

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE : DES SCIENCES

DEPARTEMENT : DE PHYSIQUE

THESE DE DOCTORAT

SPECIALITE : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par :

ZERIRGUI Djamel

Sujet :

***Propriétés dynamiques et de diffusion d'une molécule polyatomique
sur un substrat métallique***

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. Hellal	Slimane	Professeur	U.M.M.T.O	Président
Mr. Tigrine	Rachid	Professeur	U. Ahmed Draia Adrar	Rapporteur
Mr. Khater	Antoine	Professeur	U. du Maine, le Mans France	Co-Rapporteur
Mr. Bradai	Djamel	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Mr. Saidi	Mohamed	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Mr. Chadli	Rabah	M.C.A	U.M.M.T.O	Examineur

Soutenue le : 26/ 11 / 2015

Remerciements

*Premièrement, je tiens à remercier vivement le Professeur **TIGRINE Rachid**, de m'avoir accepté au sein de l'équipe « Excitations magnétiques et vibrationnelles des systèmes de basse dimensionnalité » du laboratoire de Physique et Chimie Quantique, et aussi de tout le temps qu'il m'a consacré, sa patience, son écoute, sa disponibilité et ses nombreux conseils qui m'ont beaucoup fait progresser dans la réalisation de ce travail de recherche. Je tiens à remercier vivement le professeur Antoine Khater du laboratoire de physique de l'état condensé (LPEC) de l'université du Maine au Mans en France en acceptant d'être Co-rapporteur.*

*Je suis très reconnaissant aux membres de jury de m'avoir fait l'honneur d'évaluer mon travail de thèse. Je remercie tout particulièrement le Professeur **Hellal Slimane**, de l'université M. Mammeri, d'avoir accepté de présider le jury. Mes remerciements vont aussi aux examinateurs, le Professeur **Bradai Djamel** et le Professeur **Saidi Mohamed** de l'USTHB, le Dr **Chadli Rabah** Maitres de conférences (A) de l'université M. Mammeri pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté mon invitation d'être membres de jury.*

Si le chemin parcouru durant ces années est passé par des hauts et des bas, qui sont difficile à surmonter, cela n'a été possible que grâce à la présence de ma famille. Mes plus grand remerciements à mes parents, ma fille Katia et mes frères et sœurs et à ma grande famille, ainsi que mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances, et le soutien qu'ils m'ont apporté lors des passages parfois difficiles que j'ai traversé.

Un grand merci à ma femme de m'avoir soutenue dans les moments difficiles, d'avoir endurée mes périodes de doutes et mes emportements fréquents. Bref, merci de me supporter et de m'aimer tel que je suis.

Parce que sans eux ce mémoire ne serait pas: MERCI A TOUS.

ZERIRGUI Dj.

Tables des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Théorie de la dynamique de réseau cristallin	7
1.1 Introduction.....	7
1.2 L'approximation harmonique.....	8
1.3 Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique.....	9
1.3.1 Excitation élémentaire dans un cristal (les phonons).....	9
1.3.2 La théorie de la dynamique du réseau.....	9
1.3.3 Modes normaux de vibrations.....	12
1.3.3.a Modes normaux de vibration d'un système de points.....	12
1.3.3.b Modes normaux de vibrations.....	13
1.3.4 Effets des impuretés sur les vibrations du réseau.....	14
a) Modes localisés.....	15
b) Modes normaux de vibration de surface.....	15
c) Modes localisés de vibration de surface.....	16
1.4 Quelques techniques expérimentales pour la détection des phonons.....	16
1.4.1 La spectroscopie de diffusion Raman.....	17
1.4.2 La spectroscopie de diffusion Brillouin.....	20
1.4.3 La spectroscopie de diffusion inélastique des neutrons.....	22
1.5 Adsorption à la surface d'un matériau.....	25
1.5.1 Adsorption physique.....	26
1.5.2 Adsorption chimique.....	26
1.5.3 Chaleur d'adsorption.....	27
1.5.4 Isothermes d'adsorption.....	27
1.5.5 Isotherme de Langmuir.....	28
1.6 La méthode de raccordement.....	28
1.6.1 Principe de la méthode	29
Références.....	32
Chapitre 2: Dynamique vibrationnelle d'une chaîne diatomique adsorbée sur une surface cubique	34
2.1 Introduction.....	34
2.2 Description du modèle.....	36

2.3 Dynamique vibrationnelle dans les régions de volume loin du défaut.....	39
2.4 Dynamique vibrationnelle en présence de défaut.....	42
2.4.1 Cas d'adsorption sur des sites linéaire (on-top).....	42
2.4.1.1 Matrice dynamique du système.....	42
2.4.1.2 Définition de la matrice de raccordement.....	44
2.4.2 Cas d'adsorption sur des sites ternaires.....	47
2.4.2.1 La matrice dynamique.....	47
2.4.2.2 La matrice de raccordement.....	49
2.4.3 Cas d'adsorption sur des sites pontés.....	49
2.4.3.1 La matrice dynamique.....	49
2.4.3.2 La matrice de raccordement.....	51
2.5 Résultats et discussion.....	52
2.5.1 Propriétés vibrationnelles en volume.....	52
2.5.2 Propriétés vibrationnelles en présence de défaut.....	54
2.5.2.1 Les états localisés.....	54
2.5.2.2 Spectres des densités d'états vibrationnelles.....	59
2.6 Conclusion.....	67
Références	68

Chapitre 03 : Diffusion d'onde par une chaîne de molécule adsorbée sur une surface cubique simple.....69

3.1 Introduction.....	69
3.2 Description de guide d'onde parfait.....	71
3.3 La vitesse de groupe.....	74
3.4 Diffusion phononique.....	75
3.4.1 Présentation de guide d'onde.....	75
3.4.2 Calcul des coefficients de transmission et de réflexion.....	77
3.4.3 Conductance phononique.....	79
3.5 Résultats et discussion.....	79
3.5.1 Les coefficients de transmissions et de réflexion.....	79
3.5.1.1 Les caractéristiques générales des spectres.....	79
3.5.1.2 Etude en fonction du rapport des constantes de forces r	82
3.5.1.3 Etude en fonction des constantes de forces du réseau.....	83
3.5.1.4 Etude en fonction de la masse des atomes de la molécule.....	85

3.5.1.5 Constante de force ri	88
3.5.2 La conductance phononique.....	89
3.6 Conclusion.....	90
Références	92
Chapitre 04 : Dynamique vibrationnelle et Diffusion d'ondes élastique par une chaîne diatomique adsorbée sur une surface métallique cubique à faces centrées.....	94
4.1. Introduction.....	94
4.2. Description du modèle.....	95
4.3. Dynamique vibrationnelle dans les régions de volume loin du défaut.....	97
4.4. Les résultats numériques obtenus.....	99
4.4.1 Propriétés vibrationnelles en volume.....	99
4.4.2 Dynamique vibrationnelle en présence du défaut.....	103
4.4.2.1. Cas d'adsorption sur des sites linéaires.....	103
4.4.2.2. Cas d'adsorption sur des sites pontés : (bridge).....	105
4.4.2.3. Cas d'adsorption sur des sites ternaires (hollow).....	108
4.5. Discussion et analyse des résultats obtenus.....	110
4.5.1 Les états de phonons localisés	110
4.5.2 Les densités d'états phononiques.....	111
4.5.3 Coefficients de transmission et de réflexion.....	112
4.5.4 Conductance phononique.....	113
4.6. Conclusion.....	115
Références	117
Chapitre 05 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées CO/Cu(100), CO/Ni(100) et CO/Pd(100).....	118
5.1. Introduction.....	118
5.2. Description des systèmes de surfaces étudiés.....	121
5.3. Dynamique vibrationnelle des surfaces en présence de CO.....	122
5.3.1. Dynamique vibrationnelle des atomes en volume.....	122
5.3.2. Dynamique vibrationnelle en surface.....	125
5.3.2.1. Cas d'adsorption sur des sites linéaires.....	125
5.3.2.2. Cas d'adsorption sur des sites pontés.....	132

5.4 Discussion et interprétation des résultats numériques.....	134
5.4.1. Propriétés vibrationnelles en volume.....	134
5.4.2. Les états localisés des systèmes étudiés.....	136
5.4.2.1. Le cas de CO/Pd(100) sur des sites linéaires et pontées.....	136
5.4.2.2. Le cas de CO/Cu(100) sur des sites linéaires et pontées.....	139
5.4.2.3. Le cas de CO/Ni(100) sur des sites linéaires et pontées.....	141
5.4.3. Spectres des densités d'états vibrationnelles.....	143
5.4.3.1. La surface Cu(100)	144
5.4.3.2. La surface Ni(100)	145
5.4.3.3. La surface Pd(100)	146
5.5 Conclusion.....	147
Références.....	149
Conclusion générale.....	151

Introduction générale

Parmi les différents états de la matière (gaz, liquide, solide), l'état solide, et plus particulièrement l'état cristallin, a procuré très tôt aux scientifiques un large champ d'investigations, aboutissant à de fructueux résultats [1-5]. En effet, ce milieu présente des propriétés de symétrie intéressantes dans l'espace réel (symétrie du réseau cristallin) qui permettent une simplification relative de la compréhension des phénomènes collectifs et aussi une modélisation plus aisée de ses propriétés physiques.

Cependant, tout solide est terminé par une surface qui délimite son volume. Les propriétés physiques de volume se trouvent alors fortement modifiées comparées à celles de surface qui voient, à la fois sa structure cristallographique et électronique subir des modifications importantes. Etant donné que la surface présente un arrangement de motifs d'ions, d'atomes ou de molécules sérieusement perturbés par rapport à celui périodique du volume, ainsi que suivant la direction perpendiculaire à la surface, on assiste à une brisure de symétrie de translation.

Ces propriétés procurent à la surface un intérêt technologique de première importance autant dans le domaine de l'électronique, de l'optique ou du magnétisme, que dans celui de l'adhésion ou bien de la catalyse, puisqu'elles régissent les interactions du milieu environnant avec le solide [6-8]. Ainsi beaucoup d'applications pratiques des cristaux dépendent de l'état de leurs surfaces et de leurs propriétés. La compréhension de ces diverses propriétés physico-chimiques passe par une connaissance de leur structure, c'est-à-dire de l'arrangement ordonné ou non des atomes en surface.

Par ailleurs, la description de la structure des surfaces, à l'échelle atomique, ne peut souvent pas se faire sans considérer la forme macroscopique de la surface à l'échelle micrométrique ou sub-micrométrique que l'on désigne aussi sous le terme de morphologie de la surface, rendue possible son observation dans l'espace direct par le développement des techniques de microscopies à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) [9] ou à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM) [10]. L'étude de la morphologie, permet de mettre en évidence l'existence de phénomènes aussi importants que la transition rugueuse, la croissance cristalline, l'épitaxie ou les réactions catalytiques, ou encore de comprendre la forme d'équilibre des cristaux. En effet, les

propriétés physiques d'une surface sont sensibles à sa structure atomique, à sa morphologie et à sa composition chimique, qui dépendent fortement de la nature de matériau, de son milieu environnant ainsi que des conditions de sa formation.

Divers moyens existent pour l'obtention des surfaces solides, allant de la fracture, du clivage ou de l'érosion, jusqu'à la formation par un processus de croissance cristalline, autour d'un germe ou par dépôt sur un substrat. Par rapport aux surfaces idéales, les surfaces solides réelles sont non seulement polluées, mais même parfaitement polie sont très rugueuses à l'échelle microscopique et conservent des aspérités de l'ordre du micron, en particulier, l'existence de défauts tels que marches, crans, adatoms ou adlacunes qui sont des états structuraux inconnus dans la structure massive. Ces défauts servent de sites privilégiés pour l'adsorption et la nucléation, de fait de la présence sur la surface des sites ayant une coordination non saturée. Ces défauts ont une influence sensible sur les propriétés des surfaces du point de vue de la vitesse de leur croissance, des phénomènes d'adsorption, d'évaporation, de diffusion et de catalyse superficielles [11-16].

Afin de comprendre le transport de l'énergie dans ces processus cités ci-dessus, il serait très important de connaître la structure des modes vibrationnelles en surface. La connaissance de toutes les fréquences propres d'un système et les mesures des courbes de dispersion associées donnent accès aux propriétés thermodynamiques vibrationnelles, et peuvent justement fournir des informations concernant ces structures et les forces inter-atomiques mises en jeu par les différentes espèces en présence. Des techniques expérimentales se sont développées, comme par exemple la diffraction inélastique d'atomes d'hélium IHAS [17] et la spectroscopie d'électrons EELS [18], qui ont permis de déterminer les courbes de dispersion de certains modes localisés ou résonants des surfaces des systèmes ordonnés et désordonnés.

D'autre part, à coté de ces techniques d'analyses, beaucoup de modèles, ainsi que des méthodes de calcul qui apportent un aspect quantitatif pour interpréter les phénomènes observés par les expériences ont été proposées et adoptées pour l'étude des propriétés vibrationnelles des surfaces des systèmes ordonnés et désordonnés. Particulièrement, la diffusion de phonons a été abordée par la méthode de raccordement proposée par Feuchtwang [19] et révisée par Szeftel et Khater [20,21]. Les auteurs ont

montré que les défauts jouent un rôle d'un générateur des états d'énergie localisés ou phonons dans son voisinage [22-24]. Ces derniers pénètrent dans le continuum de vibration associé à la première zone de Brillouin. Ces interactions avec le continuum d'énergie de volume peuvent alors donner naissance à des structures résonantes dans les spectres et produisent des fluctuations dans la conductance phononique du système.

L'introduction d'imperfections dans le réseau cristallin conduit généralement à deux effets : une perturbation de la fréquence des modes normaux permis qui s'avère être très faible, et l'apparition d'un mode de vibrations dans la région de fréquences interdites, appelé mode localisé. Les modes localisés peuvent être optiquement actifs et donnent lieu à une bande d'absorption dans la région de fréquences interdites. Lorsque l'impureté est en surface, les modes de vibrations concernant ces imperfections sont appelés des modes de surface susceptibles aussi de donner lieu à une absorption optique [25,26].

Dans le but de comprendre le transport énergétique dans les processus catalytiques ayant lieu sur des surfaces présentant des adsorbats, il serait intéressant de connaître la structure des modes de vibrations sur ce type de surfaces. Cela a motivé le présent travail, qui vise à calculer les propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées sur lesquelles sont adsorbées des molécules diatomiques en utilisant la théorie de raccordement.

La thèse est structurée en cinq chapitres :

Dans le premier chapitre de notre travail, nous avons rappelé quelques généralités et concepts de base conçues pour l'étude de la dynamique vibrationnelle. Dans la première partie, nous avons rappelé le formalisme utilisé pour l'étude de la dynamique vibrationnelle dans le cadre de l'approximation harmonique ainsi que la notion des modes normaux et des modes qui apparaissent en présence des défauts, et quelques techniques expérimentales utilisées pour l'étude des spectres des phonons. Dans la deuxième partie, nous avons rappelé quelques notions sur l'adsorption d'atomes et de molécules sur une surface métallique. La fin de ce chapitre est consacrée à la méthode de raccordement appliquée dans cette thèse.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la dynamique vibrationnelle des atomes d'un seul plan d'une surface métallique de structure cubique simple, sur laquelle

est adsorbée une chaîne de molécules diatomiques suivant la direction [001]. Nous avons appliqué la théorie de raccordement pour le calcul des courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les densités spectrales et d'états locales, pour trois positions différentes d'adsorption de la chaîne diatomiques sur la surface, en outre ; pour des sites *d'adsorption linéaires (on-top en anglais)*, *sites pontés (bridge)* et *sites ternaires (hollow)*. Nos résultats numériques sont obtenus à l'aide des programmes que nous avons élaborés sous MATLAB.

Dans le troisième chapitre, nous avons rappelé les étapes de la mise en œuvre de la méthode de raccordement pour déterminer les spectres des coefficients de transmission et de réflexion ainsi que la conductance phononique des trois systèmes présentés dans le deuxième chapitre. Afin de connaître l'influence de la chaîne diatomique sur les propriétés de diffusion élastique de phonons dans un guide d'onde quasi-plan, nous avons calculé les coefficients de transmission et de réflexion ainsi que la conductance phononique et nous avons étudié l'évolution en fonction de la masse des atomes défauts et des différentes constantes de forces utilisées.

Afin de connaître l'influence de choix de la structure cristalline de la surface métallique, le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dynamique vibrationnelle des atomes d'un seul plan d'une surface métallique de structure cubique à faces centrées, sur laquelle est adsorbée une chaîne de molécules diatomiques suivant la direction [001]. Nous avons déterminé les spectres phononiques (les états localisés, les densités d'états et spectrales, les coefficients de transmission et de réflexion ainsi que la conductance phononique), et nous avons étudié l'évolution aussi en fonction de la masse des atomes défauts et des différentes constantes de forces utilisées.

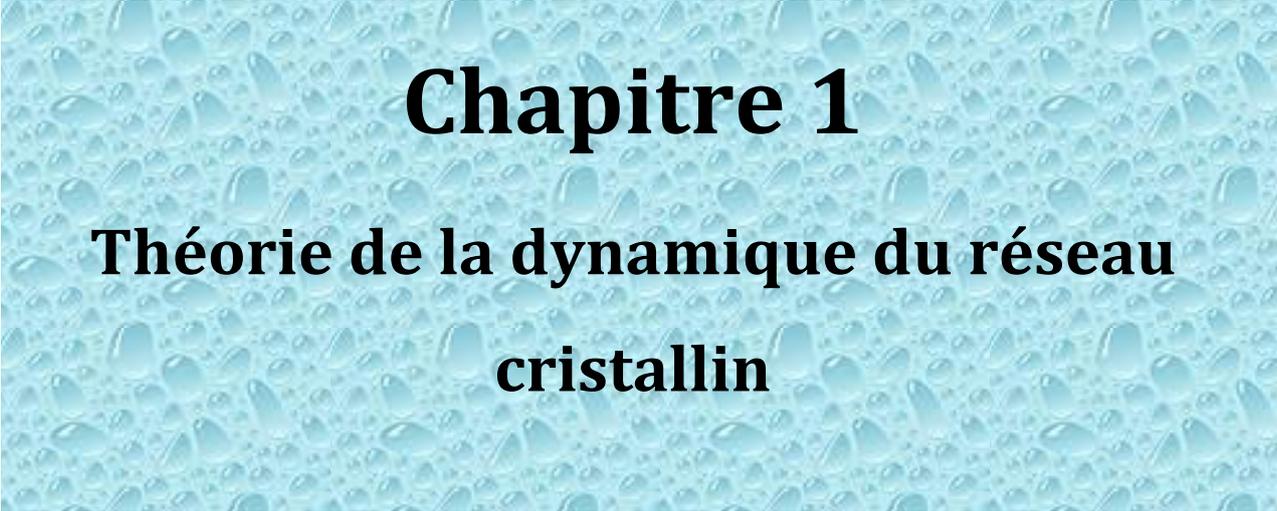
Enfin, dans le dernier chapitre nous avons appliqué la théorie de raccordement pour le calcul des propriétés vibrationnelles (courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les densités d'états locales) des surfaces (100) d'un substrat du Cuivre, du Nickel et du Palladium sur lesquelles sont adsorbées des molécules CO sur des sites linéaires ainsi que sur des sites pontés.

Nous terminons notre travail par une conclusion générale qui illustre les principaux résultats obtenus à travers notre étude avec des perspectives que notre

approche offre dans le domaine de recherche sur les surfaces métalliques avec adsorbats.

Références

- [1] Feng Duan and Jin Guojun, *Introduction to condensed matter physics*, World Scientific, Singapore, (2005).
- [2] Bernard Pullma, *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, Fayard (1995).
- [3] N.W. Ashcroft & N.D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editions 1976.
- [4] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod 1983.
- [5] P.M. Chaikin & T.C. Lubenski. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University Press 1995
- [6] H. Lüth, *Surfaces et interfaces of solids*. Éd. Springer-Verlag (1993).
- [7] *Structure and dynamics of surfaces II*. Éd. W. Schommers et P. von Blanckenhagen, Topics in current physics. Springer-Verlag (1987).
- [8] P. A. Dowben et A. Miller, *Surface segregation, related phenomena*. Éd. CRC Press (1990).
- [9] M. Giesen, J. Frohn, M. Poensgen, J. F. Wolf et H. Ibach. *J. Vac. Sci. Technol.*, A10 (4) : 2597, (1992).
- [10] SALVAN. F. *Microscopie à sonde locale*. P895, traité Analyse et Caractérisation, avr. 1989.
- [11] Cabrera (N.) and Burton (W. K.), *Disc. Faraday Soc.*, 1959, 28
- [12] Bassett (G. A.), *Nature, Lond.*, 1963, 198, 468.
- [13] Ehrlich (G.), In: *Structure and Properties of thin films* (New York: John Wiley and Sons, 1959).
- [14] Gomer (R.), *Disc. Faraday Soc.*, 1959, 28, 23.
- [15] Germer (L. H.) and Macrae (A. U.), *J. Chem. Phys.*, 1962, 36, 1555.
- [16] Rootsart (W. J. M.), Von Reijen (L. L.) and Sachtler (W. M. H.), *J. Catalysis*, 1962, 1, 416. 23.
- [17] S. Rousset, S. Gauthier, O. Siboulet, J.C. Girard, S. de Cheveigné, M. Huerta-Garnica, W. Sacks, M. Belin et J. Klein. *Ultramicroscopy*, 42-44 :515, (1992).
- [18] L. Masson, L. Barbier et J. Cousty. *Surf. Sci.*, 317 :L1115, (1994).
- [19] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.*, 155 (1967) 731.
- [20] J. Szeftel, A. Khater, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 20 (1987) 4725.
- [21] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S d'Addato, N. Auby, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 21 (1988) 2113.
- [22] A. Virlovet, A. Khater, H. Aouchiche, O. Rafil and K. Maschke, *Phys. Rev. B*59 (1999) 4933.
- [23] M. Belhadi, O. Rafil, R. Rachid, A. Khater, J. Hary, A. Virlovet, and K. Maschke, *Eur. Phys. J. B*15 (2000) 435.
- [24] M. Belhadi, A. Khater, O. Rafil, J. Hary and R. Rachid, , *Phys. Status Solidi J. B*228 (2001) 685.
- [25] E. J. Routh, « Dynamics of a system or rigid bodies », Reprint Dover, New York, 1955.
- [26] EL. W. Montrol, R. B. POTTS, *Phys. Rev.*, 1955, 100, 525.



Chapitre 1

Théorie de la dynamique du réseau cristallin

1.1. Introduction

L'étude de la variation de l'énergie totale d'un matériau autour de sa position d'équilibre permet d'avoir accès à un très grand nombre de ses propriétés physiques, telles que ses propriétés élastiques, mais aussi vibrationnelles. Or, les propriétés vibrationnelles d'un solide ont un grand impact sur ses caractéristiques physiques, comme par exemple l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température ou les effets de dilatation thermique [1].

Le cristal est le siège d'ondes élastiques qui décrivent les déplacements relatifs des atomes en fonction de leurs positions respectives et du temps. L'énergie de ces ondes élastiques est quantifiée et leur mode propre correspondant à une valeur possible de l'énergie est appelé phonon, par analogie avec le photon pour les ondes électromagnétiques. Les ondes élastiques sont formées de phonons, qu'elles soient

créées par des impulsions extérieures ou simplement par l'agitation thermique. Le phonon est une quasi particule caractérisée par un vecteur d'onde et une pulsation.

Comme cité précédemment, les propriétés physiques d'un matériau dépendent a priori globalement du comportement des électrons et des ions qui le composent. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Dans ce contexte, les propriétés peuvent elles aussi, en bonne approximation, être séparées en, d'une part, celles déterminées par les électrons et, d'autre part, celles reliées au mouvement des ions autour de leurs positions d'équilibres.

Le problème de la dynamique de réseau est de chercher et caractériser les modes de vibration d'un cristal. Il s'agit de calculer les énergies ou les fréquences de vibration des phonons indépendants en fonction du vecteur d'onde \vec{q} . Les grandeurs nécessaires au calcul des fréquences sont les constantes de force entre les différentes paires d'atomes.

Après avoir présenté le formalisme de la dynamique de réseau classique dans lequel interviennent les constantes de force, nous décrivons quelques méthodes expérimentales utilisées dans la littérature pour accéder au spectre de phonons. Par la suite, nous donnons quelques notions fondamentales du phénomène d'adsorption, et nous terminerons le chapitre par une présentation, un peu détaillée, de la méthode de raccordement.

1.2. L'approximation harmonique

L'approximation harmonique est une description simple du potentiel d'interaction total rendue possible par les très petits déplacements des atomes au voisinage de l'équilibre.

