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \epsilon_\alpha \right) | \alpha, S \rangle \quad (\text{B.11})$$

et aussi,

$$V_P | 0, P \rangle = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \epsilon_0 \right) | 0, P \rangle \quad (\text{B.12})$$

Finalement, nous retrouvons bien l'expression 4.34

$$\begin{aligned} \langle \alpha, S | V_S + \Delta V | 0, P \rangle &\approx \langle \alpha, S | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \epsilon_\alpha | 0, P \rangle_S + \langle 0, P | -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \epsilon_0 | \alpha, S \rangle_S \\ &= \int_{\text{substrat}} -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot [\psi_{\alpha, S} \vec{\nabla} \psi_{0, P}^* - \psi_{0, P} \vec{\nabla} \psi_{\alpha, S}^*] d^3 r \\ &= \hbar i \int_S \vec{J}_{\alpha, 0} \cdot d\vec{S} \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] G. E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, **38**, 114 (1965)
- [2] J.I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, H.-P. Rust, Selectivity in vibrationally mediated single-molecule chemistry, *Nature* **423**, 525 (2003)
- [3] W. Ho, Single-molecule chemistry, *J. Chem. Phys.* **117**, 110033 (2002)
- [4] G. Cuniberti, G. Fagas, K. Richter, *Introducing molecular electronics* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005)
- [5] A. Nitzan, M. A. Ratner, Electron transport in molecular wire junctions, *Science* **300**, 1384 (2003)
- [6] M. Galperin, M. A. Ratner, A. Nitzan, A. Troisi, Nuclear coupling and polarization in molecular transport junctions : beyond tunneling to function, *Science* **319**, 1056 (2008)
- [7] A. Aviram, M. A. Ratner, Molecular rectifiers, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974)
- [8] V. Mujica, M. A. Ratner, A. Nitzan, Molecular rectification : why it is so rare?, *Chemical Physics* **281**, 147 (2002)
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982)
- [10] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. Van den Brom, N. Agrait, J. M. Ruitenbeek, Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms, *Nature* **396**, (1998)
- [11] N. Agrait, C. Untiedt, G. Rubio Bollinger, S. Vieira, Onset of energy dissipation in Ballistic Atomic Wires, *Phys. Rev. Lett.* **88** (21), 2002
- [12] J. Morekin, J. W. Ekin, Electron tunneling experiments using Nd-Sn break junctions, *J. Appl. Phys.* **58**, 3888 (1985)
- [13] M. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, Conductance of a molecular junction, *Science* **278**, 252 (1997)

- [14] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems* (Cambridge University Press, New York, 1996)
- [15] H. Haug, A.-P. Jauho, *Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996)
- [16] J. Taylor, H. Guo, J. Wang, Ab initio modeling of open systems : charge transfer, electron conduction, and molecular switching of a C-60 device, *Phys. Rev. B* **63**, 121104R (2001)
- [17] M. Brandbyge, J. L. Mozos, P. Ordejon, J. Taylor, K. Stokbro, Density functional method for nonequilibrium electron transport, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002)
- [18] L. V. Keldysh, Diagram technique for nonequilibrium processes, *Soviet Physics, JETP* **20**(4), 1965
- [19] L. P. Kadanoff, G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Frontiers in Physics, W. A. Benjamin, Inc., 1962)
- [20] A. Blandin, A. Nourtier, Localized time-dependent perturbations in metals : formalism and simple examples, *Le journal de physique* **37**, 1976
- [21] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, D. Saint-James, Direct calculation of the tunneling current, *J. Phys. C :Solid St. Phys.* **4**, 1971
- [22] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, D. Saint-James, A direct calculation of the tunneling current : IV. electron-phonon interaction effects, *J. Phys. C* **5**, 21 (1972)
- [23] N.S. Wingreen, K.W. Jacobsen, J.W. Wilkins, Resonant tunneling with electron-phonon interaction : an exactly solvable model, *Phys. Rev. Lett.* **61** (12), 1396 (1988)
- [24] N.S. Wingreen, K.W. Jacobsen, J.W. Wilkins, Inelastic scattering in resonant tunneling, *Phys. Rev. B* **40** (17), 11834 (1989)
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
- [26] M.-C. Desjonquères, D. Spanjaard, *Concepts in surface physics* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996)
- [27] A. Fetter, J. D. Walecka, *Quantum theory of many-particle systems* (Dover, 1003)
- [28] E. N. Economu, *Green's functions in quantum physics* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983)
- [29] J. Sjakste, A. G. Borisov, J. -P. Gauyacq, Analysis of the population of continuum states in wave packet propagation calculations, *J. Phys. B* **37**, 1593 (2004)