Pour introduire l'approximation harmonique nous examinons un potentiel à deux corps $V(\vec{r})$ ou \vec{r} désigne la séparation interatomique et dont l'allure générale est représentée sur la figure (1.1). Ce potentiel peut être développé en une série de Taylor en puissance du faible déplacement $\vec{u} = \vec{r} - \vec{r}_0$ autour de sa position d'équilibre \vec{r}_0 selon :

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r}_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}}\right)_{\vec{r}_0} \cdot \vec{u} + \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \vec{r}^2}\right)_{\vec{r}_0} \cdot \vec{u}^2 + \dots \quad (1.1)$$

Le premier terme est constant et n'intervient pas dans les problèmes de dynamique. Le coefficient du deuxième terme a la dimension d'une force qui disparaît à la configuration d'équilibre mécanique. L'approximation harmonique consiste à ne prendre en

considération que le terme quadratique \bar{u}^2 . Dans cette approche un atome du cristal peut être visualisé comme étant attaché par des ressorts harmoniques aux autres atomes. Il peut être décrit par un oscillateur harmonique à trois dimensions pour lequel le terme $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \bar{r}^2}\right)_{\bar{r}_0}$ représente la constante de force inter-atomique. Le caractère harmonique de l'énergie potentielle totale résulte de la somme des potentiels de paires.

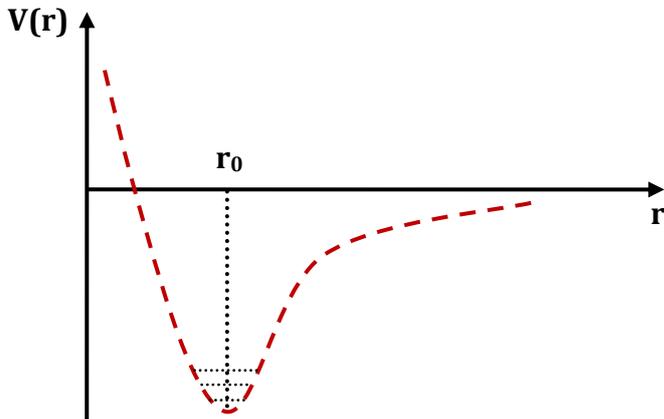


Figure 1.1 : Courbe de potentiel interatomique typique entre deux corps dans un cristal. r_0 est la distance interatomique d'équilibre.

1.3. Dynamique du réseau dans l'approximation harmonique

1.3.1. Excitation élémentaire dans un cristal (les phonons)

Dans le modèle classique, de l'approximation harmonique, la dynamique cristalline est analysée au moyen d'une combinaison linéaire de $3N$ modes de vibration appelés modes normaux. Un mode normal de vibration correspond à une onde progressive de la forme $\vec{B} \exp[-i(\omega t - \vec{q}\vec{r})]$ où \vec{q} indique la direction de propagation de l'onde, ω la pulsation et \vec{B} l'amplitude de l'onde. Les énergies des modes normaux d'un cristal sont quantifiées : pour le vecteur \vec{q} , les énergies sont $\left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega(\vec{q})$ avec n_q entier ≥ 0 . Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ est associé à une excitation élémentaire appelée phonon. De plus, le phonon représente un quantum d'énergie vibrationnelle du cristal.

1.3.2 La théorie de la dynamique du réseau

Dans ce paragraphe nous résumons les bases de la dynamique de réseau classique décrites dans tous les ouvrages qui traitent ce sujet [2,3].

On suppose un cristal parfait, périodique contenant N atomes et dont la maille élémentaire comprend p atomes. Une maille est repérée par un indice α et les atomes de la maille par un indice l . Le déplacement d'un atome l de la maille α par rapport à sa

position d'équilibre est désigné par un vecteur \vec{u}_l^α dont les composantes sont exprimées dans un repère cartésien.

L'énergie cinétique du système à N atomes s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_{cell}} \sum_{l=1}^p M_l (\dot{\vec{u}}_l^\alpha)^2 \quad (1.2)$$

où M_l est la masse de l'atome l et $N_{cell} = \frac{N}{p}$ le nombre de cellules du cristal.

L'énergie potentielle V du cristal est une fonction des positions instantanées des atomes, elle est développée autour de la position d'équilibre et se met sous la forme :

$$V = V_0 + \phi \quad (1.3)$$

V_0 est l'énergie potentielle à l'équilibre, le terme du premier ordre en u_{li}^α est nul à l'équilibre mécanique et ne figure pas dans Eq. (1.2). Le terme du second ordre ϕ correspond à l'approximation harmonique et s'écrit :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} \sum_{\beta kj} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta} \quad (1.4)$$

α et β précisent les mailles élémentaires du cristal, l et k les atomes de la maille et i et j les coordonnées.

Les constantes de force dans l'espace direct $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ sont définies par la relation :

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\alpha li} \sum_{\beta kj} \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{li}^\alpha u_{kj}^\beta \quad (1.5)$$

Où

$$\phi_{likj}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{li}^\alpha \partial u_{kj}^\beta} \quad (1.6)$$

Les équations du mouvement des atomes déduites des équations de Lagrange

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial E_c}{\partial \dot{u}_{li}^\alpha} + \frac{\partial V}{\partial u_{li}^\alpha} = 0 \quad (1.7)$$

vérifient les relations (pour tout β, l, i) :

$$M_l \ddot{u}_{li}^\alpha + \sum_{\beta kj} \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^\beta = 0 \quad (1.8)$$

et forment un système de $3N$ équations couplées.

La périodicité de la structure cristalline impose une solution de la forme :

$$u_{ii}^\alpha(\vec{q}) = B_{ii}(\vec{q}) \exp[-i\omega t + i\vec{q}\vec{r}^\alpha] \quad (1.9)$$

avec $B_{ii}(\vec{q})$ étant l'amplitude du déplacement.

Par substitution dans le système d'équations (1.8) et multiplication par $\exp[-i\omega t + i\vec{q}\vec{r}^\alpha]$ on obtient (pour tout β, l, i) :

$$-M_l \omega^2 B_{li}(\vec{q}) + \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \left\{ \sum_{\beta} \phi_{likj}^{\alpha\beta} \exp[i\vec{q}(\vec{r}^\beta - \vec{r}^\alpha)] \right\} B_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (1.10)$$

Dans l'expression figurant entre crochets, la somme sur β s'effectue sur toutes les mailles du cristal. Comme les constantes de forces exprimées dans l'espace direct ne dépendent que de la distance relative entre les mailles α et β , l'origine α ne joue aucun rôle et peut être mise égale à zéro.

On définit alors par la relation suivante les éléments de la matrice dynamique D_{likj} :

$$D_{likj}(\vec{q}) = \sum_{\beta} \phi_{likj}^{\alpha\beta} \exp[i\vec{q}\vec{r}^\beta] \quad (1.11)$$

qui est une simple transformée de Fourier des constantes de forces dans l'espace réel $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$.

Le système d'équations initial de mouvement des atomes de dimension $3N$ se réduit par l'emploi des fonctions de Bloch u_{ii}^α à un système à $3p$ équations couplées :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 [M_l \omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - D_{likj}(\vec{q})] B_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (1.12)$$

La résolution de ce système fournit les fréquences de vibration $\omega(\vec{q})$ et les amplitudes de vibration. Le quantum d'énergie $\hbar\omega(\vec{q})$ correspond au phonon de fréquence $\omega(\vec{q})$.

La matrice à diagonaliser est rendue hermétique en introduisant un vecteur propre dont l'amplitude est $a_{li} = \sqrt{M_l} B_{li}$ ce qui conduit au système :

$$\sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \left[\omega^2 \delta_{lk} \delta_{ij} - \frac{D_{likj}(\vec{q})}{\sqrt{M_l M_k}} \right] \sqrt{M_k} B_{kj}(\vec{q}) = 0 \quad (1.13)$$

Les forces exercées sur les atomes sont reliées aux constantes de force $\phi_{likj}^{\alpha\beta}$ par la relation

$$F_{li}^{\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{li}^{\alpha}} = -\sum_{\beta} \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^3 \phi_{likj}^{\alpha\beta} u_{kj}^{\beta} \quad (1.14)$$

Où ϕ_{likj} la force exercée sur l'atome (l, α) dans la direction i due au déplacement de l'atome (β, k) dans la direction j .

La relation (1.14) peut être utilisée pour calculer les constantes de force si l'on dispose des forces par rapport aux déplacements cartésiens de tous les atomes. Ce résultat est obtenu par la méthode dite "des déplacements finis".

Pour récapituler, le calcul de phonon dans l'approximation harmonique exige de connaître, soit par l'expérience ou le calcul, les constantes de force comme point de départ. A partir des constantes de force, on peut construire la matrice dynamique pour un point \vec{q} de la zone de Brillouin. Puis, on résout l'équation aux valeurs propres et aux vecteurs propres, pour déterminer les fréquences $\omega(\vec{q})$. Ce procédé est répété pour chaque \vec{q} pour lequel on désire des informations sur les fréquences de phonon ou les vecteurs propres. La représentation des fréquences $\omega(\vec{q})$ en fonction de \vec{q} constitue les courbes de dispersion.

1.3.3 Modes normaux de vibrations

1.3.3.a Modes normaux de vibration d'un système de points

Il est possible de décomposer le mouvement compliqué et désordonné d'un système de points matériels en mouvements plus simples en supposant que ces mouvements sont de petite amplitude (principe des petits mouvements). À chaque instant, la position du système de points sera donnée par la somme géométrique des positions qu'aurait le système s'il était seulement soumis aux mouvements élémentaires. Ces mouvements élémentaires prennent le nom de **modes normaux de vibration**. La théorie des groupes permet de prévoir que :

1. Ces modes normaux sont en petit nombre ;
2. Ces modes normaux sont **indépendants les uns des autres**. Si la molécule arrive à vibrer réellement dans un de ces modes (ce qui est impossible pendant longtemps en raison des collisions moléculaires) aucune autre vibration se sera excitée; elle continuera à vibrer dans ce mode ;
3. Dans chaque mode normal, les **noyaux vibrent en phase** et avec **la même fréquence**.

► On peut obtenir le nombre des modes normaux de vibration à l'aide de considérations simples. Chacun des N atomes d'une molécule poly-atomique non linéaire a trois degrés de liberté. En effet, il peut se déplacer indépendamment selon chacun des trois axes du trièdre trirectangle.

La molécule dans son ensemble a donc $3N$ degrés de liberté. Parmi ces $3N$ degrés de liberté, trois correspondent à une translation de la molécule entière le long des trois axes et trois correspondent à une rotation de la molécule autour de chacun des axes.

► Ceci laisse $3N - 6$ degrés de liberté de vibration. On démontre qu'il existe précisément $3N - 6$ modes normaux de vibration. Une molécule linéaire possède $3N - 5$ modes normaux car elle a seulement deux degrés de liberté de rotation (la rotation autour de l'axe inter nucléaire étant triviale puisque le moment d'inertie est nul ; elle ne met en cause aucun échange d'énergie).

1.3.3.b Modes normaux de vibrations.

La courbe de ω en fonction de k représente la relation de dispersion du système. La branche supérieure est communément appelée branche optique et la bande inférieure branche acoustique. La branche acoustique est caractérisée par le fait que $\omega \rightarrow 0$ lorsque $k \rightarrow 0$. De plus, dans la même limite, $\omega \rightarrow 0$, le rapport des amplitudes correspondantes est de 1. Ceci signifie que pour les ondes acoustiques les deux atomes de la maille se déplacent pratiquement en phase comme un ensemble rigide.

Pour $k \rightarrow 0$, la branche optique tend vers une valeur de fréquence finie. Le mouvement des deux atomes dans la maille se fait en opposition de phase et le centre de masse reste fixe. Ce mouvement de deux charges de signes opposés donne naissance à un moment dipolaire électrique oscillant, totalement absent dans la branche acoustique où les charges de signes opposés se déplacent à l'unisson.

En trois dimensions, la relation de dispersion en ω^2 de degré $3n$ donne $3n$ fréquences pour chaque k . On démontre facilement que toutes les valeurs sont prises en considération si l'on restreint k à l'intérieur d'une cellule de réseau réciproque appelée première zone de Brillouin.

Le nombre de cellules unitaires dans le volume V étant N , et comme il y a $3n$ ondes pour chaque k , le nombre total de modes est exactement le nombre de degrés de

liberté des atomes contenus dans V . Les $3nN$ modes sont distribués entre $3n$ branches dont $3n - 3$ branches optiques et 3 branches acoustiques.

Les modes normaux de vibration, aussi bien des branches optiques que des branches acoustiques, sont des ondes progressives

$$u_{kn} = \exp(i\vec{k}\vec{R}_n) U_k \quad (1.18)$$

où U est un vecteur qui peut être, soit à peu près colinéaire avec le vecteur de propagation k : c'est l'onde longitudinale, soit presque normal à k : c'est l'onde transversale. Dans une onde transversale, le champ électrique E s'annule partout et la fréquence de vibration est essentiellement déterminée par les forces de rappel locales. Dans l'onde longitudinale, il y a une composante moyenne non nulle du champ électrique qui ajoute une force de rappel additionnelle ; de ce fait, la fréquence des modes longitudinaux est toujours supérieure aux fréquences des modes transversaux.

Les modes transversaux sont généralement doublement dégénérés du fait qu'il existe deux directions de vibrations indépendantes, perpendiculaires à un axe, pour lesquelles les vibrations des atomes ont les mêmes énergies.

1.3.4. Effets des impuretés sur les vibrations du réseau

Les modifications du spectre de phonons d'un cristal, dues à la présence d'impuretés, sont maintenant relativement bien connues. Un certain nombre de modes de vibration du cristal parfait sont perturbés et voient leurs fréquences augmenter ou diminuer suivant le cas, de quantités relativement faibles. D'autre part, il apparaît dans certains cas des modes exceptionnels de vibration : modes localisés, modes de gap ou modes résonnants, dont les fréquences sont situées respectivement au dessus de la fréquence de vibration maximum, dans une bande interdite et à l'intérieur d'une bande permise du spectre de fréquence des phonons du réseau non perturbé.

Dans un mode localisé ou un mode de gap, l'amplitude de vibration des atomes est maximum au site d'une impureté et décroît plus vite qu'exponentiellement quand on s'en éloigne. Sa fréquence est d'autant plus élevée que le rapport de la masse de l'impureté à celle de l'atome auquel elle s'est substituée est plus petit et que les constantes de force entre l'impureté et ses proches voisins sont plus élevées par rapport à celles existant dans le cristal non perturbé.

Dans un mode résonnant, l'amplitude de vibration ne décroît pas exponentiellement en fonction de la distance à l'impureté comme dans un mode localisé.

Par contre, les amplitudes de vibration de tous les atomes du cristal, en fonction de la fréquence, passent par un maximum aigu à la fréquence du mode résonnant. Si, dans un mode résonnant, l'atome d'impureté vibre effectivement comme dans le cas d'impuretés isotopiques lourdes, initialement envisagé par Broiit et Visscher [4], la plus grande augmentation d'amplitude de vibration a lieu pour l'impureté elle-même. Dans ce cas, la fréquence et la largeur du pic de résonance décroissent tandis que son intensité croît, quand la masse de l'impureté augmente. D'un autre côté, dans un mode résonnant où l'atome d'impureté demeure immobile, l'effet de résonance se fait sentir surtout sur ses proches voisins. Dans ce cas, la fréquence et l'intensité de la résonance sont régies par les changements des forces de couplage entre l'impureté et ses proches voisins ; la résonance est d'autant plus forte que le relâchement des forces de couplage est plus grand.

Les modes résonnants ont un certain caractère optique, en ce sens que l'atome d'impureté vibre à contre-sens par rapport à ses proches voisins. Ceci n'est d'ailleurs qu'un des aspects de l'analogie qui existe entre les modes d'impureté de phonons et les états électroniques d'impuretés, pour lesquels une résonance se caractérise par un maximum de déphasage.

a) Modes localisés :

L'introduction de défauts ponctuels dans le réseau a essentiellement deux sortes d'effets sur les vibrations de réseau : d'une part les fréquences des modes normaux à l'intérieur de la bande de modes permis sont déplacées d'une quantité extrêmement faible par rapport aux fréquences non perturbées, et d'autre part les modes normaux au bord de la bande permise sont éjectés à l'intérieur de la zone interdite de fréquences. Ces modes sont alors appelés des modes localisés.

Les effets d'imperfections sur les modes de réseau ont fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études théoriques [5-9]. Les résultats sont généralement connus sous le nom de « Théorème de Rayleigh ».

b) Modes normaux de vibration de surface :

A la surface d'un cristal, les conditions aux limites imposent à un certain nombre de constantes de forces d'être nulles. Ce fait diminue la rigidité du réseau et par là abaisse aussi les fréquences des modes normaux. Cette perturbation a pour effet en

outre d'éjecter de l'ensemble continu de fréquences permises une fréquence dans la zone de fréquences interdites. Les fréquences se trouvant ainsi en dehors de l'ensemble de fréquences permises sont appelées des modes de surface ; leur amplitude est maximum à la surface et décroît exponentiellement à mesure que l'on s'avance dans le réseau.

Wallis [10] a énoncé un critère général pour l'existence de modes de surface : la masse totale des atomes légers doit être inférieure à la masse globale des atomes lourds. Le nombre de modes de surface est égal au nombre de sites à la surface du réseau occupés par des atomes légers.

Pour des cristaux ioniques dans lesquels les atomes de masses différentes portent des charges de signes opposés, un moment dipolaire électrique apparaît à la surface. De tels modes de surface peuvent interagir avec le champ de rayonnement et donner lieu à des bandes d'absorption optiques à des fréquences inférieures à la fréquence limite des modes optiques.

c) Modes localisés de vibration de surface :

Si des atomes étrangers sont absorbés sur un grand nombre de sites du réseau en surface, comme dans le cas d'impuretés substitutionnelles, il en résultera des modes localisés de surface, lorsque la masse des atomes absorbés en surface est suffisamment petite, ou bien lorsque les forces de liaison sont suffisamment grandes.

Les études des modes localisés de surface et leurs spectres optiques ne sont encore que tout à fait à leurs débuts, mais elles s'annoncent comme un moyen puissant d'étude des cas limites de la dynamique des réseaux et des états de surface.

1.4. Quelques techniques expérimentales pour la détection des phonons

Les propriétés de la matière condensée sont déduites d'observations macroscopiques. Si on cherche à comprendre les mécanismes microscopiques qui les induisent, la première étape consiste à déterminer l'organisation structurale du composé étudié. C'est ce qui est réalisé grâce aux techniques de diffraction, qui permettent de déterminer la position des atomes et éventuellement les caractéristiques magnétiques de la matière solide.

L'étape suivante vise à déterminer les quantités (constantes de force, interactions électroniques et magnétiques, etc. . .) qui expliquent la structure observée et responsables de l'évolution du système: mouvements atomiques, évolution des propriétés magnétiques ou électriques. La connaissance des interactions entre ses constituants élémentaires est essentielle pour expliquer les propriétés physiques d'un matériau ou d'une classe de composés. Ces interactions interviennent en effet dans les propriétés dynamiques du système: réponse à une perturbation, évolution avec la température, réponse diélectrique, susceptibilité électronique et magnétique.

Dans un cristal, ces susceptibilités présentent des singularités correspondant aux excitations élémentaires: les phonons pour les mouvements atomiques, les ondes de spins (ou magnons) pour la dynamique de spin d'un système magnétique. En excitant optiquement un échantillon et en comparant les photons diffusés aux photons incidents, on remonte aux excitations vibrationnelles (phonons, vibrons, ...), électroniques (excitons, plasmons, ...) et à leur couplage (polarons, ...).

Depuis plus d'un siècle se sont développées de nombreuses techniques d'investigation à l'échelle atomique qui permettent au physicien de décrire avec une précision toujours croissante ces interactions fondamentales. Une place privilégiée est occupée par les techniques où interviennent les interactions d'un rayonnement avec la matière : faisceaux de photons, d'électrons, de protons, de noyaux d'hélium... et de neutrons.

Cette section expose quelques approches expérimentales qui ont été mises en œuvre pour étudier la structure des métaux. Parmi ces approches on retrouve : la spectroscopie de diffusion Raman, la spectroscopie de diffusion Brillouin et la spectroscopie de diffusion inélastique des neutrons.

1.4.1 La spectroscopie de diffusion Raman

La diffusion Raman est un phénomène physique, mis en évidence expérimentalement en 1928 par le physicien indien Chandrasekhara Venkata Raman lors de l'étude de la diffusion de la lumière par les liquides [11]. Bien que la découverte expérimentale revienne à C.V. Raman, récompensé par un prix Nobel en 1930, le phénomène avait été envisagé théoriquement dès 1922 et 1923 par L. Brillouin et A. Smekal [12] respectivement.

La technique Raman sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle (déplacement en nombre d'onde de 0 à 4000 cm^{-1} , avec 1 cm^{-1} correspondant à 30 GHz) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. En effet, lorsque des photons issus d'une source de lumière monochromatique interagissent avec des molécules contenues dans un échantillon, différents phénomènes se produisent (Figure 1.2) : 1 photon sur 10000 (en ordre de grandeur) sera diffusé élastiquement par les molécules sans variation d'énergie, il s'agit de la diffusion Rayleigh.

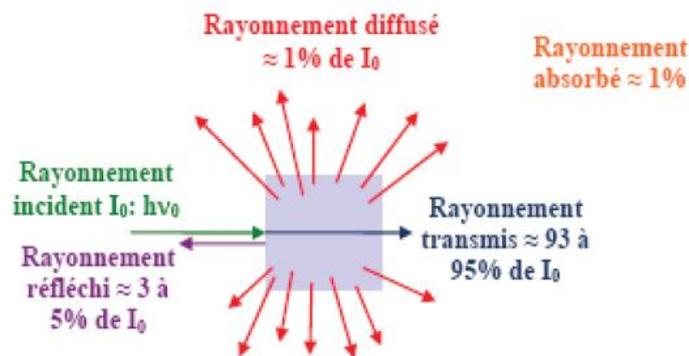


Figure 1.2 : Interaction rayonnement - matière dans le cas d'un échantillon

Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 10^8) avec perte ou gain d'énergie correspondant à une transition vibrationnelle, c'est la diffusion Raman. Il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible en intensité, c'est pourquoi des sources intenses de lumière telles que les lasers sont nécessaires. Il faut également un caractère monochromatique, condition que les lasers remplissent. Pour que la diffusion Raman ait lieu, il faut enfin que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de la polarisabilité de la molécule.

En effet, à partir d'un spectre Raman nous pouvons tirer toutes sortes d'informations sur l'échantillon étudié [13], comme par exemple, les espèces chimiques présentes dans l'échantillon à partir de la position des raies, la structure moléculaire de l'échantillon à partir de la largeur des pics à mi-hauteur, la concentration de l'espèce en se basant sur l'intensité d'une bande, les différentes contraintes subies par l'échantillon et/ou la température de l'échantillon en observant des déplacements de raies. Or, la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

Le développement de la spectroscopie Raman s'est dans un premier temps concentré à l'étude des gaz, des liquides et des isolants, où elle s'est avérée être un puissant outil analytique [14]. L'apparition et le développement spectaculaire des sources de lumière laser dans les années 60 procurèrent un regain d'intérêt pour la spectroscopie Raman. Les sources lasers présentent, en effet, des qualités idéalement adaptées aux mesures de la diffusion de la lumière, comme la monochromaticité, la faible divergence, l'intensité élevée, une polarisation connue, etc., ce qui permet, par exemple, l'analyse d'échantillon microscopique de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. De plus, la convergence de nombreux progrès en optique, microélectronique et informatique ont permis la conception de nouveaux systèmes de détection (détecteur CCD), permettant ainsi au spectromètre Raman de devenir très performant dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux [15].

La spectroscopie Raman a divers avantages [16], dont celui de pouvoir caractériser des échantillons sous forme gazeux, solides cristallisés ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques, organométalliques, biologiques, minéraux, polymères...), ou liquides (purs ou en solution). De plus, cette technique non destructive se satisfait d'échantillon de très petite taille (de l'ordre du micromètre cube) et peut être utilisée à distance par l'intermédiaire de fibres optiques. Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence. De plus, le couplage entre un spectromètre Raman et un microscope optique, réalisé en 1970 par l'entreprise Jobin-Yvon puis en 1975 par l'équipe de M. Delhaye [17], a permis d'améliorer la résolution temporelle (de l'ordre du picoseconde) et spatiale (de l'ordre du μm), permettant ainsi de réaliser des analyses cartographiques d'excellente qualité et plus détaillées que celles obtenues en infrarouge où la résolution est moins bonne. En effet, due à l'utilisation de la lumière visible et des critères de diffraction, la résolution de la spectroscopie Raman est proche de la longueur d'onde excitatrice et permet de caractériser des échantillons dont la taille est de l'ordre du micromètre [18]. Enfin, la gamme spectrale étendue (50 à 4000 cm^{-1}) permet d'obtenir des spectres Raman, aux basses fréquences, contrairement aux spectres obtenus en infrarouge dont les fréquences sont limitées à 600 cm^{-1} .

1.4.2 La spectroscopie de diffusion Brillouin

La spectroscopie Brillouin constitue une des techniques importantes de mesure des propriétés élastiques aux côtés de méthodes mécaniques reliant contraintes et déformations [19], mettant ou non à profit des résonances, et les mesures ultrasonores analysant la vitesse de propagation des ondes acoustiques.

La diffusion Brillouin de la Lumière (DBL) est la diffusion inélastique de la lumière par les phonons acoustiques. Elle a été prédite par Léon Brillouin en 1914 [20,21] et codécouverte par Mandelstam [22]. La diffusion Brillouin, que l'on peut donc résumer à l'interaction entre un phonon acoustique "l'onde de vibration mécanique" et un photon, fournit de précieux renseignements sur la dynamique du système diffusant. L'origine physique de la diffusion provient des variations temporelles et spatiales de la permittivité diélectrique du solide, reliées aux fluctuations locales de la densité du milieu.

Une onde électromagnétique de fréquence ω se propage dans un milieu matériel, en interagissant avec les électrons des atomes du matériau. Elle crée des dipôles électriques oscillant à cette même fréquence. Chaque dipôle devient une source secondaire d'ondelettes lumineuses sphériques [23]. En revanche, la diffusion inélastique de la lumière ou diffusion Brillouin, provient des inhomogénéités temporelles de constante diélectrique provoqué par les phonons acoustiques [24]. Plusieurs processus provoquent un amortissement des phonons [25,26]: diffusion des phonons par fluctuation d'entropie, couplage relaxationnel avec des mécanismes de diffusion, interactions anharmoniques entre phonons. Cet amortissement provoque un élargissement de la raie Brillouin. De ce fait, des relations peuvent être établies entre les vitesses des ondes acoustiques et les constantes élastiques d'un milieu via la théorie de l'élasticité dynamique.

La spectroscopie Brillouin donne des informations dans un domaine de fréquences s'étendant typiquement de quelques GHz à quelques centaines de GHz, souvent qualifié d'hypersonique, domaine particulièrement intéressant pour de nombreuses applications en électronique. Elle présente de plus l'avantage de pouvoir être pratiquée sur des échantillons de faible volume, de dimensions parfois submillimétriques.

Cependant, pendant longtemps le recours à cette technique n'a guère pu être envisagé que dans le cas de matériaux transparents dans le spectre électromagnétique visible : rappelons en effet qu'on mesure le rayonnement diffusé issu d'un faisceau lumineux incident monochromatique se propageant dans le composé étudié ; la polarisabilité du milieu subit une modulation photoélastique ou une modulation (magnéto-optique) sous l'effet des ondes acoustiques (des ondes de spin) d'origine thermique, d'où une variation de fréquence pour le faisceau diffusé observé reliée à la fréquence des ondes sondées. Plus précisément, pour un matériau massif, on montre aisément que la différence entre les vecteurs d'onde des faisceaux incident, k_i , et diffusé, k_d , est égale ou opposée au vecteur d'onde K de l'onde élastique concernée et qu'en conséquence, la variation de la fréquence lumineuse ($f_i - f_d$) est, respectivement, égale (diffusion « Stokes ») ou opposée (diffusion « anti-Stokes ») à la fréquence F de celle-ci.

Notons qu'à l'interprétation classique s'appuyant sur la comparaison à chaque instant et en tout point des phases des ondes mises en jeu, on peut substituer une interprétation « corpusculaire » : le phénomène étudié correspond, dans ce schéma, à la création (diffusion « Stokes ») ou à l'annihilation (diffusion « anti-Stokes ») d'une excitation (phonon acoustique ou magnon) par interaction avec un photon incident donnant naissance à un photon diffusé en respectant les règles de conservation de l'énergie et de l'impulsion. La vitesse de la lumière étant bien supérieure à celle du son (c/v voisin de 10^5 , où c désigne la vitesse de la lumière dans le vide et v celle de l'onde), la faible variation de fréquence lumineuse se mesure à l'aide d'un dispositif interférométrique de type Fabry-Pérot. Les dispositifs expérimentaux récents utilisent deux Fabry-Pérot en série permettant d'avoir un contraste de l'ordre de 10^{10} et une finesse autour de 100 [27].

Par ailleurs, en raison de cette faible variation relative, les conditions géométriques expérimentales de diffusion imposent le vecteur $(k_i - k_d)$ et donc la direction et la norme égale, (dans le cas le plus simple d'un milieu optiquement isotrope d'indice de réfraction n), à $4\pi n \sin(\alpha/2) / \lambda_0$, où λ_0 désigne la longueur d'onde dans le vide du rayonnement excitateur utilisé et α l'angle de déviation choisi pour le faisceau diffusé analysé du vecteur \vec{k} . Les vitesses de propagation des ondes élastiques, et donc les variations de fréquences potentiellement mesurables, se calculent alors à partir du tenseur des constantes élastiques et de la masse volumique.

Une étude expérimentale détaillée mettant en œuvre des arrangements géométriques suffisamment variés permet l'accès à l'ensemble des composantes du tenseur des constantes élastiques et, en principe, de celles du tenseur des constantes photo-élastiques. Bien entendu, les mesures de diffusion Brillouin peuvent s'étendre à d'autres études de matériaux massifs permettant de caractériser aussi, des propriétés piézoélectriques ou électroniques.

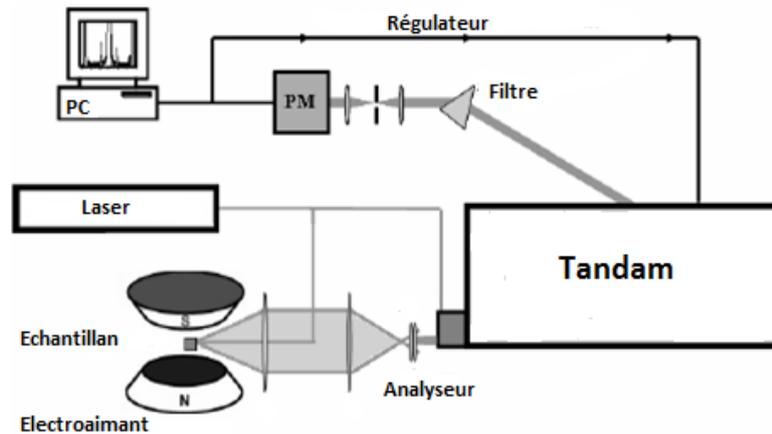


Figure 1.3. Arrangement expérimental pour les mesures de spectroscopie Brillouin

1.4.3 La spectroscopie de diffusion inélastique des neutrons

Une technique directe d'analyse des mouvements atomiques est la diffusion inélastique des neutrons froids ($0.3 \rightarrow 4.8 THz$) ou thermiques ($2.5 \rightarrow 31 THz$), dont les énergies sont comparables à celles des phonons. La spectrométrie neutronique a vu son développement s'accélérer dans les quatre dernières décennies [28-31]. De fait, de nombreux instruments ont été mis au point pour répondre aux besoins des physiciens.

Les neutrons sont un outil très puissant pour les études de la matière, la valeur de leur masse fait que la longueur d'onde de Broglie des neutrons thermiques est de l'ordre des distances interatomiques dans les solides et liquides. Les neutrons sont classés selon leur vitesse. Celle-ci sera désignée par v et sera souvent exprimées en $m.s^{-1}$. À cette vitesse correspond, dans le domaine non relativiste, une énergie cinétique E_c , donnée par la formule :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

On exprime habituellement E_c en eV.

Ainsi, résultant de ses caractéristiques (charge nulle, masse, spin) le neutron possède, d'une part des propriétés uniques (interaction différente avec 2 isotopes, pouvoir de pénétration, interaction magnétique, Il peut voir aussi bien les atomes légers que les atomes lourds), et d'autre part, des propriétés que l'on ne trouve réunies dans aucun autre rayonnement sonde. Dans le cadre d'étude des propriétés structurales des cristaux, on distingue :

a) Les neutrons rapides. Ce sont les neutrons d'énergie cinétique supérieure à 1 MeV. L'exemple type de neutrons rapides est celui des neutrons de fission. Ceux-ci ne sont pas monocinétiques, mais distribués selon un spectre d'énergie.

b) Les neutrons intermédiaires. Ce sont les neutrons dont l'énergie cinétique est généralement comprise entre 100 keV et 1 MeV.

c) Les neutrons épithermiques. Ce sont les neutrons dont l'énergie cinétique est comprise entre quelques eV et 100 keV.

d) Les neutrons thermiques. Ce sont les neutrons dont l'énergie cinétique moyenne est environ égale à $3/2kT$, soit 0,025 eV à 298 K.

L'interaction d'un neutron avec la matière est caractérisée, en premier lieu, par son faible pouvoir ionisant par rapport aux autres particules élémentaires chargées. De par sa nature même, le neutron n'a pas d'interaction d'origine coulombienne avec les électrons du cortège. La seule forme d'interaction importante est donc celle du neutron avec les noyaux.

Le principe d'un spectromètre est représenté sur la figure 1.4. En effet, en sortie de réacteur, les neutrons se répartissent sur un certain spectre en énergie : typiquement jusqu'à 4.8 THz pour une source froide et de 2.5 à 31 THz pour une source thermique. Grâce à un monocristal orienté, seront extraits de ce spectre les neutrons possédant le vecteur d'onde \vec{k}_i demandé. Ils sont sélectionnés par réflexion de Bragg : $2 d \sin\theta = \lambda$. Il faut noter que pour un angle θ donné, sont extrait aussi les multiples ou sous-multiples de λ autorisés par la structure du cristal. C'est pourquoi le monochromateur est souvent suivi d'un filtre. Le monocristal a étudié est orienté par rapport au faisceau incident. Parmi les neutrons diffusés par le monocristal, sont choisis de compter, grâce à un

détecteur situé après l'analyseur, ceux qui ont transféré au cristal un vecteur d'onde \vec{Q} et une énergie $\hbar\omega$ donnés. Ils sont caractérisés par leur vecteur d'onde \vec{k}_f qui est sélectionné, par réflexion de Bragg, grâce au monocristal analyseur. Donc le principe de la mesure consiste en la détermination des vecteurs d'ondes \vec{k}_i et \vec{k}_f des neutrons incidents et réfléchis. Les lois de conservation de l'impulsion et de l'énergie donnent alors le moment \vec{Q} et l'énergie $\hbar\omega$ transférée au monocristal étudié :

$$\begin{cases} \vec{k}_i = \vec{Q} + \vec{k}_f \\ \frac{\hbar^2 k_i^2}{2M_n} = \hbar\omega + \frac{\hbar^2 k_f^2}{2M_n} \end{cases}$$

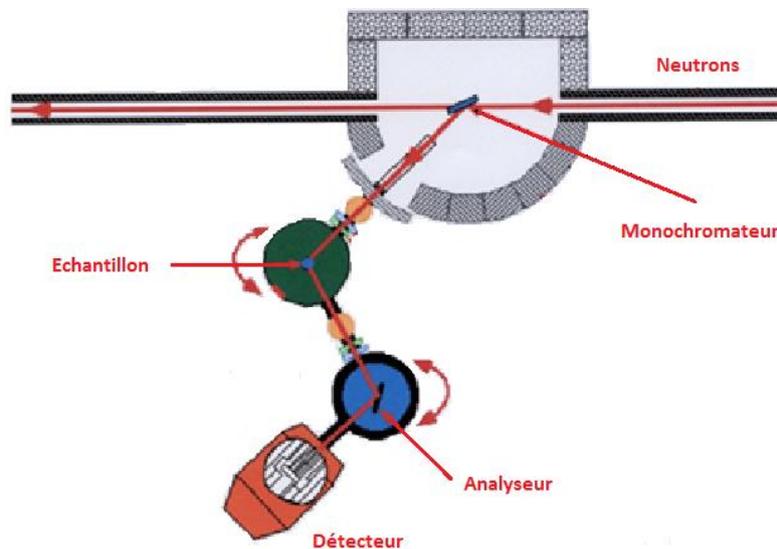


Figure 1.4 : Schéma d'un spectromètre neutronique.

Parmi les domaines d'application de la spectrométrie neutronique [32] sont :

- La caractérisation des matériaux via la diffusion des neutrons, la diffractométrie, la radiographie et la tomographie ;
- La dosimétrie des neutrons qui couvre la protection du personnel exposé aux radiations mais aussi la planification et l'application de traitement de radiothérapie ;
- La recherche fondamentale, notamment l'étude des sections efficaces de réactions nucléaires, de la matière sombre, des noyaux exotiques, des faisceaux de neutrons et de la physique spatiale ;

- Le traitement de matériaux nucléaires spéciaux : cela inclut la mise au point et le contrôle d'armes nucléaires et la sécurisation d'installations d'irradiation ;
- La fusion : la spectrométrie fournit des outils de diagnostics performants pour la communauté des spécialistes de la fusion [33,34]. La distribution et le taux d'émission des neutrons permettent de remonter respectivement au taux de réaction et à la distribution spatiale du plasma. De plus, la détermination précise de la forme spectrale à 14,1 MeV aide à tirer des informations sur la température des ions du plasma et sur le degré d'incorporation des produits de réaction dans celui-ci.
- La fission : la spectrométrie neutronique fournit les outils nécessaires à la conception et au contrôle des réacteurs. Typiquement, les détecteurs sont nécessaires pour caractériser la distribution spatiale et le flux des neutrons dans le cœur du réacteur.

1.5 Adsorption à la surface d'un matériau

L'adsorption d'atomes et de molécules sur une surface de métal de transition a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [35]. L'étude de l'adsorption se révèle d'une importance capitale au niveau fondamental pour l'étude de la structure électronique, des modes de liaison et de l'effet donneur/accepteur de la surface et au niveau applicatif dans des réactions aussi diverses.

Les surfaces réelles des solides sont généralement recouvertes par des atomes, des molécules, etc., provenant du milieu gazeux environnant. Ce phénomène d'adsorption a pour origine les situations particulières des atomes de surface des solides auxquels il manque des liaisons par rapport à ceux du volume. Le réarrangement de ces liaisons manquantes par les adsorbats peut se faire schématiquement de deux façons.

On peut différencier deux sortes d'adsorption : l'adsorption atomique et l'adsorption moléculaire (cette dernière pouvant être dissociative ou non). Au cours de l'adsorption atomique, un atome de la phase gazeuse est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable : on parle alors de chimisorption car une liaison forte se crée entre la surface et l'atome. Un deuxième cas est envisageable, la physisorption : l'atome est alors lié à la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Cependant, ce processus n'a que très peu de chances de se produire à haute température.

Pour l'adsorption moléculaire, on distingue également deux cas : soit la molécule est adsorbée sur la surface, soit elle est dissociée et on parle alors d'adsorption dissociative. Dans la majorité des cas, les molécules se dissocient en s'approchant de la surface en donnant deux atomes chauds, qui ont pour particularité d'avoir une énergie cinétique de diffusion bien supérieure à celle d'une diffusion à l'équilibre thermique.

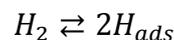
L'ensemble de ces phénomènes a pour conséquence de peupler la surface avec des adsorbats qui peuvent échanger de l'énergie avec cette dernière. La quantité d'énergie reçue par la surface ainsi que l'élévation de la température de cette dernière dépendent intrinsèquement du potentiel d'interaction atome/surface et de l'énergie initiale des adsorbats.

1.5.1 Adsorption physique

Ce type d'adsorption est dû à l'interaction faible, de type Van der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface du matériau. Comme son nom l'indique, c'est un phénomène purement physique et réversible, qui n'implique aucune énergie d'activation. En général la chaleur d'adsorption physique ne dépasse pas 50 kJ/mol, ce qui est comparable à la condensation d'un gaz. Lors du processus d'adsorption physique, plusieurs couches d'atomes peuvent être adsorbées à la surface du matériau.

1.5.2 Adsorption chimique

Elle se caractérise par une chaleur d'adsorption plus élevée (de 100 à 500 kJ/mol) et par le fait qu'elle implique des liaisons fortes. L'adsorption chimique nécessite parfois une énergie d'activation et en général une seule couche d'atomes est adsorbée. Lors du processus, les molécules de gaz diatomiques tels que l'oxygène ou l'hydrogène sont dissociées selon la réaction :



Cette adsorption chimique dissociative est une étape préliminaire nécessaire à la diffusion sous forme atomique de l'hydrogène dans les alliages métalliques. Cette diffusion d'hydrogène peut ensuite conduire à une fragilisation du matériau (phénomène de fragilisation par l'hydrogène) ou jouer un rôle important dans les mécanismes de corrosion sous contrainte en milieu aqueux.

1.5.3 Chaleur d'adsorption

L'adsorption des atomes d'un gaz ou d'un liquide va avoir pour conséquence de diminuer l'énergie de surface du matériau. La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$$

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que ΔG_{ads} soit négative. ΔS_{ads} étant toujours négative (les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption), il s'en suit que ΔH_{ads} est négative et donc que l'adsorption est un phénomène exothermique.

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads} soit :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$$

La valeur de Q_{ads} va nous permettre de distinguer deux phénomènes d'adsorption, l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

1.5.4 Isothermes d'adsorption

La relation, à une température donnée, entre la quantité d'une espèce adsorbée à la surface du matériau et l'activité de cette espèce dans la phase liquide ou gazeuse en contact avec le matériau s'appelle l'isotherme d'adsorption.

La quantité d'espèce "i" adsorbée sur la surface S est exprimée par le *recouvrement* θ_i de la surface, qui représente le rapport du nombre de sites d'adsorption effectivement occupés N_i au nombre de sites total N_0 :

$$\theta_i = N_i / N_0$$

Le recouvrement du matériau par adsorption d'une espèce à sa surface est particulièrement utilisé comme moyen de lutte contre la corrosion en milieu aqueux. L'espèce adsorbée est alors un inhibiteur de corrosion ajouté volontairement au milieu, en général en quantité très faible.

Dans ce cas, on admet que son activité peut être remplacée par sa concentration C_i , et l'isotherme d'adsorption devient alors une relation de la forme $\theta_i = f(C_i)$.

1.5.5 Isotherme de Langmuir

Les constatations expérimentales ont conduit à plusieurs modèles théoriques d'isothermes d'adsorption. Le plus connu est le modèle dû à Langmuir, qui sert en général de base pour la représentation des phénomènes d'adsorption en phase aqueuse impliqués dans les processus de corrosion ou d'inhibition.

Dans ce modèle, on suppose que le nombre de sites d'adsorption à la surface du matériau est fixé et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule. On néglige de plus l'interaction entre particules adsorbées ce qui permet de considérer une énergie d'adsorption constante.

Si l'on suppose que la vitesse d'adsorption de l'espèce "i" considérée est proportionnelle à sa concentration en solution et à la fraction de sites d'adsorption non occupés il vient :

$$v_{ads} = k_{ads}(1 - \theta_i)C_i.$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés :

$$v_{des} = k_{des}\theta_i$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales :

$$k_{des}\theta_i = k_{ads}(1 - \theta_i)C_i.$$

soit :

$$\theta_i = kC_i/(1 + kC_i).$$

$$\text{Avec } k = k_{ads}/k_{des}$$

k est le coefficient d'adsorption de l'espèce "i".

1.6 La méthode de raccordement

La présence d'un défaut isolé ou d'une nanostructure implantée dans une structure périodique d'atomes, brise la symétrie de translation dans la direction normale au défaut. La résolution d'un tel problème nécessite l'emploi de la méthode de raccordement afin d'aboutir à la connaissance des états vibrationnels localisés. La détermination de ces états au voisinage d'un défaut, consiste à mettre en évidence, dans le domaine (Ω, \vec{q}) de la région de volume, les modes vibrationnels évanescents, générant des déplacements atomiques non nuls.

Initiée par Feuchtwang en 1967, [36] puis revisitée par Szeftel et et Khater [37,38] en 1987, la méthode de raccordement a été introduite pour le calcul de la section de diffusion aux inhomogénéités. Cette dernière est basée sur le principe de Landauer

[39] où l'échantillon étudié est représenté par une série de diffuseurs dans un guide d'ondes parfait.

1.6.1 Principe de la méthode :

Elle consiste à décrire les relations entre les mouvements atomiques d'un système infini par un nombre fini d'équations. Son exécution requiert la subdivision de l'espace du solide en trois régions distinctes (Fig. 1.5), qui sont:

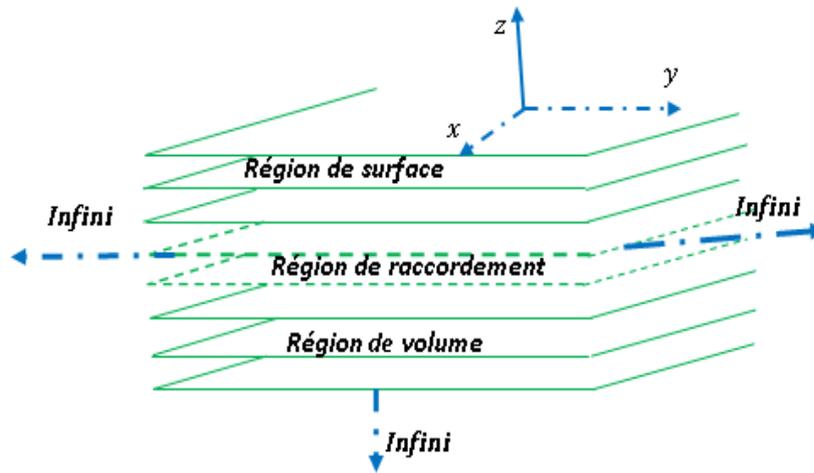


Figure 1.5 : Représentation schématique d'un solide cristallin semi-infini qui cite les trois régions : de défaut, de raccordement, et de volume.

1. Région parfaite (volume): c'est la région où on retrouve le volume, les atomes ne sont pas influencés par la présence du défaut, elle est caractérisée par une périodicité tridimensionnelle et c'est-elle qui permet de tracer les courbes de dispersion en volume.
2. Région de défaut (RD) : c'est la région qui renferme tous types de nanostructures et de défauts, elle est généralement affectée par la relaxation et la reconstruction des plans atomiques contenant les atomes, d'où la perte de la périodicité du réseau.
3. Région de raccordement (RR) : c'est une région intermédiaire entre la région parfaite et la région de défaut. Elle permet dans la modélisation théorique de raccorder analytiquement les modes induits par le défaut aux états de phonons évanescents de la zone parfaite.

Comme son nom l'indique, cette méthode permet de relier les déplacements des atomes du défaut à ceux des régions parfaites via les atomes des frontières. Compte tenu

de la brisure de symétrie dans la direction normale au défaut, la relation pour les déplacements dans la direction cartésienne α , entre d'une part un atome l appartenant à une chaîne d'atomes p et d'autre part un atome l' appartenant à une chaîne d'atomes p' toute deux parallèles à la chaîne d'atomes de défauts mais se trouvant dans la région de volume, vérifient la relation suivante :

$$u_\alpha(l', p', \omega) = u_\alpha(l, p, \omega) Z^{(p'-p)} e^{i\vec{q}\vec{r}(l,l')} \quad (1.18)$$

où Z est un facteur de phase inconnu, normal au défaut, tel que $|Z| < 1$; \vec{q} est dans la première zone de Brillouin, et $\alpha \in \{x, y, z\}$.

En insérant l'équation (1.18) dans les équations de mouvement (1.10), on obtient un système d'équations clos pour les déplacements des sites atomiques d'une maille élémentaire dans le volume, qui peuvent analytiquement s'écrire ainsi :

$$\omega^2 m(l) u_\alpha(l, \omega) + \sum_{l' \neq l} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) k(l, l') u_\beta(l, \omega) \left[Z^{(p'-p)} e^{i\vec{q}\vec{r}(l,l')} - 1 \right] = 0 \quad (1.19)$$

où sous forme matricielle suivante :

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_x, \varphi_y, Z, r)] |u\rangle = |0\rangle \quad (1.20)$$

où φ_x et φ_y sont données en fonction des quantités q_x et q_y composantes du vecteur d'onde \vec{q} du réseau réciproque suivant les deux directions cartésiennes x et y respectivement, et r étant une quantité désignant le rapport des constantes de force premiers et seconds voisins. $\Omega = \frac{\omega}{\omega_0}$ étant une fréquence normalisée donnée en

fonction de la fréquence caractéristique ω_0 du volume donnée par $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{m(l)}}$ où k_1

est la constante de force entre premiers voisins en volume.