-
- [30] L. Landau, E. Lifchitz, *Mécanique quantique*, Physique théorique, tome III (MIR, Moscou, 1975)
- [31] S. Monturet, N. Lorente, Inelastic effects in electron transport studied with wave packet propagation, arXiv :0804.2365
- [32] T. Holstein, Studies of polaron motion Part. I. The molecular-crystal model, Ann. Phys. (NY) **8**, 325 (1959).
- [33] H. Ness, Coherent electron coupling and polaronlike transport in molecular wires ; Phys. Rev. B **63**, 125422 (2001)
- [34] D. J. Tannor, *Introduction to quantum mechanics : a time dependent perspective* (University Science, Sausalito, 1996)
- [35] Y. Meir, N. S. Wingreen, Landauer formula for a current through an interacting region, Phys. Rev. Lett. **68**, 2512 (1992)
- [36] H. Ness, Quantum inelastic electron-vibration scattering in molecular wires : Landauer-like versus Green's function approaches and temperature effects, J. Phys. : Condens. Matter **18**, 6307 (2006)
- [37] S. Mahapatra, N. Sathiyamurthy, Negative imaginary potentials in time-dependent quantum molecular scattering J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93** (5), 773 (1997)
- [38] J. K. Cullum, R. A. Willoughby, *Lanczos algorithms for large symmetric eigenvalue computations* (SIAM, 2002)
- [39] J. C. Lanczos, An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators, J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950)
- [40] A. G. Borisov, S. V. Shabanov, Lanczos pseudospectral method for initial-value problems in electrodynamics and its applications to ionic crystal gratings, J. Comput. Phys. **209**, 643 (2005)
- [41] M. Galperin, A. Nitzan, M. Ratner, Resonant inelastic tunneling in molecular junctions, Phys. Rev. B **73**, 045314 (2006)
- [42] J. -P. Gauyacq, Time delay for resonant vibrational excitation in electron-molecule collisions, J. Chem. Phys. **93** (1), 384 (1990)
- [43] U. Fano, Effects of configuration interaction and phase shifts, Phys. Rev. **124** (6), 1866 (1961)
- [44] Ph. Durand, I. Păidarova, F. X. Gadea, Theory of Fano profiles, J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. **34**, 1953 (2001)
- [45] P. Hyldgaard, S. Hershfiel, J. H. Davies, Resonant tunneling with electron-phonon interaction, Ann. Phys. **236**, 1 (1994)

- [46] T. Frederiksen, N. Lorente, M. Paulsson, From tunneling to contact : inelastic signals in an atomic gold junction from first principles, *Phys. Rev. B* **75**, 235441 (2007)
- [47] P. K. Hansma, Inelastic electron tunneling, *Phys. Rep.* **30**, 145 (1977)
- [48] J. R. Hahn, H. J. Lee, W. Ho, Electronic resonance and symmetry in single-molecule inelastic electron tunneling, *Phys. Rev. Lett.* **85** (8), 1914 (2000)
- [49] L. J. Lauhon, W. Ho, Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy : CO on Cu(001) and Cu(110), *Phys. Rev. B* **60** (12), R8525 (1999)
- [50] N. Lorente, R. Rurali, H. Tang, Single-molecule manipulation, *J. Phys. : Condens. Matter* **17** (13), S1049 (2005)
- [51] N. Lorente, H. Ueba, CO dynamics induced by tunneling electrons : differences on Cu(110) and Ag(110), *Eur. Phys. J. D.* **35**, 341 (2005)
- [52] F. E. Olsson, N. Lorente, M. Persson, STM images of molecularly and atomically chemisorbed oxygen on silver, *Surf. Sci.* **522**, L27 (2003)
- [53] M. A. Gata, P. R. Antoniewicz, Resonant tunneling through adsorbates in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B* **47** (20), 13797 (1993)
- [54] J. W. Negele, H. Orland, *Quantum many-particle physics* (Addison-Wesley, 1992)
- [55] I. Fernandez-Torrente, S. Monturet, K. J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, J. I. Pascual, Long-range interaction between molecules on a metal surface induced by charge transfer, *Phys. Rev. Lett* **99**, 176103 (2007)
- [56] J. Fraxedas, *Molecular organic materials : from molecules to crystalline solids* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2006)
- [57] Ch. Woll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, Determination of atom positions at stacking-fault dislocation on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev B* **39** (11), 7988 (1989)
- [58] T. Frederiksen, M. Paulsson, M. Brandbyge, A. -P. Jauho, Inelastic transport theory from first principles : Methodology and application to nanoscale devices, *Phys. Rev. B* **74**, 205413 (2007)
- [59] G. D. Mahan, *Many-particle physics*, third edition (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000)
- [60] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann, K. Kern, Self-organized growth of nanostructure arrays on strain-relief patterns, *Nature* **394**, 451 (1998)
- [61] K. Pohl, M. C. Bartelt, J. de la Figera, N. C. Bartelt, J. Hrbek, R. Q. Hwang, Identifying the forces responsible for self-organizing of nanostructures at crystal surfaces, *Nature* **397**, 238 (1999)