La condition de compatibilité de ce système donne accès pour chaque donnée (\vec{q}, Ω) à une équation polynomiale en Z dont les solutions caractérisent les différents modes vibrationnels en volume suivant la direction normale au défaut. Les solutions telles que $|Z| = 1$ sont des modes itinérants, et celles vérifiant $|Z| < 1$ correspondent à des modes évanescents depuis le défaut vers le volume.

La détermination des états localisés au voisinage de défaut, commence dans un premier temps par le calcul de ces modes évanescents dans tout le domaine (\vec{q}, ω) . Puis, nous déterminons les équations de mouvement pour les sites représentatifs du défaut. Ceci conduit naturellement à un système matriciel D rectangulaire dans le nombre de déplacements inconnus est plus grand que le nombre d'équations.

Afin de pouvoir résoudre ce problème, on peut réduire le nombre de variables pour en déduire un système d'équations homogènes, c'est-à-dire le nombre d'équation égale au nombre d'inconnues. Ainsi, on décrit pour chaque donnée (\vec{q}, Ω) les déplacements atomiques par des ondes évanescentes exprimées comme une combinaison linéaire sur les n modes vibrationnels de volume suivant la direction normale au défaut.

Ces n modes correspondent aux n racines Z satisfaisant la condition $|Z| < 1$, provenant de l'étude de volume. La relation suivante fait état de ce raccordement :

$$u_{\alpha}(l, \omega) = \sum_{n=1}^l Z_n^{(p-p_i)} A(\alpha, Z_i) R_n \quad (1.21)$$

dans laquelle :

- R_n est un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent n dans la base $\{R\}$.
- $A(\alpha, Z_i)$ représente le poids pondéré associé à la contribution du n -ème mode évanescent dans la direction cartésienne α .
- p est la troisième coordonnée de l'atome l considéré, avec $p \geq p_i$ où p_i représente la troisième coordonnée du plan de surface.
- α parcourt les trois directions cartésiennes x, y, z .
- n est le nombre de modes évanescents.
- Z_n est le facteur de phase du mode évanescent n de la matrice dynamique dans le volume.

La connaissance simultanée des facteurs de phase Z_n caractérisant les modes évanescents, ainsi que les poids pondérés $A(\alpha, Z_i)$, tous deux issus de l'étude en volume, nous permet alors de définir la matrice de raccordement M_R à l'aide des développements (1.21). Le produit de la matrice dynamique du système M_D avec la matrice de raccordement M_R ainsi définies, conduit à une matrice dynamique carrée M_S caractérisant le système d'équations homogènes pour lequel des solutions non triviales nous conduit à :

$$Det(\omega^2 I - M_S(\vec{q}, Z)) = 0 \quad (1.22)$$

Cette relation nous conduira alors à la détermination des modes vibrationnels localisés au voisinage du défaut. Ainsi, il est alors possible de calculer les courbes de dispersion des états localisés, les densités spectrales, et les densités d'états associées aux modes localisés au voisinage du défaut considéré.

Références :

- [1] W.A. Harrison : Pseudo-potentials in the Theory of Metals. Benjamin, 1966.
- [2] G. P. Srivastava., The Physics of Phonons., Adam Hilder (IOP Publishing Ltd), New York., 1990.
- [3] P. Y. Yu et M. Cardona, Fundamentals of semiconducors, Physics and Materials Properties. Springer-Verlag Berlin Heidelberg edition, 1996.
- [4] Brout (R.) et Visscher (W. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1962, 9, 54.
- [5] E. J. Routh, « Dynamics of a system or rigid bodies », Reprint Dover, New York, 1955.
- [6] Lord Rayleigh (Theory of Sound », Vol. 1, Reprint Dover, New York, 1945.
- [7] Lifshitz (I. M.), *Nuovo Cimento*, 1956, 3, Suppl., 716.
- [8] Montrole (L. W.), POTTS (R. B.), *Phys. Rev.*, 1955, 100, 525.
- [9] R. J. Elliott, *Phil. Mag.*, 1956, 1, 293.
- [10] R. F. Wallis, *Phys. Rev.*, 1957, 105, 5401.
- [11] C. V. Raman and K. S. Krishnan, *Nature*, vol. 121, pp. 501, 1928.
- [12] A. Smekal, *Naturwissenschaften*, vol. 11, pp. 873, 1923.
- [13] « *Cours de Spectrométries Infrarouge et Raman* », ed. S.d.f. permanente. (1985), CNRS, laboratoire de spectroscopie Infrarouge Université de Bordeaux I.
- [14] P. Esherick and A. Owyong, *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 9: R. J. H. Clark and R. E. Hester, Eds., Heyden and Son, London, 1982.
- [15] G.Lucazeau, « *Spectroscopie Raman en chimie et Physique des matériaux* ».(1998.), Ecole thématique CNRS-Autrans.
- [16] B.Shrader, « *Infrared et Raman Spectroscopy, methods and applications* », ed. VCH.(1995), Weinheim, New-York, Basel, Cambridge, Tokyo.
- [17] M. Delhaye and P. Dhamelinourt, *J. Raman Spectrosc.* , vol. 3, pp. 33, 1975.
- [18] V. Rodriguez, D. Talaga, F. Adamietz, J. L. Bruneel, and M. Couzi, "Hyper-Raman macro- and micro-spectroscopy in materials: Towards high quality signals and good spatial resolution," *Chemical Physics Letters* vol. 431, pp. 190-194, 2006.
- [19] Li Y., Lim H. S., Ng S. C., Wang Z. K., Kuok M. H., Vekris E., Kitaev V., Peiris F. C., Ozin G. A., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 2, 2006, p. 023112.
- [20] Léon Brillouin. Light diffusion by a homogeneous transparent body. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academie des Sciences*, vol. 158, pages 1331–1334, 1914. (Cité en pages 34 et 155.)

- [21] L Brillouin. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. Influence de l'agitation thermique. Ann. Phys. Paris, vol. 17, 1922.
- [22] L Mandelstam. Light scattering by inhomogeneous media. Zh. Russ. Fiz-Khim. Ova, vol. 58, page 381, 1926. (Cité en page 34.)
- [23] Charles Kittel et Paul McEuen. Introduction to solid state physics, volume 7. Wiley New York, 1996. (Cité en pages 34 et 106.)
- [24] R. Vacher et J. Pelous, *Rayleigh Brillouin scattering and molecular disorder in glassy crystals and molecular glasses*, J. Chim. Physique, 82 (1985), 311-316.
- [25] R. Vacher, J. Pelous, F. Plicque et A. Zarembowitch, *Frequency dependence of sound absorption of vitreous silica between 10MHz and 35 GHz*, J. Phys. Colloques, 42 (1981).
- [26] R. Vacher, E. Courtens, *Are high frequency acoustic modes in glasses dominated by strong scattering or by lifetime broadening*, Phil. Mag. B, 79 (1999), 1763 - 1774.
- [27] Nizzoli F. and Sandercock J. R, *Dynamical Properties of Solids*, 1990, G. K. Horton and A. A. Maradudin, Elsevier Science B. V.
- [28] « Dynamics of solids and liquids by Neutron Scattering » : Topics in Current Physics n°3, S. W. Lovesey and T. Springer ed., Spriner Verlag, 1977.
- [29] Theory of neutron scattering from condensed Mater", Vol. 1, S.W. Lovesey, Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [30] B. Dorner , Acta Crysta. A28, 319 (1972).
- [31] G.L. Squires. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. Dover Publications, Mineola, New York, 1978.
- [32] A.J. Peurrung. Recent developments in neutron detection. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 443 :400–415, 2000.
- [33] L.C. Johnson, C.W. Barnes, A. Krasilnikov, F.B. Marcus, and T. Nishitani. Neutron diagnostics for ITER. Review of Scientific Instruments, 68 :569–572, 1997.
- [34] T. Elevant, B. Wolle, and A. Weller. Proposed neutron diagnostics for Wendelstein 7-X stellarator. Review of Scientific Instruments, 70 :1185–1189, 1999.
- [35] T. Yildirim, S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.*, 94 175501 (2005).
- [36] T. E. Feuchtwang, *Pys. Rev.*, 155, 731 (1967)
- [37] J. Szeftel, A. Khater, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 20 (1987) 4725.
- [38] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S d'Addato, N. Auby, *J. Phys. C : Solid State Phys.*, 21 (1988) 2113.
- [39] R. Landauer, *J. Phys. Condens. Matter*, 1 (1989) 8099.

Chapitre 2

Dynamique vibrationnelle d'une chaîne diatomique adsorbée sur une surface cubique simple

2.1 Introduction :

Demeurée pendant longtemps à un stade théorique et purement formel, l'étude des effets des défauts et du désordre de réseau sur les propriétés vibrationnelles des cristaux a connu un nouvel essor depuis quelques années, après la découverte en 1958 de l'effet Mössbauer [1] et la première observation expérimentale par Schaefer en 1960 des modes localisés de phonon dans les spectres d'absorption infra-rouge d'un certain nombre d'halogénures alcalins dopés à l'hydrogène [2]. Ce regain d'activité est surtout caractérisé par une émulation réciproque entre expériences, qui ont bénéficié de moyens techniques modernes raffinés, et théories qui, grâce aux calculatrices de hautes performances, ont pu sortir de l'ère formelle qualitative pour entrer dans l'ère numérique quantitative, faisant un usage croissant de modèles de réseaux et de défauts de plus en plus réalistes et sophistiqués.

Les méthodes de calcul des grandeurs caractéristiques d'un cristal, liées à ses modes propres de vibration, ont été adaptées ces dernières années afin de traiter le cas de cristaux présentant une surface propre ou couverte d'un adsorbat. Elles permettent la détermination des relations de dispersion des modes localisés en surface, ou le calcul de

grandeurs intégrales telles que les densités spectrales, les densités d'états et les déplacements quadratiques moyens par exemple.

Les effets vibrationnels dus aux défauts et au désordre de réseau peuvent se manifester dans une variété de phénomènes physiques tels que l'effet Mössbauer, la conductivité thermique, la diffusion des neutrons, l'absorption et la diffusion optiques, etc... Une revue des aspects aussi bien théoriques qu'expérimentaux de ces effets a été faite par Maradudin [3].

L'introduction de défauts dans le réseau a essentiellement deux sortes d'effets sur les vibrations de réseau : d'une part les fréquences des modes normaux à l'intérieur de la bande de modes permis sont déplacées d'une quantité extrêmement faible par rapport aux fréquences non perturbées, et d'autre part les modes normaux au bord de la bande permise sont éjectés à l'intérieur de la zone interdite de fréquences. Ces modes sont alors appelés des modes localisés. Les effets d'imperfections sur les modes de réseau ont fait depuis longtemps l'objet de nombreuses études théoriques [4-10]. Les résultats sont généralement connus sous le nom de «Théorème de Rayleigh »

En outre, l'existence d'une surface propre ou couverte d'un adsorbat dans un solide cristallin, conduit généralement à des changements dans les fréquences des modes normaux, et à des changements dans les amplitudes de déplacement et les vitesses des atomes ou des ions. Des modes de vibration de surface localisés, peuvent être créés, dans lesquels les amplitudes de déplacement atomiques diminuent exponentiellement depuis la surface vers le volume [11]. Les phonons de surface ont été, en grande partie, étudiés ces dernières décennies sur le plan expérimental ainsi que théorique [12-17]. Expérimentalement, les modes de vibration en surface sont bien mesurés par différentes techniques ; on peut citer par exemple les techniques privilégiées de HAS (Helium Atom Scattering) et d'EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy). Cependant, plus récemment des phonons en surface ont été mesurés localement par la technique d'IETS (Inelastic Electron-Tunneling Spectroscopy) [18].

Dans ce chapitre, nous nous proposons l'étude des vibrations d'une chaîne diatomique sur la surface (100) du modèle de cristal cubique simple et ceci pour la direction de propagation [100], nous limitons l'étude au premier plan atomique de la surface, c.-à-d. en l'absence de substrat. L'étude des phonons au voisinage d'une inhomogénéité est complexe et diffère de celle d'un guide d'ondes parfait.

L'inhomogénéité modifie considérablement les propriétés vibrationnelles du système; elle peut donner naissance à de nouveaux états localisés au voisinage du défaut [19].

Le traitement numérique du problème fait appel à la technique de raccordement présentée en détails dans les références [20-25] dans le cadre de l'approximation harmonique [26] en utilisant des conditions aux limites de diffusion. Initiée par Feuchtwang en 1967 puis revisitée par Szeftel et *al.* en 1987, la méthode de raccordement a été introduite pour le calcul de la section de diffusion aux inhomogénéités. Aussi, elle rend compte de façon satisfaisante des courbes de dispersion des phonons [21-24] et de résonances de surface.

Les cristaux quasi bidimensionnels existent et incluent des systèmes de différentes natures [27]. L'exemple le plus récent consiste en des couches d'atomes d'hélium adsorbés sur des surfaces solides, qui a joué un rôle fondamental dans la compréhension de la conduction de la chaleur à travers une interface solide-He liquide [28, 29]. D'autres exemples bien connus sont les cristaux bidimensionnels formés par des atomes adsorbés sur la surface des substrats cristallins. Les films de gaz adsorbés sur les plans atomiques des surfaces métalliques et sur du graphite [28, 30], servent de systèmes représentatifs pour l'étude des structures cristallines bidimensionnelles.

Nous savons que des couches atomiques adsorbées sur la surface d'un substrat métallique présentent des liaisons atomiques normales à la surface. Ces dernières sont faibles par rapport aux liaisons dans la couche d'adsorbat. Ce qui rend ces structures effectivement quasi bidimensionnelles.

2.2 Description du modèle :

Notre étude porte sur le cas d'un défaut isolé qui correspond à l'adsorption d'une chaîne de molécule diatomique sur une surface métallique de structure cubique simple. Ce défaut introduit une brisure de symétrie perpendiculairement à la chaîne. Nous distinguons trois sites différents d'adsorption de la molécule sur la surface, en outre ; des sites *d'adsorption linéaires (on-top en anglais)*, sites *pontés (bridge)* et sites *ternaires (hollow)*. Notons que ce modèle ne contient pas de substrat semi-infini, et nous limitons notre étude seulement au premier plan de la surface en l'absence de substrat. Les figures 2.1, 2.2 et 2.3 montrent les différents cas auxquelles nous nous intéressons.

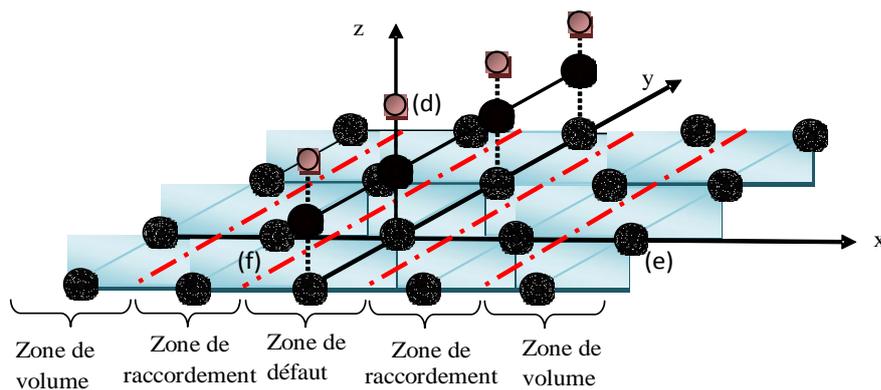


Figure 2.1: système d'adsorption d'une chaîne de molécules sur une surface cubique simple, en position sites linéaires (on-top).

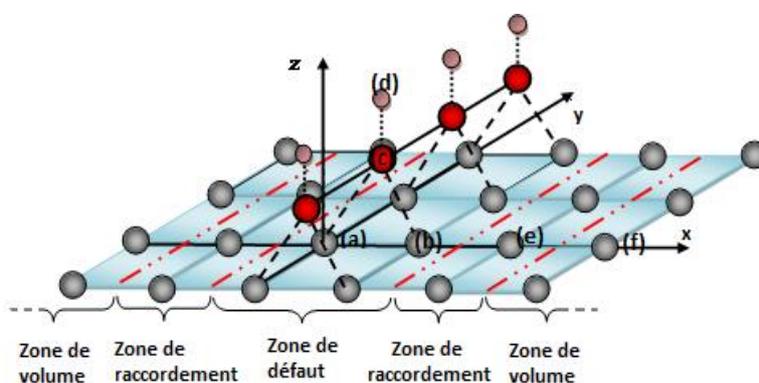


Figure 2.2: système d'adsorption d'une chaîne de molécules sur une surface cubique simple, en position sites pontés (bridge).

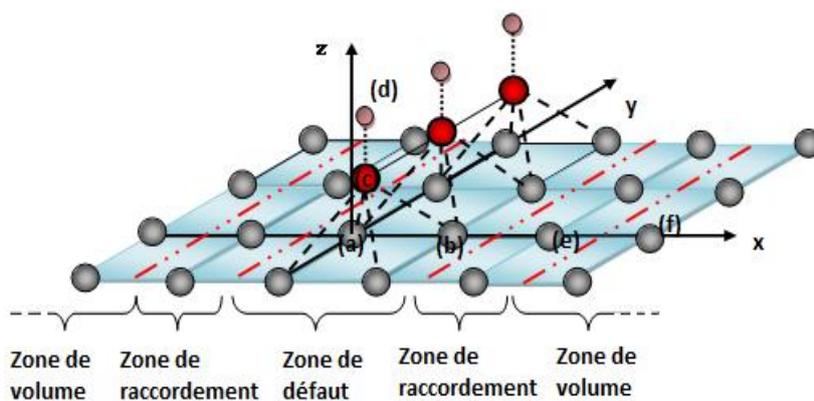


Figure 2.3: système d'adsorption d'une chaîne de molécules sur une surface cubique simple, en position sites ternaires (hollow).

Dans ce modèle, la chaîne de la zone de défaut, consistant en une rangée de molécules diatomiques adsorbée en surface, de telle sorte que la ligne joignant les deux atomes de la molécule est perpendiculaire (normal) à la surface. La chaîne est disposée suivant la direction cartésienne y . À gauche et à droite de la région perturbée, s'étendent deux guides d'ondes parfaits formés de deux plans semi infinis non perturbés G (gauche) et D (droite). Les deux régions intermédiaires entre la zone du défaut M et les deux guides d'ondes parfaits semi infinis G et D, dite régions de raccordement, dépendent de la position des molécules adsorbées sur la surface (top, hollow et bridge).

Dans cette étude, on se limitera aux interactions entre premiers et second voisins. Nous définissons la constante $r = \frac{k_2}{k_1}$, comme le rapport des contraintes de force k_2 entre seconds voisins et k_1 des premiers voisins dans les régions loin de défaut avec $r < 1$. En plus de la constante de force entre les atomes de la molécule, chaque atome de la chaîne défaut est chimisorbé par des constantes de force additionnelles avec les atomes de la surface.

La présence de défaut fait introduire une modification du champ des contraintes autour de celui-ci qui se caractérise par un changement homogène des constantes de force dans cette région, et qui définit le pourcentage de modification homogène des constantes de forces dans la région de défaut. Le paramètre λ évalue son ordre de grandeur. Notons que $\lambda > 1$ signifie un durcissement et que $\lambda < 1$ signifie un adoucissement des constantes de force de la région de défaut par rapport aux constantes de forces des régions de volume.

En plus à ces constantes, nous définissons les rapports des constantes de forces de la molécule à celle de volume k_1 entre premiers voisins $r_i = k_i/k_1$ et cela suivant la position de la chaîne de molécules sur la surface.

La brisure de symétrie induite par la présence du défaut est caractérisée en surface par des modes s'évanouissant de part et d'autre du défaut parallèlement à la surface. Le facteur de phase générique permettant d'exprimer les déplacements vibrationnels d'un atome dans une direction Ox en fonction de ses proches voisins est noté ξ . Son module est choisi strictement inférieur à 1 ($|\xi| < 1$) de manière à respecter la condition d'évanescence.

La première étape de ce calcul consiste à déterminer ces différents modes évanescents régissant la région du surface loin de défaut pour la face (001) d'une structure cubique simple, qui nous permettra de caractériser d'une manière générale le champ vibrationnel d'évanescence dans le plan de la surface perpendiculaire à la chaîne défaut. Il convient de rappeler que l'étude de ces modes d'évanescence est totalement indépendante de la nature du défaut qui brise la symétrie dans une direction cartésienne.

2.3 Dynamique vibrationnelle dans les régions loin du défaut

Nous nous plaçons ici dans une région choisie suffisamment éloignée de défaut pour que les atomes, constituant ce domaine, aient un environnement d'une surface parfaite, à savoir 4 atomes premiers voisins situés à une distance a et 4 seconds voisins à une distance $a\sqrt{2}$ comme le montre la figure 2.4, a étant la distance interatomique.

Le repère orthogonal choisi ici est défini ainsi :

L'axe Ox coïncidant avec la direction $[10]$ (dans le plan), c'est-à-dire la direction parallèle à la surface et perpendiculaire au défaut.

L'axe Oy selon $[01]$, c'est-à-dire selon la direction parallèle à la surface et à la chaîne défaut.

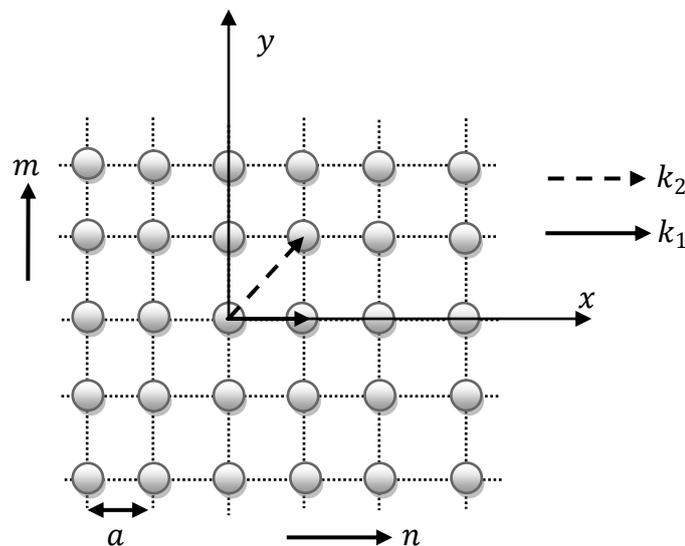


Figure 2.4: Représentation du guide d'onde parfait

Afin de déterminer la dynamique vibrationnelle en surface loin de défaut, nous allons écrire les équations de mouvements d'un atome de la surface en considérant les premiers et les seconds voisins dans le cadre de l'approximation harmonique [26] associée au modèle des forces centrales. L'équation de mouvement d'un atome l est donnée par :

$$\omega^2 m(l) u_\alpha(l, \omega) = - \sum_{l' \neq l} \sum_{\beta} \left(\frac{r_\alpha r_\beta}{r^2} \right) k(l, l') [u_\beta(l', \omega) - u_\beta(l, \omega)] \quad (2.1)$$

α et β représentent des directions cartésiennes. $m(l)$ indique la masse de l'atome du site (l) , $u_\alpha(l, \omega)$ le déplacement suivant la direction α , r_α représente la composante cartésienne du vecteur position joignant les sites (l) et (l') , r le module du vecteur position, $k(l, l')$ la constante de force entre les atomes (l) et (l') , et ω est la fréquence de vibration de l'atome considéré.

Pour les N atomes contenus dans la cellule élémentaire et selon les deux directions cartésiennes on aura un système de $2N$ équations de mouvements. Ce réseau présente l'avantage de la symétrie de translation et tous les atomes ont des sites identiques. En appliquant les conditions aux limites périodiques de Born et Von Karman, on peut réduire le champ des déplacements et les équations de mouvement ne seront écrites que pour un seul atome, et le reste des équations seront déduites par une simple translation dans les deux directions cartésiennes.