- [62] K. H. Lau, W. Kohn, Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms, *Surf. Sci.* **75**, 69 (1978)
- [63] P. Hylgaard, M. Persson, Long-ranged adsorbate-adsorbate interactions mediated by a surface-state band, *J. Phys. Cond. Matt.* **12** (1), L13 (2000)
- [64] K. Wierschem, E. Manousakis, Monolayer charged quantum films : a quantum simulation study, *Int. J. of Mod. Phys. B* **20**, 2667 (2006)
- [65] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H. -P. Rust, G. Pacchioni, H. -J. Freund, Control of the charge state of metal atoms on thin MgO Films, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 096107 (2007)
- [66] T. Yokoyama, T. Takahashi, K. Shinozaki, M. Okamoto, Quantitative Analysis of long-range interactions between adsorbed dipolar molecules on Cu(1110), *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206102 (2007)
- [67] A. E. Baber, S. C. Jensen, E. C. H. Sykes, Dipole-driven ferroelectric assembly of styrene on Au(111), *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6368 (2007)
- [68] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density functional theory : an approach to quantum many-body problem* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990)
- [69] M. Levy, Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v -representability problem, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **76**, 6062 (1979)
- [70] E. H. Lieb, *Phys. Rev.* **24**, 243 (1981)
- [71] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* **140**, B1133 (1965)
- [72] G. Kresse, J. Fürthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15 (1996) ; *Vienna ab-initio simulation package* (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>)
- [73] N. Lorente, M. Brandbyge, Theory of elastic and inelastic transport from tunnelling to contact, *Scanning Probe microscopies beyond imaging* (Ed : P. Samori, Wiley-VCH, Weinheim, 2006)
- [74] M. -L. Bocquet, H. Lesnard, S. Monturet, N. Lorente, Theory of elastic and inelastic electron tunneling, *Computational methods in catalysis and materials science* (Eds : R. A. van Santen, P. Sautet) *sous presse*
- [75] J. Tersoff, D. R. Hamman, Theory and application for the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983)
- [76] W. A. Hofer, A. S. Foster, A. L. Shluger, Theories of scanning probe microscopies at the atomic scale, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1287 (2003)

- [77] K. Stokbro, U. Quaade, F. Grey, Electric field effects in scanning tunneling microscope imaging, *App. Phys. A-Mat. and Process.* **66**, S907 (1998)
- [78] O. Paz, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez, J. M. Soler, Tip and surface determination from experiments and simulations of scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 056103 (2005)
- [79] J. Bardeen, Tunneling from a many-particle point of view, *Phys. Rev. Lett.* **6** (2), 57 (1961)
- [80] M. C. Payne, Transfer hamiltonian description of resonant tunnelling, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **19**, 1145 (1986)
- [81] S. Monturet, A. Arnau, N. Lorente, *non publié*
- [82] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 2745 (2002) ; *Spanish initiative for electronic simulations with thousands of atoms* (<http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>)
- [83] M. Switkes, C. M. Marcus, K. Campman, A. C. Gossard, An adiabatic quantum electron pump, *Science* **283**, 1905 (1999)
- [84] L. P. Kouwenhoven, A. T. Johnson, N. C. van der Vaart, C. J. P. M. Harmans, C. T. Foxon, Quantized current in a quantum-dot turnstile using oscillating tunnel barriers, *Phys. Rev. Lett.* **67** (12), 1626 (1991)
- [85] R. Rurali, N. Lorente, Metallic and semimetallic silicon (100) nanowires, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026805 (2005)
- [86] L. E. F. Foa Torres, S. Roche, Inelastic quantum transport and Peierls-like mechanism in carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 076804 (2006)
- [87] M. Nest, T. Klamroth, P. Saalfrank, The multiconfiguration time-dependent Hartree-Fock method for quantum chemical calculations, *J. Chem. Phys.* **122**, 124102 (2005)

Résumé

Cette thèse traite des effets inélastiques qui ont lieu au sein des courants électroniques. En utilisant un formalisme dépendant du temps, nous avons obtenu des résultats qui apportent une vision riche en renseignements au sujet du couplage électron-phonon. Nous avons pu comparer cette méthode à une approche indépendante du temps, pour en analyser les avantages et inconvénients. Finalement, une étude de chimie quantique est présentée dans le cadre de la microscopie à effet tunnel (STM). Nous avons étudié la chimisorption d'une molécule de tétrathiafulvalène sur une surface d'or: le calcul du transfert de charge vers la surface, du dipôle induit, puis la simulation d'images STM ont été effectués sur la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Mots-clés

Transport électronique
Effets inélastiques
Fonction de Green hors-équilibre
Tétrathiafulvalène
Théorie de la fonctionnelle de la densité

Abstract

This thesis deals with inelastic effects in electronic currents. We developed a time-dependent technique and show that this approach gives rich insight into electron-phonon coupling during transport. We compare our results with a time-independent technique and analyse the validity of our model. Finally, the results of a quantum chemistry calculation are presented in the framework of scanning tunneling microscopy (STM). We study the chemisorption of a tetrathiafulvalene molecule on a gold surface by performing the calculation of the charge transfer, the induced dipole, and the STM images using the density functional theory.

Key words

Electronic transport
Inelastic effects
Non-equilibrium Green's function
Tetrathiafulvalene
Density functional theory