En utilisant les équations (2.1), le mouvement atomique d'un site de coordonnées (n_x, n_y) situé sur la surface loin de défaut peut s'exprimer ainsi :

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_y, \xi, r)] |\vec{u}\rangle = |\vec{0}\rangle \quad (2.2)$$

Avec $\Omega^2 = \frac{m\omega^2}{k_1} = \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ est la fréquence normalisée sans dimension, avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{m}}$

est la fréquence propre de vibration de la structure parfaite. $r = \frac{k_2}{k_1}$ le rapport entre les constantes de force de deuxième et de premier voisins du réseau parfait. I représente la matrice identité de dimension (2×2) . $D(\varphi_y, \xi, r)$ c'est la matrice dynamique du réseau parfait, une matrice carrée donnée en fonction de φ_y , ξ et r par :

$$[D] = \begin{pmatrix} 2 + 2r - (\xi + \xi^{-1})(1 + r \cos(\varphi_y)) & -ir(\xi - \xi^{-1}) \sin(\varphi_y) \\ -ir(\xi - \xi^{-1}) \sin(\varphi_y) & 2 + 2r - (2 + r(\xi + \xi^{-1})) \cos(\varphi_y) \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

ξ est le facteur générique pour le plan, satisfaisant les conditions d'évanescences suivant les x positifs. $\varphi_y = q_y a$, q_y étant un vecteur d'onde unidimensionnel du réseau réciproque dans la direction parallèle à la chaîne défaut (à l'axe y), a est la distance interatomique entre premiers voisins. $|\vec{u}\rangle$ est un vecteur représentatif des déplacements vibrationnels d'un site de réseau parfait donné :

$$|\vec{u}\rangle = \begin{pmatrix} u_x(n_x, n_y) \\ u_y(n_x, n_y) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

A ξ fixé, la dynamique des modes propageants est décrite par des ondes progressives solutions de l'équation (2.2), c'est-à-dire pour $|\xi| = 1$, avec $\xi = e^{iq_x r_x}$. Les solutions de l'équation (2.2) donnent les fréquences propres de vibration Ω_v et les vecteurs propres \vec{u}_v qui leur sont associés. Lorsque φ_x parcourt la première zone de Brillouin $[-\pi, +\pi]$ nous obtenons les courbes de dispersion $\Omega(\varphi_x)$ qui caractérisent le comportement ondulatoire du système. Où $\varphi_x = q_x r_x$, $r_x = a$ et q_x est un vecteur unidimensionnel de réseau réciproque.

Dans un réseau de Bravais plan il existe $2N$ modes propres données par $\Omega(\varphi_x)$. En effet, il existe, pour chacune des N valeurs q_v dans une cellule primitive, 2 directions de polarisation, l'une est transversale l'autre est longitudinale.

Afin de décrire le problème des modes localisés en présence d'un défaut, nous avons besoin non seulement d'une analyse détaillée des modes propageants $|\xi| = 1$, mais aussi des modes évanescents du système pour lesquels $|\xi| < 1$.

Pour la matrice dynamique D , une solution non triviale du système d'équations exige que :

$$\det[\Omega^2 I - D(\varphi_y, \xi, r)] = 0 \quad (2.5)$$

De fait du caractère hermétique de la matrice dynamique, l'équation (2.5) pour des valeurs de Ω , φ_y et r fixées, peut être réécrite sous la forme d'une équation séculaire caractéristique en ξ qui peut être exprimée sous la forme d'un polynôme en ξ pour le guide d'ondes parfait, à savoir :

$$A_0 + A_1 \xi + A_2 \xi^2 + A_3 \xi^3 + A_4 \xi^4 = 0 \quad (2.6)$$

Où A_i sont des coefficients qui dépendent de Ω , φ_y , et r et sont donnés par :

$$A_0 = A_4 = r^2 + r \cos(\varphi_y)$$

$$A_1 = A_3 = (\Omega^2 - 2 - 2r)^2 + r + 2 \cos(\varphi_y) + 2(\Omega^2 - 2 - 2r)r \cos(\varphi_y) + r \cos(2\varphi_y)$$

$$A_2 = (\Omega^2 - 2 - 2r)^2 + 2(\Omega^2 - 2 - 2r) \cos(\varphi_y) + 2r \cos(\varphi_y) + 2r^2 \cos(2\varphi_y)$$

La résolution numérique de l'équation (2.6) donne des solutions sous forme de doublets de facteurs de phase $\{\xi, \xi^{-1}\}$ symétriques due à la nature hermitienne de la matrice dynamique. Afin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $|\xi| < 1$ on ne peut prendre que 2 valeurs physiquement acceptables pour ξ parmi les racines de l'équation. Ces solutions sont présentées comme mode 1 et mode 2 du système.

L'analyse numérique qui en découle nous permet ainsi de construire un ensemble de modes propageant et évanescents caractérisés par les facteurs de phase $\{\xi_1, \xi_2\}$. Nous établissons, par conséquent, une description complète du champ vibrationnel dans l'espace cartésien formé par la région loin du défaut. Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en surface, puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

2.4 Dynamique vibrationnelle en présence de défaut :

2.4.1 Cas d'adsorption sur des sites linéaire (on-top)

2.4.1.1 Matrice dynamique du système :

La chaîne défaut introduit une brisure de symétrie de translation, suivant la direction [100]. Afin d'appliquer le formalisme de la méthode de raccordement, l'écriture des équations de mouvement des atomes à l'intérieur de la zone perturbée fait intervenir les déplacements des atomes voisins à cette région, puisque les mouvements de chaque atome à l'intérieur de la zone perturbée sont reliés non seulement entre eux mais aussi aux mouvements des sites voisins. A cet effet, plusieurs régions d'étude doivent être définies comme l'exige la méthode de raccordement, à savoir, une région de défaut que constitue la chaîne défaut et l'atome $a(0,0)$ sur lequel est adsorbée la molécule, une région de raccordement constituée des deux atomes situés de part et d'autre de la chaîne en $b(1,0)$ et $c(-1,0)$, et enfin, une région de volume définit à partir de la troisième atomes de la surface, à savoir $d(2,0)$ et $e(-2,0)$. Les équations régissant

$$d_{11} = \left(\frac{v r_7}{1 + v^2} \right)$$

$$d_{12} = \left(\frac{r_7}{1 + v^2} \right)$$

$$d_{13} = \lambda + \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{14} = i \lambda r \sin(\varphi_y)$$

$$d_{15} = \Omega^2 - 2\lambda r - 2\lambda (1 - \cos(\varphi_y))$$

$$d_{16} = \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{17} = \Omega^2 - \frac{r_7 v^2}{1 + v^2}$$

$$d_{18} = \frac{r_7 v^2}{1 + v^2}$$

$$d_{19} = e_1 \Omega^2 - \frac{2r_7}{1 + v^2}$$

$$d_{20} = e_1 \Omega^2 - \frac{2r_6}{1 + w^2} - 2r_3 (1 - \cos(\varphi_y)) - \frac{2r_7}{1 + v^2}$$

$$d_{21} = \frac{2r_6 \cos(\varphi_y)}{1 + w^2}$$

$$d_{22} = i \frac{2r_6 w \sin(\varphi_y)}{1 + w^2}$$

$$d_{23} = e_1 \Omega^2 - r_1 - r_2 - \frac{2r_6 w^2}{1 + w^2} - \frac{2(r_7 + r_5) v^2}{1 + v^2}$$

$$d_{24} = r_2 + \frac{2r_6 w^2}{1 + w^2} \cos(\varphi_y)$$

$$d_{25} = e_2 \Omega^2$$

$$d_{26} = e_2 \Omega^2 - \frac{2r_6}{1 + w^2} - 2r_4 (1 - \cos(\varphi_y))$$

$$d_{27} = e_2 \Omega^2 - \frac{2r_6 w^2}{1 + w^2} - r_2$$

$$d_{28} = \Omega^2 - (1 + r)(1 + \lambda)$$

$$d_{29} = 1 + r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{30} = i r \sin(\varphi_y)$$

$$d_{31} = \Omega^2 - \lambda r - 2r (1 - \cos(\varphi_y))$$

$$d_{32} = r \cos(\varphi_y)$$

Où $e_1 = \frac{M_c}{M_a}$ et $e_2 = \frac{M_d}{M_a}$, $v = \frac{d_{a-c}}{d_{a-a}}$, $w = \frac{d_{d-c}}{d_{d-a}}$, d est la distance interatomique.

$$r_1 = \frac{k_{a-c}}{k_1}, r_2 = \frac{k_{d-c}}{k_1}, r_3 = \frac{k_{c-c}}{k_1}, r_4 = \frac{k_{d-d}}{k_1}, r_5 = \frac{k_{c-d_2nd}}{k_1}, r_6 = \frac{k_{a-c_2nd}}{k_1}, r_7 = \frac{k_{a-d}}{k_1}$$

2.4.1.2 Définition de la matrice de raccordement :

L'objectif de cette partie est d'établir les relations de raccordement entre les déplacements vibrationnels des atomes appartenant à la zone perturbée et les champs vibrationnels des modes évanescents en volume loin du défaut.

Pour résoudre le système d'équations linéaires (2.7), il faut impérativement le réduire à un système avec autant d'équations que d'inconnus par l'intermédiaire de la méthode de raccordement.

Pour cela, nous allons représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire de vecteur $\{R\}$ définissant un espace fini. La connaissance des facteurs de phases ξ , caractérisant les modes évanescents déterminés à partir de l'étude préliminaire en volume, nous permet de faire cet état de raccordement.

Dans notre cas, il y a en effet la même région de raccordement, soit à droite, soit à gauche, nous définissons la même base $\{R\}$ où les dimensions de vecteur unitaire sont liées au nombre de modes évanescents obtenus lors de l'étude préliminaire en volume. Ainsi, dans notre cas $\{R\}$ est de dimension 2.

Pour un atome appartenant à la région de raccordement, de notre système, on peut donc décrire ses déplacements vibrationnels à l'aide des relations suivantes [31- 33] :

pour la région de gauche :

$$u_{\alpha}(n_x, n_y) = \sum_{i=1}^{i=2} \xi^{-n_x} p(\alpha, i) R_i^- \quad (2.8)$$

Et pour la région de droite :

$$u_{\beta}(n_x, n_y) = \sum_{j=1}^{j=2} \xi^{+n_x} p(\beta, j) R_j^+ \quad (2.9)$$

Dans lesquelles α et β représentent une des deux directions cartésiennes $\{x, y\}$, $p(\alpha, i)$ et $p(\beta, j)$ les poids pondérés associés aux différents modes évanescents déterminés à l'aide des vecteurs propres de la matrice de volume D .

Notons que le vecteur $|\vec{u}\rangle$ des déplacements atomiques des sites de la maille élémentaire de la zone perturbée peut se décomposer en deux parties : la première $|irr\rangle$, est constituée par les 9 déplacements des trois sites irréductibles formant la région de défaut : $a(0,0,0)$, $b(0,0,d)$, $c(0,0,c+d)$, et la seconde $|rac\rangle$ formée des 8 déplacements associés aux 2 sites raccordés $d(1,0,0)$, $e(-1,0,0)$, ainsi que les sites voisins $f(2,0,0)$, $g(-2,0,0)$ raccordés sur la base $\{R\}$.

Ainsi

$$|\vec{u}\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix}$$

avec $dim|irr\rangle = 9 \times 1$ et $dim|rac\rangle = 8 \times 1$.

On peut alors décrire le raccordement des atomes à l'aide de l'expression suivante :

$$|\vec{u}\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_d & 0 & 0 \\ 0 & R_1 & 0 \\ 0 & 0 & R_2 \\ 0 & R_1 & 0 \\ 0 & 0 & R_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Où I_d est la matrice identité de dimension 9×9 et

$$[R_1] = \begin{pmatrix} \xi_1 \cdot p(1,1) & \xi_2 \cdot p(1,2) \\ \xi_1 \cdot p(2,1) & \xi_2 \cdot p(2,2) \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad [R_2] = \begin{pmatrix} \xi_1^2 \cdot p(1,1) & \xi_2^2 \cdot p(1,2) \\ \xi_1^2 \cdot p(2,1) & \xi_2^2 \cdot p(2,2) \end{pmatrix}$$

Le système d'équation (2.7) peut donc s'exprimer à l'aide de la matrice de raccordement R définit par :

$$|u\rangle = [R] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix}$$

Où $\dim[R] = 19 \times 23$

On utilisant la relation (2.10), on peut alors réécrire le système (2.7) de la manière suivante :

$$[M_d(23 \times 19)] \cdot [R(19 \times 23)] \cdot \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (2.11)$$

Ou bien

$$[S(19 \times 19)] \cdot \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (2.12)$$

Où S est le produit matriciel de M_d et R :

Ceci, pour des valeurs des rapports de constantes de forces $r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6, r_7, e_1, e_2$ et λ données, les modes localisés sur le défaut sont déterminés à partir de la relation de compatibilité :

$$\det([S(19 \times 19)]) = 0 \quad (2.13)$$

Ces modes correspondent à des phonons localisés qui se propagent parallèlement à la chaîne défaut, les déplacements vibrationnels associés de ces phonons s'évanouissent vers les régions dites de volume du plan simple.

2.4.2 Cas d'adsorption sur des sites ternaires:

2.4.2.1 La matrice dynamique :

Dans le cas où la chaîne diatomique est adsorbée sur des *sites ternaires* (Hollow), la région de défaut est constituée de la chaîne défaut et les deux atomes $a(0,0)$ et $b(1,0)$, et celle de raccordement constituée des deux atomes situés de part et d'autre de la chaîne en $c(2,0)$ et $d(-1,0)$, et enfin, la région de volume définit à partir du troisième atome de la surface, à savoir $e(3,0)$ et $f(-2,0)$.

La matrice dynamique correspondant à l'écriture des équations de mouvements de ces atomes, donne lieu à un système linéaire de 16 équations avec 20 inconnues. Le système peut alors s'écrire :

$$[M_d]|\vec{u}\rangle = |\vec{0}\rangle \quad (2.14)$$

$$\dim[M_d] = 20 \times 16 ; \dim[u] = 20 \times 1 ; \dim[0] = 16 \times 1.$$

$$[M_d] = \begin{pmatrix} d_1 & 0 & d_2 & d_4 & d_4 & 0 & d_5 & d_6 & d_7 & d_8 & d_9 & d_{10} & 0 & 0 & d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{13} & 0 & d_4 & d_{14} & 0 & d_6 & d_5 & d_{15} & d_9 & d_8 & d_{16} & 0 & 0 & d_{12} & d_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_2 & 0 & d_{18} & 0 & 0 & 0 & d_7 & d_{15} & d_{19} & d_{10} & d_{16} & d_{20} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_3 & -d_4 & 0 & d_1 & 0 & -d_2 & d_5 & -d_6 & -d_7 & d_8 & -d_9 & -d_{10} & d_{11} & -d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -d_4 & d_{14} & 0 & 0 & d_{13} & 0 & -d_6 & d_5 & d_{15} & -d_9 & d_8 & d_{16} & -d_{12} & d_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_2 & 0 & d_{18} & -d_7 & d_{15} & d_{19} & -d_{10} & d_{16} & d_{20} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{21} & -d_{22} & -d_{23} & d_{24} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{22} & d_{21} & d_{25} & -d_{22} & d_{21} & d_{25} & 0 & d_{26} & 0 & 0 & d_{27} & d_{28} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{23} & d_{25} & d_{29} & -d_{23} & d_{25} & d_{29} & 0 & 0 & d_{30} & 0 & d_{28} & d_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{32} & -d_{33} & -d_{34} & 0 & 0 & 0 & d_{35} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{33} & d_{32} & d_{36} & -d_{33} & d_{32} & d_{36} & 0 & d_{27} & -d_{28} & 0 & d_{37} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_{34} & d_{36} & d_{38} & -d_{34} & d_{36} & d_{38} & 0 & -d_{28} & d_{31} & 0 & 0 & d_{39} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{40} & 0 & 0 & 0 & d_{41} & d_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{12} & d_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{43} & 0 & 0 & d_{42} & d_{44} & 0 & 0 \\ d_{11} & -d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{40} & 0 & 0 & 0 & d_{41} & -d_{42} \\ -d_{12} & d_{17} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{43} & 0 & 0 & -d_{42} & d_{44} \end{pmatrix}$$

Avec :

$$d_1 = \Omega^2 - 2\lambda(1+r) - r_1 \cos(\theta)^2$$

$$-\frac{1}{2} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$d_2 = -\sqrt{2} r_1 \sin(\theta) \cos(\theta) - \frac{r_6 (d+z)a}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$d_3 = \lambda + \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_4 = i \lambda r \sin(\varphi_y)$$

$$d_5 = \frac{1}{2} r_1 \cos(\theta)^2 (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_6 = \frac{1}{2} r_1 \cos(\theta)^2 (1 - \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} r_1 \sin(\theta) \cos(\theta) (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_8 = \frac{1}{4} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_9 = \frac{1}{4} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 - \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{10} = \frac{1}{2} \frac{r_6 (d+z)a}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{11} = \lambda + \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{12} = -i \lambda r \sin(\varphi_y)$$

$$d_{13} = \Omega^2 - 2\lambda r - r_1 \cos(\theta)^2 - 2\lambda (1 - \cos(\varphi_y)) - \frac{1}{2} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$d_{14} = \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{15} = \frac{1}{\sqrt{2}} r_1 \sin(\theta) \cos(\theta) (1 - \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{16} = \frac{1}{2} \frac{r_6 (d+z)a}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 - \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{17} = \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{18} = \Omega^2 - 2r_1 \sin(\theta)^2 - \frac{2r_6 (d+z)^2}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$d_{19} = r_1 \sin(\theta)^2 (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{20} = \frac{2r_6 (d+z)^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{21} = \frac{1}{2} r_1 \cos(\theta)^2 (1 + \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{22} = \frac{1}{2} r_1 \cos(\theta)^2 (1 - \exp(-i\varphi_y))$$

$$d_{23} = \frac{1}{\sqrt{2}} r_1 \sin(\theta) \cos(\theta) (1 + \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{24} = e_1 \Omega^2 - 2r_1 \sin(\theta)^2$$

$$d_{25} = \frac{1}{\sqrt{2}} r_1 \sin(\theta) \cos(\theta) (1 - \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{26} = e_1 \Omega^2 - 2r_1 \cos(\theta)^2 - 2r_3 (1 - \cos(\varphi_y)) - \frac{2r_5 a^2}{a^2 + d^2}$$

$$d_{27} = \frac{2r_5 a^2 \cos(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

$$d_{28} = 2i \frac{r_5 a d \sin(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

$$d_{29} = r_1 \sin(\theta)^2 (1 + \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{30} = e_1 \Omega^2 - 4r_1 \cos(\theta)^2 - r_3 - \frac{2r_5 d^2}{a^2 + d^2}$$

$$d_{31} = r_2 - \frac{2r_5 d^2 \cos(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

$$d_{32} = \frac{1}{4} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{33} = \frac{1}{4} \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 - \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{34} = \frac{1}{2} \frac{r_6 (d+z)a}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{35} = e_2 \Omega^2 - \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$d_{36} = \frac{1}{2} \frac{r_6 (d+z)a}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 - \exp(i\varphi_y))$$

$$d_{37} = e_2 \Omega^2 - \frac{r_6 a^2}{a^2/2 + (d+z)^2}$$

$$- 2r_4 (1 - \cos(\varphi_y)) - \frac{2r_5 a^2}{a^2 + d^2}$$

$$\begin{aligned}
 d_{38} &= \frac{r_6(d+z)^2}{a^2/2 + (d+z)^2} (1 + \exp(i\varphi_y)) & d_{40} &= \Omega^2 - (1+r)(1+\lambda) \\
 & & d_{41} &= 1 + r\cos(\varphi_y) \\
 & & d_{42} &= ir\sin(\varphi_y) \\
 d_{39} &= e_2\Omega^2 - r_2 - \frac{4r_6(d+z)^2}{a^2/2 + (d+z)^2} - \frac{2r_5d^2}{a^2 + d^2} & d_{43} &= \Omega^2 - \left(r + \lambda r + 2\lambda (1 - \cos(\varphi_y)) \right) \\
 & & d_{44} &= r\cos(\varphi_y)
 \end{aligned}$$

Où $e_1 = \frac{M_c}{M_a}$ et $e_2 = \frac{M_d}{M_a}$ d : la distance entre l'atome c et d. z : la distance entre l'atome c et la surface.

$$r_1 = \frac{k_{a-c}}{k_1}, \quad r_2 = \frac{k_{d-c}}{k_1}, \quad r_3 = \frac{k_{c-c}}{k_1}, \quad r_4 = \frac{k_{d-d}}{k_1}, \quad r_5 = \frac{k_{c-d}nd}{k_1}, \quad r_6 = \frac{k_{a-c}nd}{k_1}.$$

2.4.2.2 La matrice de raccordement

Le vecteur $|\vec{u}\rangle$ des déplacements atomiques des sites de la maille élémentaire de la zone perturbée peut se décomposer en deux parties : la première $|irr\rangle$, est constituée par les 12 déplacements des quatre sites irréductibles formant la région de défaut : $a(0,0,0)$, $b(1,0,0)$, $c(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, d)$, $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, c+d)$, et la seconde $|rac\rangle$ formée des 8 déplacements associés aux 2 sites raccordés $e(2,0,0)$, $f(-1,0,0)$, ainsi que les sites voisins $g(3,0,0)$, $h(-2,0,0)$ raccordés sur la base $\{R\}$.

Ainsi

$$|u\rangle = [R] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix}$$

avec $\dim[R] = 16 \times 20$, $\dim|irr\rangle = 12 \times 1$

2.4.3 Cas d'adsorption sur des sites pontés:

2.4.3.1 La matrice dynamique :

Dans le cas où la chaîne diatomique est adsorbée sur des *sites pontés (bridge)*, la région de défaut est constituée de la chaîne défaut et les deux atomes (0,0) et (1,0), et celle de raccordement constituée des deux atomes situés de part et d'autre de la chaîne en (2,0) et (-1,0), et enfin, la région de volume définit à partir du troisième atome de la surface, à savoir (3,0) et (-2,0).

La matrice dynamique correspondant à l'écriture des équations de mouvements de ces atomes, donne lieu à un système linéaire de 16 équations avec 20 inconnues, qu'on peut mettre sous la forme :

$$[M_d]|u\rangle = |0\rangle \quad (2.15)$$

$$\dim[M_d] = 16 \times 20 ; \dim[u] = 20 \times 1 ; \dim[0] = 16 \times 1.$$

$$[M_d] = \begin{pmatrix} d_1 & 0 & d_2 & d_2 & d_4 & 0 & d_5 & d_6 & d_7 & d_8 & 0 & d_9 & 0 & 0 & d_{10} & d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d_{12} & 0 & d_4 & d_{13} & 0 & d_6 & d_{14} & d_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{11} & d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_2 & 0 & d_{17} & 0 & 0 & 0 & d_7 & d_{15} & d_{18} & d_9 & 0 & d_{19} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_3 & -d_4 & 0 & d_1 & 0 & -d_2 & d_5 & -d_6 & -d_7 & d_8 & 0 & -d_9 & d_{10} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -d_4 & d_{13} & 0 & 0 & d_{12} & 0 & -d_6 & d_{14} & d_{15} & 0 & 0 & 0 & -d_{11} & d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_2 & 0 & d_{17} & -d_7 & d_{15} & d_{18} & -d_9 & 0 & d_{19} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_5 & -d_6 & d_7 & d_5 & d_6 & -d_7 & d_{20} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -d_6 & d_{14} & -d_{15} & d_6 & d_{14} & -d_{15} & 0 & d_{21} & 0 & 0 & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_7 & -d_{15} & d_{18} & -d_7 & -d_{15} & d_{18} & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{23} & d_{25} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_8 & 0 & d_9 & d_8 & 0 & -d_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{26} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{22} & -d_{23} & 0 & d_{27} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ d_9 & 0 & d_{19} & -d_9 & 0 & d_{19} & 0 & -d_{23} & d_{25} & 0 & 0 & d_{28} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{10} & d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{29} & 0 & 0 & 0 & d_{30} & d_{31} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{11} & d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & 0 & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 \\ d_{10} & -d_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{29} & 0 & 0 & 0 & d_{30} & -d_{31} \\ -d_{11} & d_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{32} & 0 & 0 & -d_{31} & d_{33} \end{pmatrix}$$

Avec

$$d_1 = \Omega^2 - 2\lambda - 2\lambda r - r_1 \cos(\theta)^2 - \frac{2r_6 \cos(\theta)^2}{3 + 2\cos(2\theta)} - \frac{1}{4} \frac{r_7 a^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_2 = -\sin(\theta)\cos(\theta) \left(r_1 + \frac{2r_6}{3 + 2\cos(2\theta)} + \frac{1}{2} \frac{r_7(d+z)a}{a^2/4 + (d+z)^2} \right)$$

$$d_3 = \lambda + \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_4 = i\lambda r \sin(\varphi_y)$$

$$d_5 = \cos(\theta)^2 \left(r_1 + \frac{2r_6 \cos(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_6 = i\cos(\theta)^2 \frac{4r_6 \sin(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)}$$

$$d_7 = \sin(\theta)\cos(\theta) \left(r_1 + \frac{2r_6 \cos(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_8 = \frac{1}{4} \frac{r_7 a^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_9 = \frac{1}{2} \frac{r_7(d+z)a}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_{10} = \lambda + \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{11} = i\lambda r \sin(\varphi_y)$$

$$d_{12} = \Omega^2 - 2\lambda r - \frac{8r_6 \cos(\theta)^2}{3 + 2\cos(2\theta)} - 2\lambda (1 - \cos(\varphi_y))$$

$$d_{13} = \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{14} = \left(\frac{8r_6 \cos(\theta)^2 \cos(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_{15} = \left(\frac{4ir_6 \sin(\theta) \cos(\theta) \sin(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_{16} = \lambda r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{17} = \Omega^2 - \sin(\theta)^2 \left(r_1 + \frac{2r_6}{3 + 2\cos(2\theta)} \right) - \frac{r_7(d+z)^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_{18} = \sin(\theta)^2 \left(r_1 + \frac{2r_6 \cos(\varphi_y)}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_{19} = \frac{r_7(d+z)^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_{20} = e\Omega^2 - 2\cos(\theta)^2 \left(r_1 + \frac{2r_6}{3 + 2\cos(2\theta)} \right)$$

$$d_{21} = e\Omega^2 - 2r_3 \left(1 - \cos(\varphi_y) \right) - \left(\frac{16r_6 \cos(\theta)^2}{3 + 2\cos(2\theta)} \right) - \frac{2r_5 a^2}{a^2 + d^2}$$

$$d_{22} = \frac{2r_5 a^2 \cos(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

$$d_{23} = \frac{2i r_5 a d \sin(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

Où $e_1 = \frac{M_c}{M_a}$ et $e_2 = \frac{M_d}{M_a}$, d : la distance entre l'atome c et d. z : la distance entre l'atome c et la surface.

$$r_1 = \frac{k_{a-c}}{k_1}, r_2 = \frac{k_{d-c}}{k_1}, r_3 = \frac{k_{c-c}}{k_1}, r_4 = \frac{k_{d-d}}{k_1}, r_5 = \frac{k_{c-dznd}}{k_1}, r_6 = \frac{k_{a-c2nd}}{k_1}, r_7 = \frac{k_{a-d}}{k_1}.$$

2.4.3.2 La matrice de raccordement

Le vecteur $|\vec{u}\rangle$ des déplacements atomiques des sites de la maille élémentaire de la zone perturbée peut se décomposer en deux parties : la première $|\vec{i}rr\rangle$, constituée par les 12 déplacements des quatre sites irréductibles formant la région de défaut, à savoir $a(0,0,0)$, $b(1,0,0)$, $c(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, d)$, $d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, c+d)$, et la seconde $|\vec{r}ac\rangle$ formée des 8 déplacements associés aux 2 sites raccordés $e(2,0,0)$, $f(-1,0,0)$, ainsi que les sites voisins $g(3,0,0)$, $h(-2,0,0)$ raccordés sur la base $\{R\}$.

$$d_{24} = e\Omega^2 - r_2 - 2\sin(\theta)^2 \left(r_1 + \frac{2r_6}{3 + 2\cos(2\theta)} \right) - \frac{2r_5 d^2}{a^2 + d^2}$$

$$d_{25} = r_2 + \frac{2r_5 d^2 \cos(\varphi_y)}{a^2 + d^2}$$

$$d_{26} = e_1 \Omega^2 - \frac{1}{2} \frac{r_7 a^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_{27} = e_1 \Omega^2 - 2r_4 \left(1 - \cos(\varphi_y) \right) - \frac{2r_5 a^2}{a^2 + d^2}$$

$$d_{28} = e_2 \Omega^2 - r_4 - \frac{2r_5 d^2}{a^2 + d^2} - \frac{2r_7 (d+z)^2}{a^2/4 + (d+z)^2}$$

$$d_{29} = \Omega^2 - (1 + \lambda)(1 + r)$$

$$d_{30} = 1 + r \cos(\varphi_y)$$

$$d_{31} = i r \sin(\varphi_y)$$

$$d_{32} = \Omega^2 - r - \lambda r - 2\lambda \left(1 - \cos(\varphi_y) \right)$$

$$d_{33} = r \cos(\varphi_y)$$

Ainsi

$$|u\rangle = [R] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R^+\rangle \\ |R^-\rangle \end{pmatrix}$$

avec $dim[R] = 20 \times 16$, $dim|irr\rangle = 12 \times 1$ et $dim|rac\rangle = 8 \times 1$.

2.5. Résultats et discussion

2.5.1. Propriétés vibrationnelles en volume

Nous avons tracer la courbe de dispersion d'une structure cubique simple suivant les points de haute symétrie Γ , X, et M, que nous avons motionner sur la figure 2.5 ci-dessous, qui constitue la cellule de Wigner-Seitz ou bien la première zone de Brillouin. La courbe de dispersion est représentée sur la figure 2.6 ci-après.

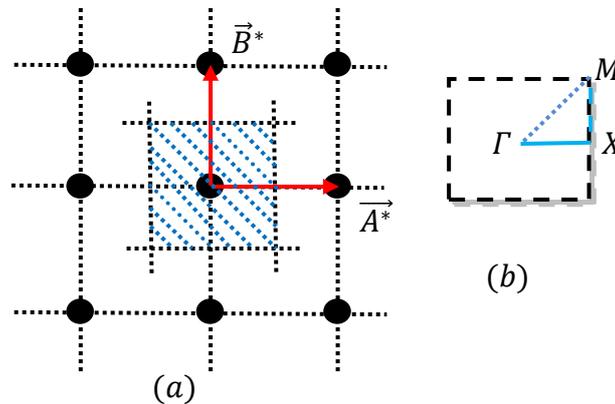


Figure 2.5 : la première zone de Brillouin d'un cristal cubique simple.

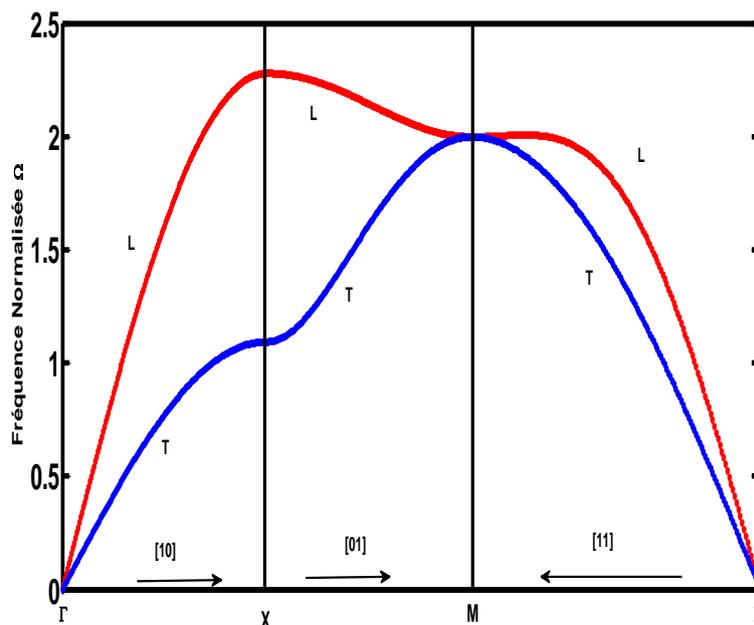


Figure 2.6 : Courbe de dispersion des phonons en surface d'un cristal cubique simple suivant les directions de hautes symétries pour une valeur de $r=0,3$.

La structure cristalline d'un cristal de structure cubique simple ne contient qu'un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration du réseau cristallin sont donc de type acoustique, c'est-à-dire, qu'ils ont une fréquence nulle quand leur vecteur d'onde est nul.

Sur la figure 2.6, ci-dessus, sont présentées les courbes de dispersion de phonons en volume d'un cristal de structure cubique simple (à deux dimensions), calculés dans le cadre de l'approximation harmonique, suivant les directions de haute symétrie. Pour la partie irréductible de la première zone de Brillouin deux dimensionnelles suivant la direction Δ (ΓX), la loi de dispersion comporte deux branches : une branche transversale (indiquée par T) pour laquelle la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes, et une branche longitudinale (indiquée par L) pour laquelle la direction de propagation de la vibration et le déplacement des atomes sont colinéaire. Cette loi est la même avec Γ vers M. Dans ces directions on a quand \vec{q} tend vers zéro, Ω tend vers zéro, donc ces branches sont des branches acoustiques. Suivant la direction W (XM) (X vers M), il y a la présence de deux branches optiques, l'une est transversale que nous avons noté par T et une branche longitudinale que nous avons noté aussi par L.

2.5.2 Propriétés vibrationnelles en présence de défaut

2.5.2.1 Les états localisés

La connaissance de la matrice dynamique de volume D , permet de déterminer les limites de la bande de volume de réseau parfait en se déplaçant, selon la direction parallèle à la chaîne diatomique XM , dans la zone de Brillouin. Les courbes de dispersion des phonons localisés sur le défaut sont déterminées dans l'espace $\{\Omega, \varphi_y\}$ à l'aide de l'équation (2.13).

Le calcul numérique de l'équation (2.13) dans l'espace (Ω, φ_y) montre l'existence de phonons localisés sur le défaut, dont les courbes de dispersion sont représentées par des branches en traits gras sur les figures 2.7 à 2.12. Ces figures montrent la bande passante des modes de volume avec les courbes de dispersion des phonons localisés pour différentes valeurs de r, λ, r_i, v, w et e_i . Elles illustrent la présence de défaut et la brisure de symétrie due à la présence de la chaîne. Ces modes localisés peuvent être des modes optiques ayant des énergies plus grande que la limite supérieure de la bande de volume, ou des modes acoustiques ayant des énergies plus basse que la limite inférieure de la bande de volume, dépendants des paramètres de système.

Sur toutes les figures ci-dessous, on peut remarquer la présence d'une fenêtre entre $1.6 < \Omega < 2$ dans la bande de volume résultant des deux modes propageants et qui constitue un intervalle interdit aux phonons. La largeur de cette fenêtre dépend de la valeur du rapport des constantes de force entre premiers et seconds voisins r . Ceci est justifié par les déplacements des limites de la fenêtre lorsqu'il y a un changement de l'interaction entre les atomes de réseau parfait. Les courbes de dispersion dépendent directement de la valeur de la constante de force de réseau cristallin parfait, en conséquence la bande de propagation aussi.

Notons que le nombre et les caractéristiques des courbes de dispersion dépendent fortement des valeurs des constantes r, λ, r_i, v, w et e_i . En plus, les branches de phonons localisés traversent la limite de la bande de volume et pénètrent à l'intérieur de celle-ci. De ce fait on peut s'attendre à plusieurs interférences dans le spectre vibrationnel dus aux interactions entre les différents modes localisés et la bande de volume.

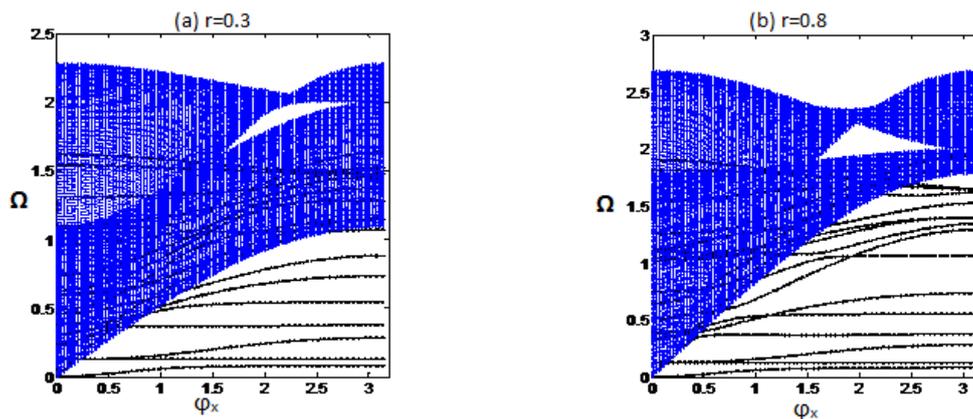


Figure 2.7 : Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites linéaires (en traits continus) dans le cas de $r = 0.3$ en (a) et $r = 0.8$ en (b).

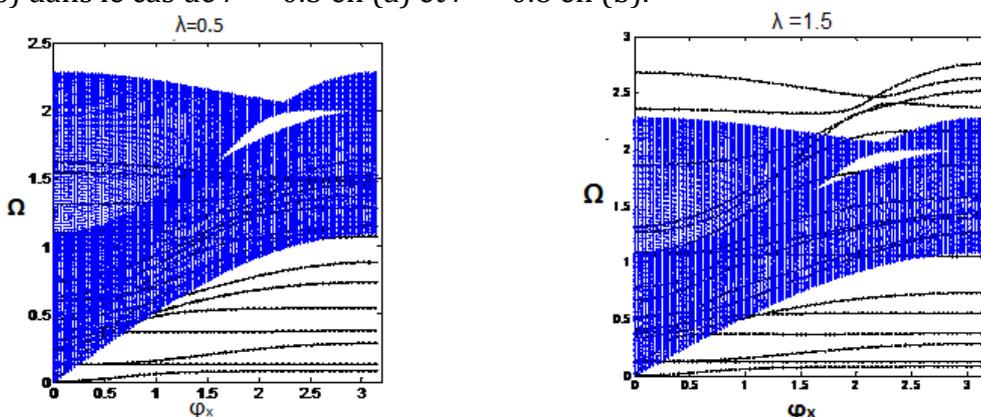


Figure 2.8: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites linéaires (en traits continus) pour le couple de valeurs $r = 0.3, \lambda=1.5$.

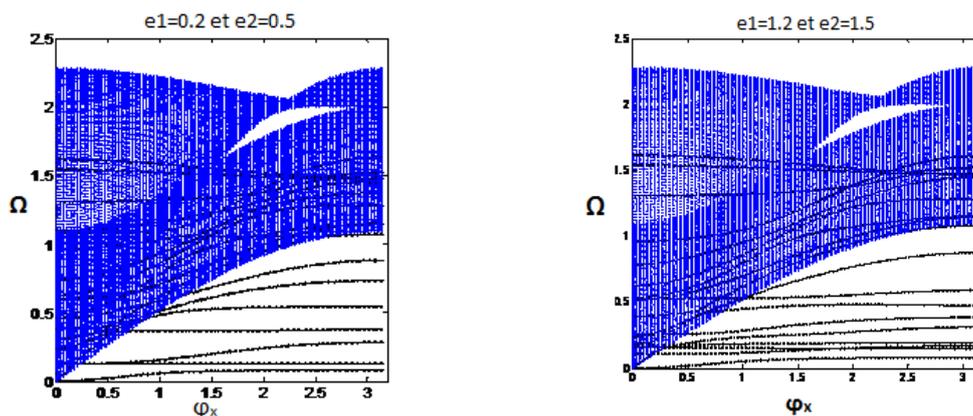


Figure 2.9: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites linéaires (en traits continus) pour le cas d'un défaut de masse lourde et $r = 0.3$.

Sur la figure **2.7**, on constate que pour des valeurs de λ , r_i, v , w et e_i fixées, et lorsque le rapport des constantes des forces des seconds voisins sur les constantes des premiers voisins r augmente, la largeur des bandes de volumes décroît à la frontière de la zone de Brillouin. Ceci engendre un espacement des branches de phonons localisées et nous voyons l'apparition de nouvelles branches de phonons localisées qui devient plus dense que le premier cas.

Par contre, à r , r_i , v , w et e_i fixées sur la figure **2.8**, en durcissant λ (λ prend les valeurs 0.5 et 1.5 respectivement), l'allure des branches de volume ne change pas, ce qui est normal puisque λ n'influence pas les phénomènes de volume, mais le nombre et les caractéristiques des branches de phonons localisés sont fortement modifiés. Nous remarquons que les courbes des états localisés se déplacent vers les hautes fréquences qui deviennent des modes optiques. Nous voyons aussi la diminution progressive du nombre de branches acoustiques. Cet effet est dû à l'augmentation de champ des contraintes dans la zone de défaut.

On peut remarquer aussi la présence d'états permis à l'intérieur de la fenêtre dans la bande de volume en modifiant les constantes d'élasticité, qui est un domaine interdit pour les phonons de volume.

Sur la figure **2.9**, nous avons représenté les bandes passantes des modes de volume, ainsi que les courbes de dispersion des phonons localisés dans le cas d'un défaut lourd ($e_i > 1$), en maintenant les mêmes valeurs des autres paramètres constantes de la figure (a) de **2.7**. On note que les courbes des états localisés se déplacent vers les hautes fréquences lorsque la masse de l'adatom diminue. Ceci est en accord qualitativement avec les fréquences de l'oscillateur harmonique.

La figure **2.10** présente les bandes passantes des modes de volume avec les courbes de dispersion des phonons localisés dans le cas de la variation des constantes de forces transversales et longitudinales entre les atomes de la molécule. Nous remarquons que la largeur de la bande de volume à la limite de la zone de Brillouin n'est pas influencée par la variation de ces paramètres. Nous remarquons aussi le déplacement de quelques branches de phonons localisés vers les hautes fréquences avec l'augmentation de ces paramètres, et de ce fait elles pénètrent dans la bande de volume.

Dans le cas d'un défaut lourd ($e_i > 1$), on a un mode localisé optique en dessus de la limite supérieure de la bande passante de volume quelle que soit la valeur de r .

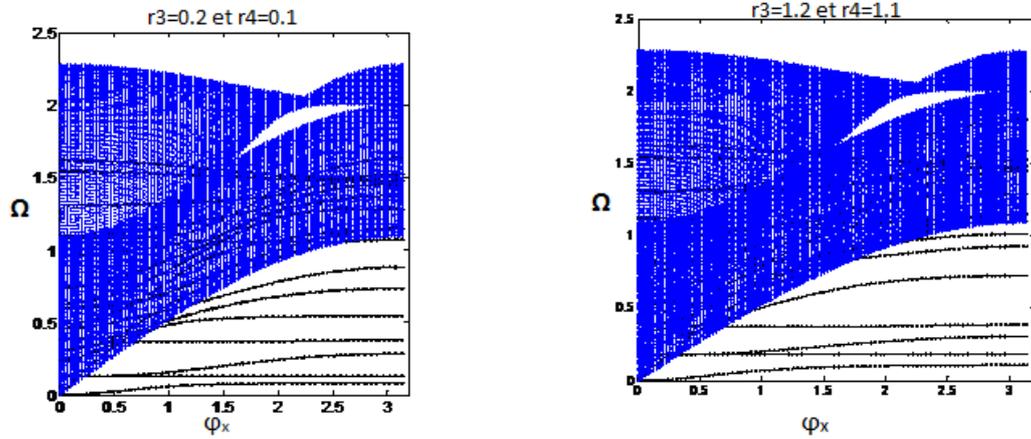


Figure 2.10: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites linéaires (en traits continus) pour le cas d'un durcissement des constantes de forces longitudinales de défaut pour $r = 0.3$.

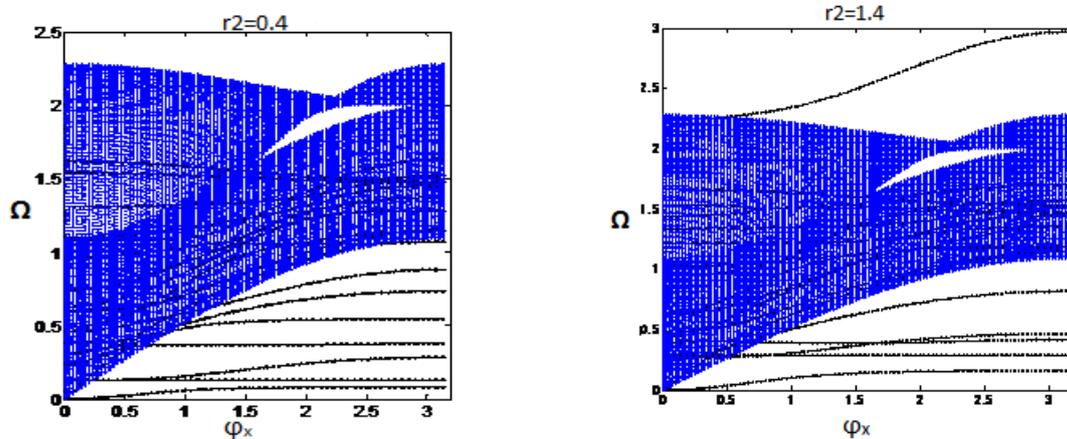


Figure 2.11: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites linéaires (en traits continus) pour le cas d'un durcissement des constantes de forces transversales de défaut pour $r = 0.3$.

Les courbes de dispersion des phonons localisés calculés pour les deux systèmes d'adsorption de la molécule sur des sites pontés et des sites ternaires suivant la direction de haute symétrie de la partie irréductible dans la première zone de Brillouin, sont représentées sur les figures 2.12 et 2.13, respectivement pour les mêmes valeurs

présent dans le calcul des courbes de dispersion de la figure 2.7.a, et cela pour nous permettre de faire une comparaison entre les trois systèmes et de voir l'influence de la position d'adsorption de la molécule sur les états localisés.

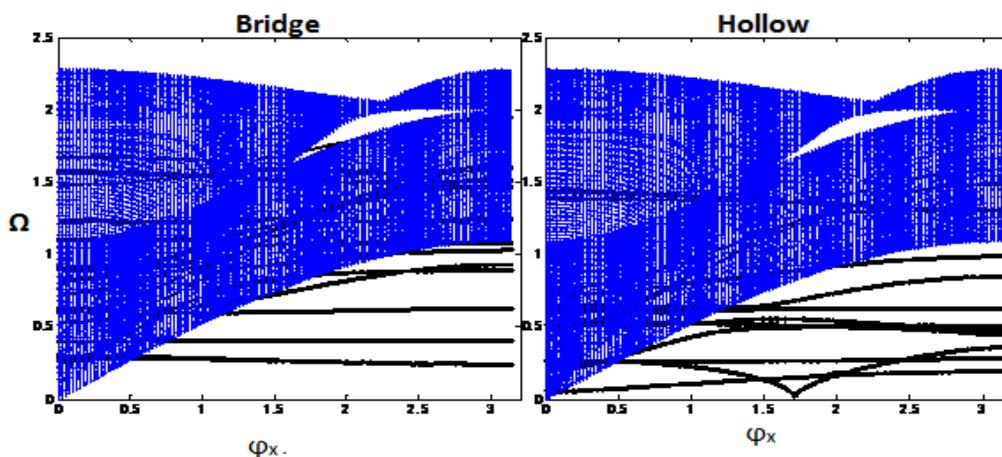


Figure 2.12: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites pontés (bridge) (en traits continus) pour un paramètre $r = 0.3$.

Figure 2.13: Bandes passantes des phonons de volume, avec les courbes de dispersion des modes localisés au voisinage du défaut adsorbé sur sites ternaires (hollow) (en traits continus) pour un paramètre $r = 0.3$.

Il en découle des figures que plusieurs modes de vibration localisés apparaissent au voisinage des systèmes d'adsorption. Notons que la densité des modes dépend fortement de ce dernier, et elle est importante dans le cas d'adsorption sur des sites ternaires puisque l'atome de la surface de ce système a des constantes de forces additionnelles avec les atomes des molécules adsorbées par rapport aux autres systèmes.

2.5.2.2 Spectres des densités d'états vibrationnelles:

Le moyen le plus direct pour calculer les densités spectrales est d'utiliser les fonctions de Green. Il est possible d'exprimer l'opérateur de Green d'une manière très compacte en utilisant la méthode de raccordement [09] :

$$G(\varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon) = [(\Omega^2 + i\varepsilon)I - D(\varphi_y, r, \lambda, \xi)]^{-1} \quad (2.16)$$

Pour notre étude, cet opérateur est obtenu à partir de la matrice S de l'équation (2.12).

La matrice de densités spectrales, pour un vecteur d'onde parallèle à la direction de la chaîne défaut est alors donnée par la relation suivante :

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(l,l')}(\varphi_y, \Omega) = 2\Omega \sum_m p_{\alpha m}^l p_{\beta m}^{l'} (\delta(\Omega^2 - \Omega_m^2)) \quad (2.17)$$

Où l et l' représentent deux atomes différents, α et β deux directions cartésiennes, et $p_{\alpha m}^l$ ($p_{\beta m}^{l'}$) la composante α du vecteur déplacement de l'atome l pour la branche de fréquence Ω_m .

La densité d'états qui correspond à la somme sur φ_y de la trace des matrices de densités spectrales peut alors s'écrire ainsi :

$$N(\Omega) = \sum_{\varphi_y} \sum_{l_\alpha} \rho_{(\alpha,\alpha)}^{(l,l')}(\varphi_y, \Omega) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_y} \sum_{l_\alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left[\text{Im} \left(G_{\alpha\alpha}^{ll'}(\varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon) \right) \right] \quad (2.18)$$

Le calcul individuel des densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) sont particulièrement importants et utiles, du fait qu'elles sont des signatures locales caractéristiques pour les systèmes de surfaces que nous avons étudié. En effet, elles permettent le calcul de toutes les quantités thermodynamique pour ces systèmes d'intérêt à partir de la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau, et la contribution vibrationnelle à l'énergie libre F , donné par la définition standard $F = U - TS$, où U est l'énergie interne, S l'entropie du système, et T la température absolue.

Les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) sont calculées, numériquement par site atomique pour tous les sites formant la maille élémentaire de la région de défaut, en utilisant le formalisme des fonctions de Green dans l'espace réel

basé sur l'équation (2.18). Les LDOS sont normalisées et données en fonction de la fréquence normalisée dans la première zone de Brillouin.

Nous présentons les densités d'états vibrationnelles locales pour les sites atomiques représentatives du plan simple et celles des atomes de la molécule adsorbée sur ce plan pour les trois systèmes d'adsorption. La figure 2.14 représente la densité d'état vibrationnelle locale obtenue pour un atome de réseau parfait loin de défaut.

Les figures qui viennent, présentent respectivement nos résultats des densités d'états vibrationnelles locales obtenues, pour le système d'adsorption sur des sites linéaires (*on-top*). Sur la figure 2.15, nous avons présenté également en pointillés et en trait continu les spectres des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques (a), (b) et celle de réseau parfait dans une même échelle, pour qu'on puisse faire une comparaison avec.

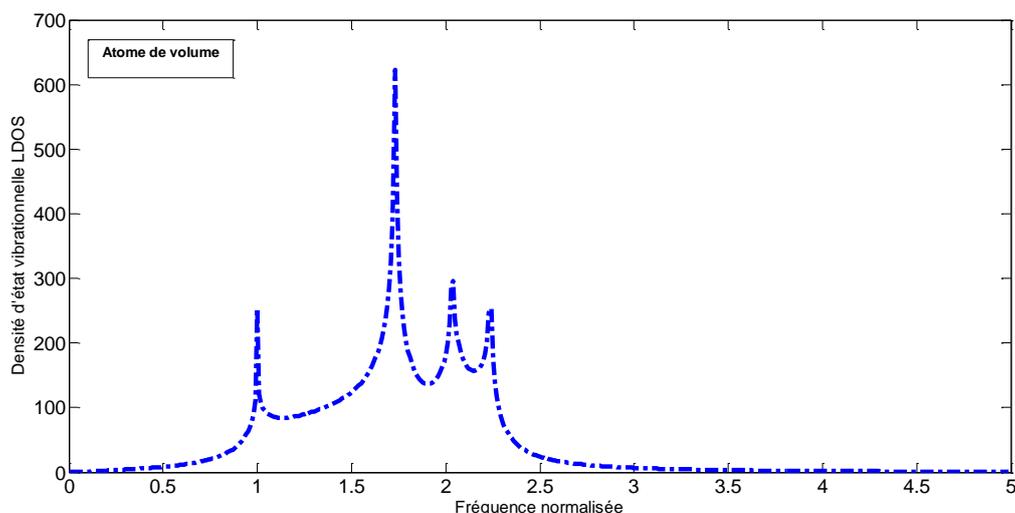


Figure 2.14 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) d'un site atomique de réseau parfait pour $r = 0,5$.

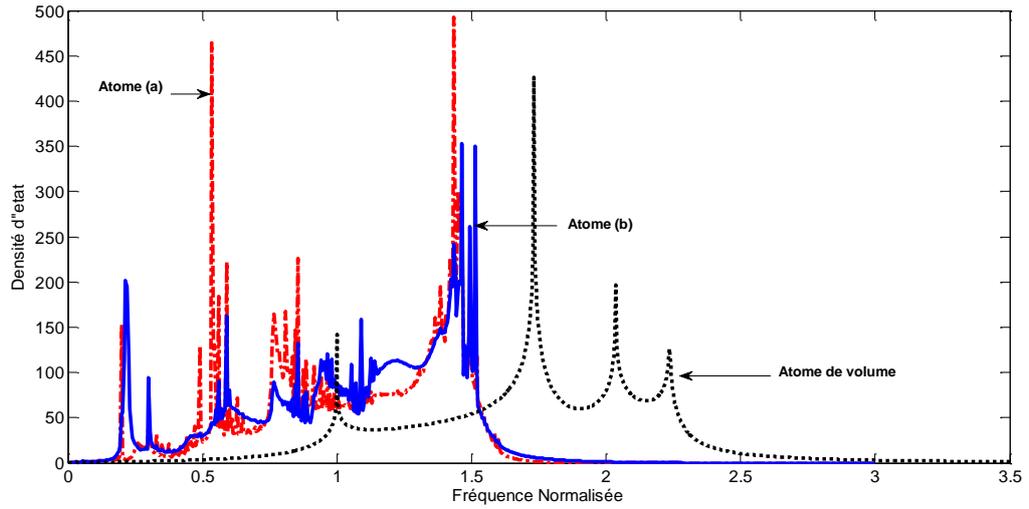


Figure 2.15: Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b) et de réseau parfait pour $r = 0,3$.

Nous remarquons que les modes vibrationnels, liés aux déplacements des atomes de défaut, sont présents partout, des basses fréquences aux fréquences élevées, ils sont représentés par les pics qui apparaissent dans les spectres des densités d'états vibrationnelles de ces sites atomiques.

De la première vue, on peut noter les différences importantes entre l'allure des spectres des densités d'état, des sites atomiques de la surface en présence de défaut, en comparaison à celle des mêmes sites dans le système de surface propre loin de défaut. Cette information permet d'en déduire que la brisure de symétrie introduite par le défaut modifie fortement les densités d'état des atomes qui la composent, puisque la présence de la chaîne diatomique modifié les propriétés élastiques de surface extérieur.

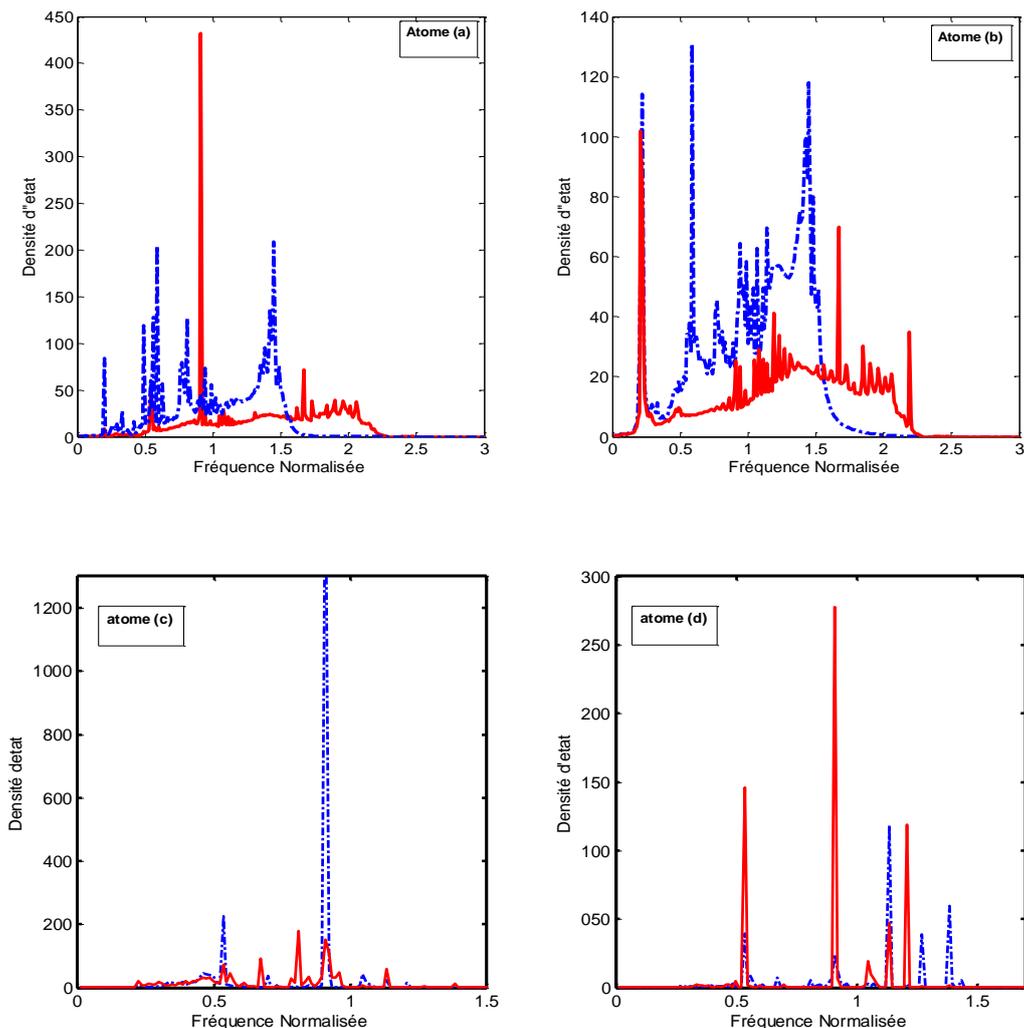


Figure 2.16 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires. Les spectres continus pour $\lambda = 0,5$ (adoucissement) et en pointillés pour $\lambda = 1,5$ (durcissement)

La figure 2.16 représente les densités d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires pour le couple de valeurs de λ qui sont 0,5 et 1,5 et qui signifie respectivement un durcissement et un adoucissement des constantes de forces dans la zone de défaut. On peut noter des différences importantes entre l'allure des spectres des densités d'états vibrationnelles locales, pour les deux valeurs de λ . Cependant lorsque λ augmente les pics se déplacent vers les hautes fréquences. La présence de la molécule, modifié profondément leurs énergies potentielles et en conséquence les propriétés élastiques de la surfaces extérieures.

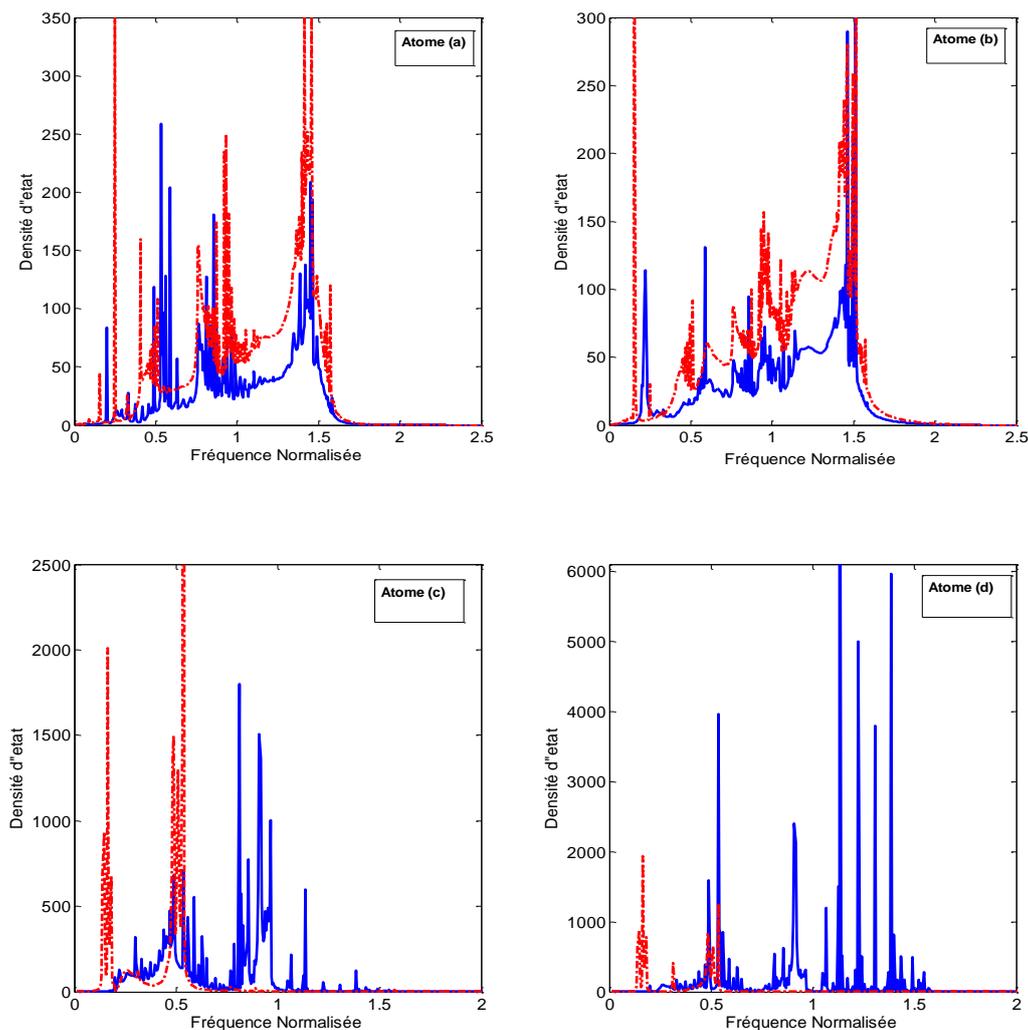


Figure 2.17 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires. Les spectres continus pour les masses lourdes ($e_i > 1$) et en pointillés pour les masses légères ($e_i < 1$).

De plus, on observe différents changements dans les spectres des densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) des sites atomiques (a) et (b) lorsque la valeur de λ varie.

Sur les figures 2.17 sont représentées les densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires dans le cas d'un défaut léger ($e_i < 1$) et d'un défaut lourd ($e_i > 1$). Nous remarquons que les spectres des densités d'états subissent des changements significatives lorsque la masse de la molécule adsorbée augmente ou diminue.

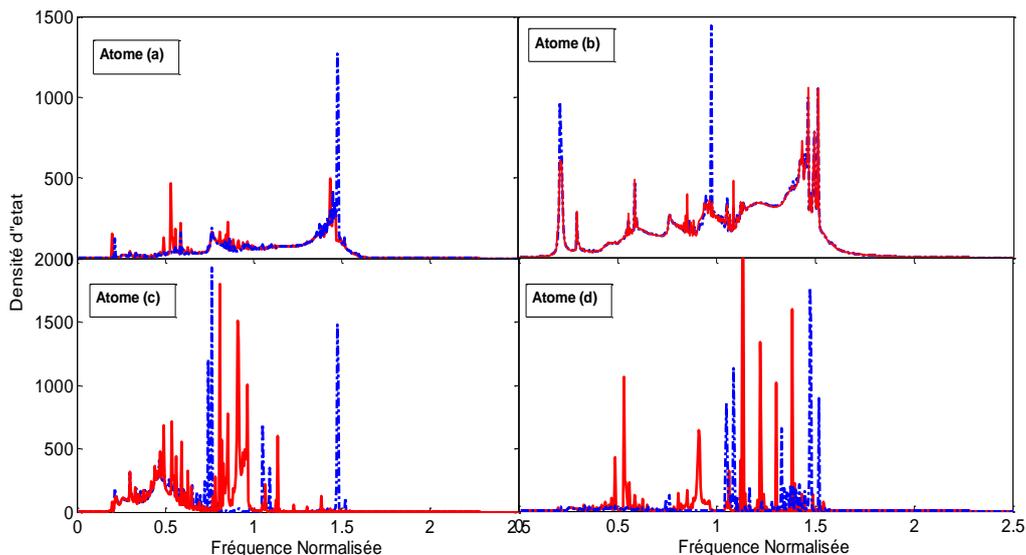


Figure 2.18 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a) , (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires. Les spectres continus pour adoucissement des constantes longitudinales de la molécule et en pointillés pour un durcissement.

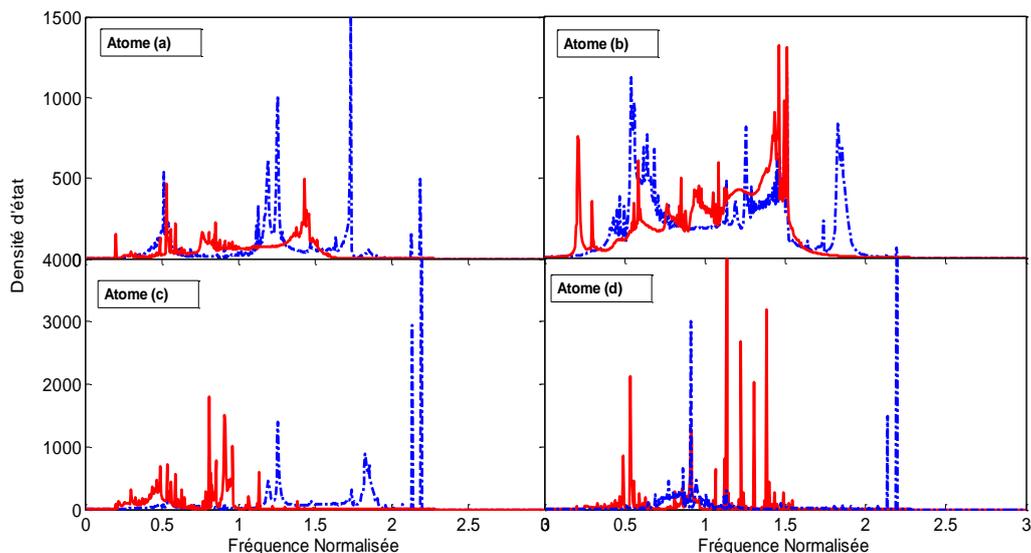


Figure 2.19 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires. Les spectres continus pour adoucissement des constantes transversales de la molécule et en pointillés pour un durcissement.

Nous avons aussi calculé les densités d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires pour le cas d'adoucissement et durcissement des constantes de force longitudinales et transversales

de la molécule respectivement. Les résultats sont représentés sur les figures 2.18 et 2.19. On peut noter que les sites (a) et (b) sont insensibles à la variation des constantes de force longitudinales contrairement à celles transversales.

Les figures 2.20 représentent les densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires dans le cas de la variation de la rapport des constantes de forces des seconds et premiers voisins de réseau cristallin ($r = 0.3$ et $r = 0.8$). Nous remarquons que les spectres des densités d'états des sites atomiques (a), (b) se déplacent vers les hautes fréquences lorsque r augmente, ainsi que ceux des sites (c) et (d).

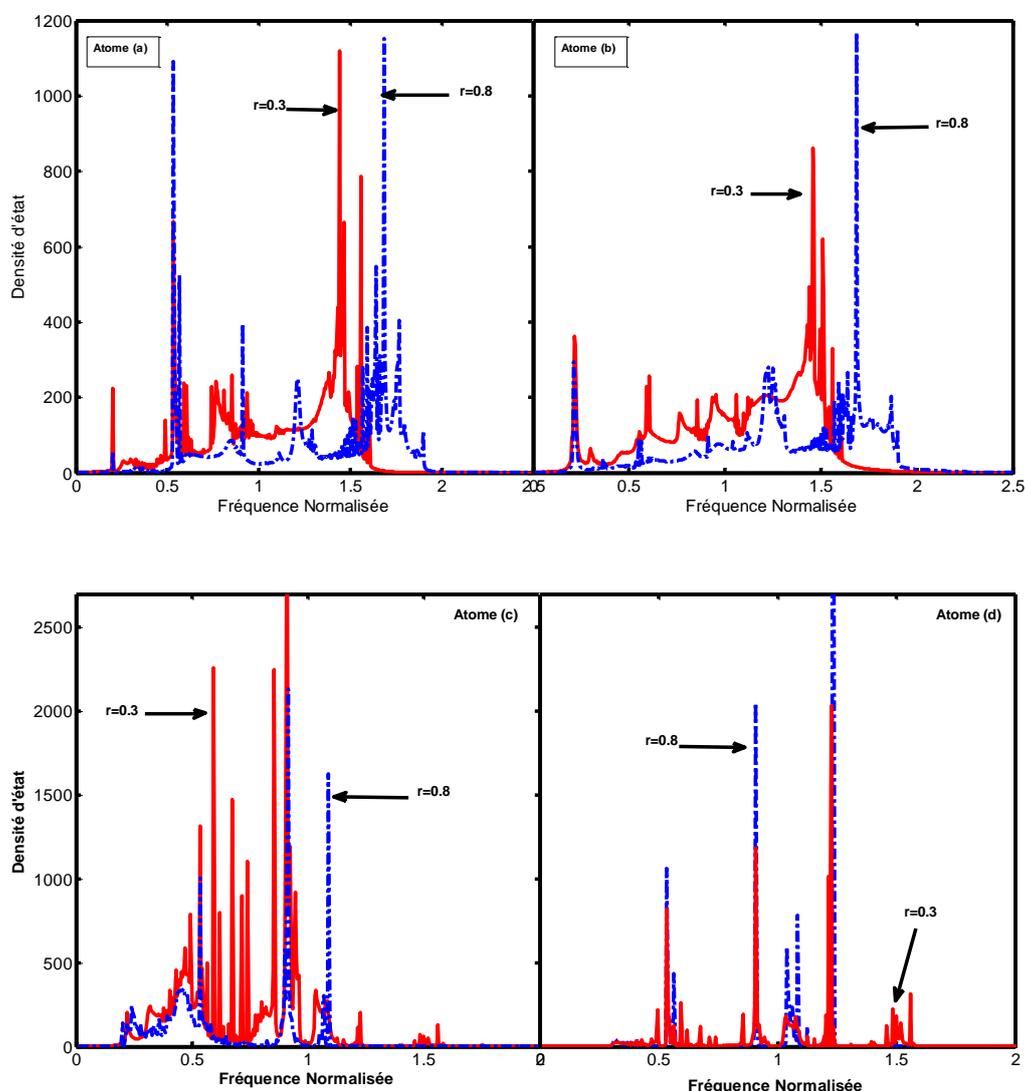


Figure 2.20 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a), (b), (c) et (d) de système d'adsorption sur sites linéaires. Les spectres continus pour $r = 0,3$ et en pointillés pour $r = 0,8$

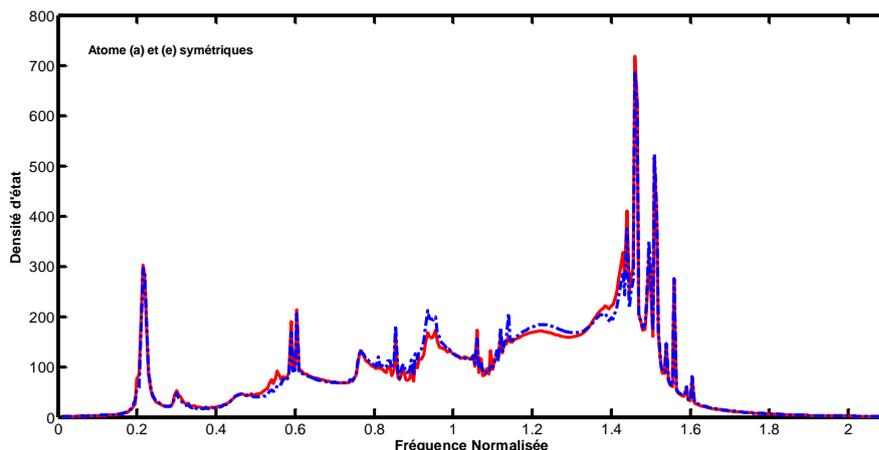


Figure 2.21 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (b), (f) de système d'adsorption sur sites linéaires, symétrique par rapport à la ligne de la chaîne.

Sur la figure 2.21, on peut remarquer pour le couple de sites (b)-(f) que les densités d'états sont similaires comme on pouvait le prévoir, ce qui s'explique compte tenu des conditions aux limites libres pour les deux sites et de la symétrie structurale de leurs positions.

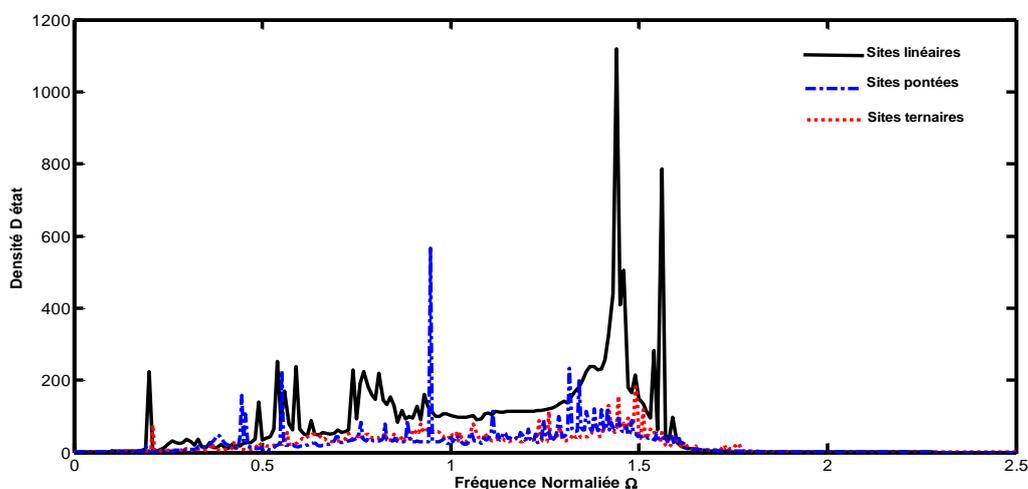


Figure 2.22 : Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a) des trois systèmes d'adsorption (sites linéaires, sites pontés et sites ternaires).

Sur la figure 2.22 nous avons représenté les densités d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques (a) pour les trois systèmes d'adsorption considérés. En outre, les spectres LDOS des trois systèmes d'adsorption considérés présentent des dissimilitudes significatives dans leurs caractéristiques spectrales. En effet, le système d'adsorption sur sites linéaires présente une richesse spectrale importante

comparativement aux autres systèmes car le nombre de branches de phonons localisés est plus important.

2.6 Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre nous avons présenté un modèle simple pour la dynamique vibrationnelle d'une chaîne de molécule diatomique sur une surface métallique de structure cubique simple. L'étude de ce dernier met en évidence un certain nombre de phénomènes.

En effet, nos résultats numériques montrent que la présence de la chaîne diatomique permet la création de nouvelles branches de phonons de surface pour les trois systèmes d'adsorption étudiés, en comparaison avec le système de surface propre. Les caractéristiques et le nombre des branches de phonons de surface, et des densités d'états vibrationnelles locales, dépendent fortement de l'ordre structurel des atomes dans ces surfaces, de l'adsorbat ainsi que de leurs propriétés élastiques. On observe aussi une diminution progressive de nombre de branches en durcissant d'une façon homogène les constantes d'élasticité dans la zone de défaut.

Nous remarquons aussi, d'après les résultats obtenus qu'il y a plus de branches de phonons de surface dans le cas du système d'adsorption sur sites linéaires que dans le cas des deux autres systèmes à savoir, sites pontés (bridge) et sites ternaires (hollow). Une autre caractéristique la plus saisissante dans les branches de phonons des trois systèmes en comparaison avec celui du système de surface propre, est l'apparition de nouvelles branches de phonons optiques, due essentiellement aux vibrations des atomes dans la direction perpendiculaire à la surface.

Cependant, la caractéristique principale dans les spectres des densités d'états vibrationnelles des trois systèmes d'adsorption, est les pics qui apparaissent aux basses fréquences, au-dessous de la densité d'états vibrationnelle de volume. Ces derniers, sont décalés vers des plus basses fréquences en comparaison à ceux de volume.

References

- [1] R. L. Mossbauer *2. Physic*, 1958, 151, 124.
- [2] G. R. Schaefe, *J. Phys. Chem. Solids*, 1960, 12, 233.
- [3] A. A. Maradudin, *Solid State Physics*, vol. 18 et 19, édité par F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966.
- [4] E. J. Routh, « Dynamics of a system of rigid bodies », Reprint Dover, New York, 1955.
- [5] Lord Rayleigh, « Theory of Sound », Vol. 1, Reprint Dover, New York, 1945.
- [6] I. M. Lifshitz, *Nuovo Cimento*, 1956, 3, Suppl., 716.
- [7] E. W. Montroll, POTTS(R. B.), *Phys. Rev.*, 1955, 100, 525.
- [8] R. J. Elliott, *Phil. Mag.*, 1956, 1, 293.
- [9] H. Gimech and A. Khater, *Surf. Sci*, 342, 227 (1995).
- [10] Y. Pennec and A. Khater, *Surf. Sci. Lett*, 348, 82 (1996).
- [11] R.F. Wallis, *Surface Sci*, 2, 146 (1964).
- [12] J. S. Nelson, E. C. Sowa and M. S. Daw, *Phy. Rev. Lett.* 61,1977 (1988).
- [13] C. Barreteau, F. Raouafi, M. C. Desjonqueres and D. Spanjaard, *Surf. Sci.* 519,15 (2002).
- [14] M. A. Ortigoza, R. Heid, K.-P. Bohnen and T. S. Rahman, *Phys. Rev. B.* 79, 125432 (2009).
- [15] J. P. Toennies, *Experimental determination of surface phonons by helium atom and electron energy loss spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (1991).
- [16] G. Benedek, J. Ellis, A. Reichmuth, P. Ruggerone, H. Schief and J. P. Toennies, *Phys. Rev. Lett.* 69, 2951 (1992).
- [17] Y. Chen, S. Y. Tong, K. P. Bohnen, T. Rodach and K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 70, 603 (1993).
- [18] S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and E. V. Chulkov, *Phy. Rev. B.* 78, 075428 (2008).
- [19] L. Niu, D. J. Gaspar, S. J. Sibener, *Science*, 268 (1995) 847.
- [20] T. E. Feuchtwang, *Pys. Rev.*, 155, 731 (1967).
- [21] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys C*, 20, 4725 (1987).
- [22] A. Khater, N. Auby, R. F. Wallis, *Surf. Sci.*, 217 (1989) 363.
- [23] A. Fellay, F. Gagel, K. Maschke, A. Virlovvet and A. Khater, *Phys. Rev. B.* 55, 1707 (1997).
- [24] A. Virlovvet, A. Khater, K. Maschke, O. Rafil, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 4933.
- [25] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater, J. Hardy, *Eur. Phys. J. B*, 15 (2000) 435.
- [26] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and Ipatova, *Theory of lattice Dynamics in the Harmonic Apprpximation*, Academic Press New York and London (1971).
- [27] I. Lyuksyutov, A. G. Naumovets, V. Pokrovsky, *Two Dimensionals crystals* (Academic Press, 1992).
- [28] D. O. Edwards, R. C. Paudorf, *Phys. Rev. A*, 140 (1965) 816.
- [29] A. Khater, J. Szeftel, *Phys. Rev. B*, 35 (1987) 6749.
- [30] M. A. Chesters, M. Hussain, J. Pritchard, *Surf. Sci.* 35 (1973) 161.
- [31] A. Khater, O. Rafil, Y. Labaye and Y. Pennec *Solid State Com*, 87, 53-57, (1993).
- [32] Y. Pennec, A. Khater, *Surf. Sci* 348, 82 (1996)
- [33] A. Virlovvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec and K. Maschke, *J. Phys. : Condens. Matter* 8, 7589 (1996)

Chapitre 03

Diffusion d'onde par une chaîne de molécule adsorbée sur une surface cubique simple

3.1 Introduction

L'étude du phénomène de diffusion d'onde élastique dans les systèmes désordonnés de basse dimension [1-8], est devenue un domaine de recherche en pleine développement à l'heure actuelle, cela est dû essentiellement à l'apparition, de nouvelles techniques de fabrication d'objets de taille sub-microscopique [9-11]. De nouveaux concepts théoriques permettant la formulation de ce phénomène sous forme mathématiques ainsi qu'aux moyens de calculs plus efficace permettent de faire des simulations numériques, aboutissant à des résultats qui sont en accord avec l'expérimentation.

La présence de défauts dans les structures cristallines ou en surface affecte substantiellement leurs propriétés dynamiques, thermodynamiques et cinétiques [12-18]. Les phénomènes de résonance induits dans l'étude de telles structures désordonnées par la diffusion d'ondes élastiques présentent un intérêt considérable du fait que les effets produits peuvent être observés expérimentalement. Les ondes diffusées permettent une analyse approfondie des propriétés vibrationnelles du guide d'ondes. Les applications qui en résultent sont nombreuses, entre autres la catalyse, la corrosion, la métallurgie, et l'optoélectronique.

Plusieurs chercheurs [19-32] s'y sont investis pour comprendre principalement le rôle joué par le désordre sur les phénomènes de diffusion et de localisation et ont montré que la diffusion multiple, impliquant des effets d'interférences, est incontournable dans la description des phénomènes de transport et de localisation. Actuellement, pour décrire l'impact des défauts de structure sur les propriétés de localisation et de diffusion, plusieurs méthodes théoriques et expérimentales sont proposées. Particulièrement, la diffusion de phonons a été abordée par la méthode de raccordement proposée par Feuchtwang [33]. Cette dernière est basée sur le principe de Landauer [34] qui a relié la conductance à la matrice de diffusion où l'échantillon étudié est représenté par une série de diffuseurs dans un guide d'ondes parfait.

Les défauts dans une structure modifient particulièrement ses propriétés mécaniques et vibrationnelles par la création de nouveaux états localisés et par une diffusion de phonons dans le volume et à la surface. Son influence se traduit par une décroissance généralisée de la conductance, accentuées au couplage continuum-états discrets du défaut. Pour la compréhension des limitations que le désordre nanostructuré peut induire sur les propriétés physiques des composés de très faibles dimensions, la plupart des recherches récentes [35-40] sont orientés vers l'étude des systèmes quasi-unidimensionnels et quasi-bidimensionnels.

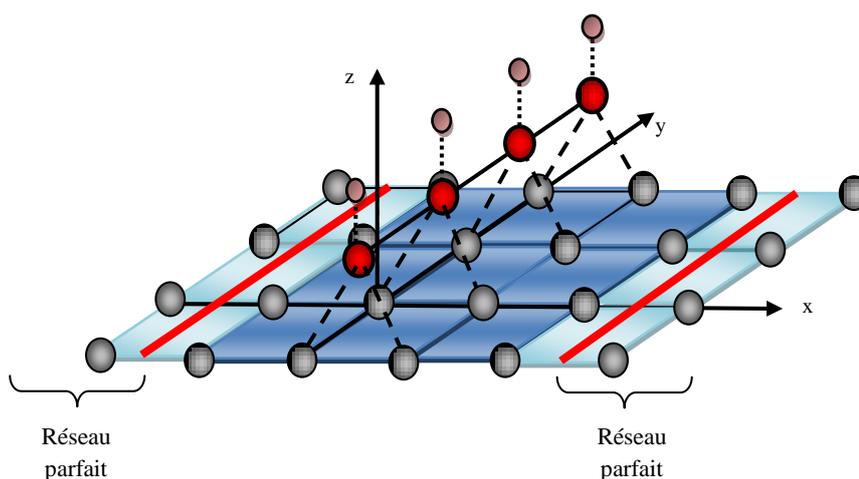


Figure 3.1 : représentation de guide d'onde en présence de défaut

Dans ce chapitre, nous analysons le comportement d'une onde de vibration se propageant sur une surface métallique cubique simple sur laquelle est adsorbée une chaîne diatomique comme un défaut surfacique. En se basant sur la méthode de Landauer pour traiter le transport électronique, nous nous intéressons en particulier aux parties transmises et réfléchies de l'onde incidente en fonction de la masse de l'impureté, des constantes de force de liaison avec le réseau. Le traitement numérique du problème fait appel à la technique de raccordement [19,20,24] dans le cadre de l'approximation harmonique [41] en utilisant des conditions aux limites de diffusion.

Pour comprendre le formalisme mathématique employé pour l'étude de la diffusion, nous supposons que la structure présentée dans la figure 3.1 comme infinie de chaque côté de la chaîne diatomique. Les structures atomiques à gauche et à droite de cette dernière décrivent donc deux guides d'ondes parfaits.

3.2 Description du guide d'onde parfait :

Comme nous l'avons vu dans le deuxième chapitre, il est possible d'établir les équations de mouvement des atomes appartenant aux deux guides d'onde (à droit et à gauche du défaut), dans le cadre de l'approximation harmonique, à l'aide de l'équation (2.1). On aboutit alors à la matrice dynamique D du guide d'onde parfait loin du défaut comme le montre le système d'équation (2.2). Pour que ce dernier présente des solutions non triviales il faut que :

$$\det[\Omega^2 I - D(\varphi_y, \xi, r)] = 0 \quad (3.1)$$

L'équation (3.1) pour des valeurs de Ω , φ_y et r fixées, peut être réécrite sous la forme d'une équation séculaire caractéristique en ξ qui peut être exprimée sous la forme d'un polynôme en ξ de degré 4 pour le guide d'ondes parfait. Les modes propagatifs doivent pour leur part vérifier $|\xi| = 1$. Par ailleurs, la condition d'évanescence est $|\xi| < 1$. Ainsi parmi les racines de l'équation déterminée à partir de la relation de compatibilité (3.1), seules 2 valeurs physiquement acceptables sont conservées.

Nous présentons sur la figure 3.2 l'évolution du module des facteurs de phase ξ_1 et ξ_2 déterminés par la résolution du polynôme (2.6) en fonction de la fréquence normalisée Ω de l'état vibrationnel. Ces courbes sont obtenues pour une valeur spécifique du paramètre structural $r = 0.3$ dans le cas d'une incidence $\varphi_y = 0$.

Dans cette représentation, les domaines de propagation des deux modes sont représentés par des droites parallèles à l'axe des abscisses, et les domaines d'évanescences sont représentés par des courbes décroissantes. Nous pouvons constater une dépendance de nature exponentielle de l'amplitude des facteurs de phase évanescents en fonction de la fréquence.

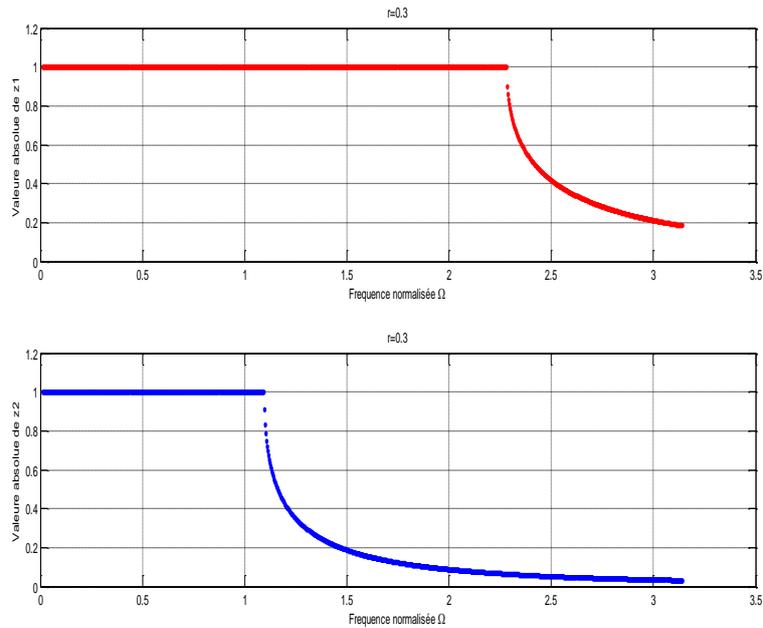


Figure 3.2 : variation des modules des facteurs de phases ξ_1 et ξ_2 en fonction de la fréquence Ω pour le couple de valeurs $r = 0,3$ et $\varphi_y = 0$.

Il est intéressant de représenter sur un graphique à 2D les trajectoires parcourues dans le plan complexe par les facteurs de phase ξ . Pour une valeur de Ω fixée, on peut calculer donc les ξ correspondants; et ces solutions peuvent être représentées sur (pour les modes propageant) et à l'intérieur (pour les modes évanescents) d'un cercle unité du plan complexe. La figure 3.3, présente de telles courbes pour les deux modes 1 et 2 dans le cas d'une incidence $\varphi_y = 0$ et $r = 0,3$.

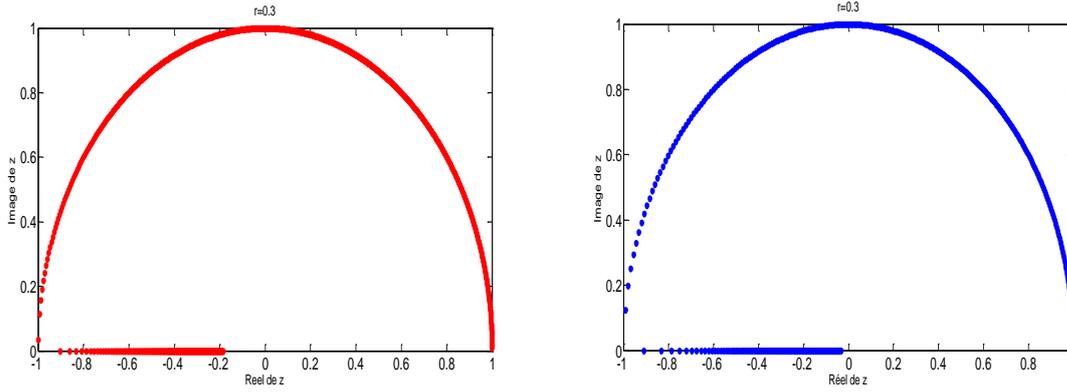


Figure 3.3 : Variation de ξ_1 et ξ_2 dans le plan complexe dans le cas d'une incidence $\varphi_y = 0$ et $r = 0,3$.

A ξ fixé, la résolution du système d'équations (2.2) donne les fréquences propres Ω et les vecteurs propres $u_l(\Omega, \vec{q})$ correspondants. Pour obtenir les courbes de dispersion du guide d'ondes parfait, on remplace ξ par $exp(i.\varphi_x)$ dans le système d'équations (2.1).

Dans la figure 3.4 sont présentés les modes propageants de guide d'onde parfait loin de défaut pour une valeur de $\varphi_y = a k_y$ donnée en fonction du vecteur d'onde $\varphi_x = a k_x$, où k_x est un vecteur unidimensionnel du réseau réciproque dans la direction perpendiculaire à la chaîne diatomique, a est la distance interatomique, et k_y est un vecteur unidimensionnel du réseau réciproque dans la direction parallèle à la chaîne diatomique.

Ces modes sont représentés par deux courbes qui correspondent aux différentes polarisations. Le premier mode de bas en haut correspond à la polarisation des mouvements atomiques qui sont en phase le long des directions x et y , tandis que le deuxième mode correspond aux polarisations des mouvements atomiques qui sont en opposition de phase le long de ces directions. On remarque la dépendance des deux modes en φ_y .

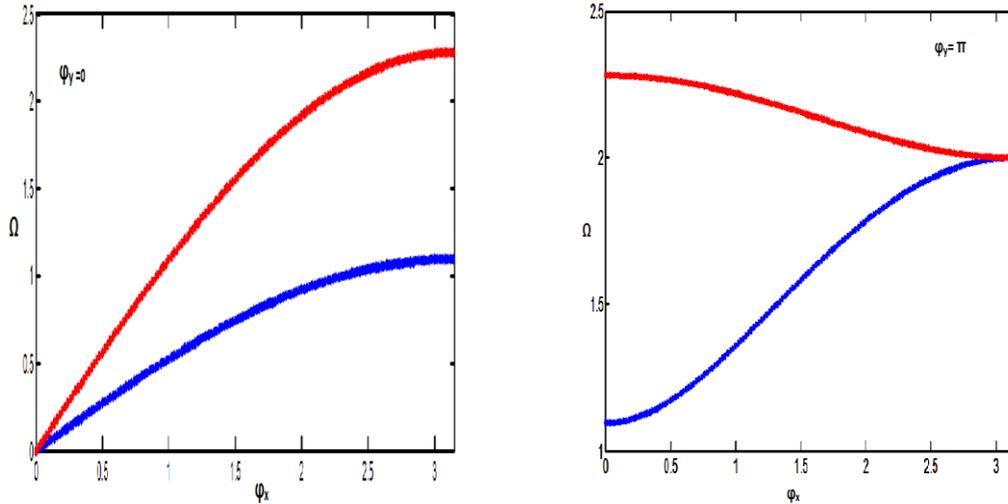


Figure 3.4: Courbes de dispersion du guide d'ondes parfait pour $r = 0,3$ et φ_x parcourant la première zone de Brillouin $[0, +\pi]$ dans le cas d'une incidence $\varphi_y = 0$ et $\varphi_y = \pi$ respectivement.

3.3 La vitesse de groupe

Par définition, la vitesse de groupe d'un paquet d'onde est la vitesse à laquelle est transportée l'énergie ou l'information dans le milieu. Elle est définie pour des vecteurs d'ondes \vec{q} réels par l'expression suivante :

$$V_g = \frac{\partial \Omega}{\partial q} \text{ soit } \vec{V}_g = \overrightarrow{grad}_q (\vec{q}) \quad (3.2)$$

Dans le cas où q est différent d'un réel, nous imposons $V_g = 0$.

Pour déterminer cette vitesse, deux méthodes différentes peuvent être utilisées ; la méthode des différences finies et la méthode perturbative [42]. La forme explicite de la vitesse de groupe donnée par la deuxième méthode est :

$$V_g = -\frac{1}{2\Omega} \vec{u}^t \frac{\partial D}{\partial q} \vec{u} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial D}{\partial q} = \begin{bmatrix} i(1 + r \cos(\varphi_y)) + (\xi - \xi^{-1}) & -r \sin(\varphi_y)(\xi + \xi^{-1}) \\ -r \sin(\varphi_y)(\xi + \xi^{-1}) & ir \cos(\varphi_y)(\xi - \xi^{-1}) \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Où D est la matrice dynamique du réseau parfait.

L'évolution des vitesses de groupe en fonction de la fréquence Ω , pour $\varphi_y = 0$, sont représentées sur la figure (3.5) pour les deux modes. Les deux courbes évoluent globalement avec la même allure pour les deux modes. Conformément aux courbes de

dispersion (fig .3.2), la vitesse de groupe est maximum à la fréquence $\Omega = 0$, c'est-à-dire là où la pente de la courbe de dispersion est maximum. Elle s'annule à la limite de zone quand la courbe de dispersion devient parallèle à l'axe φ_x . Les deux vitesses se recouvrent pour un certain intervalle, cela signifié que les deux modes peuvent être excités simultanément dans ces zones.

Notons, d'autre part, que l'étendue de chacune des plages où la vitesse $V_g \neq 0$ se rapporte bien à celle des modes propageants. Ces résultats sont conformes à ceux obtenues par les courbes de dispersion (fig.3.4).Notons enfin que les vitesses de groupe n'ont de sens que pour les intervalles de fréquences propageantes, c'est-à-dire quand le module du facteur de phase ξ est égal à l'unité, et nulle pour les autre valeurs.

La confirmation est donnée par les courbes des modules de ξ en fonction de la fréquence représentées dans les figures 3.2.

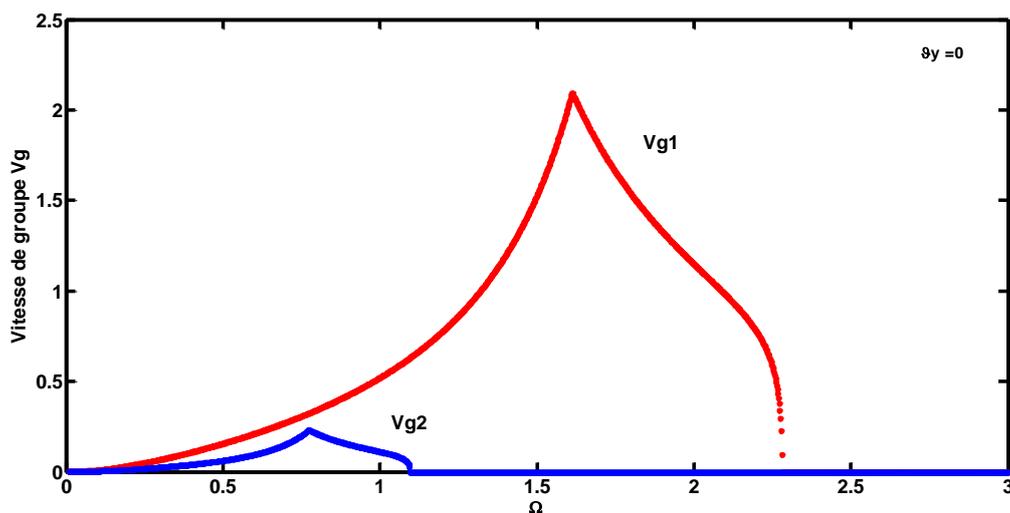


Figure 3.5 : Vitesses de groupe pour $\varphi_y = 0$ des deux modes 1 et 2 en fonction de la fréquence Ω .

3.4 Diffusion phononique

3.4.1 Présentation du guide d'onde :

Les propriétés de diffusion de phonons par la chaîne diatomique ont été calculées en utilisant la méthode de raccordement [11,12] et en s'appuyant sur un modèle jusqu'ici utilisé pour l'étude du transport cohérent des électrons proposés par Landauer et Büttiker.

L'écriture des équations de mouvement des atomes à l'intérieur de la zone perturbée donne lieu à un système linéaire de 19 équations avec 23 inconnues dues aux déplacements vibrationnels de tous les atomes de défaut et les atomes voisins à cette région. Le système peut alors s'écrire :

$$[M_d]|\vec{u}\rangle = [M_d] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = |\vec{0}\rangle \quad (3.5)$$

$$\dim[M_d] = 23 \times 19$$

$$\dim[\vec{u}] = 1 \times 23$$

$$\dim[\vec{0}] = 19 \times 1$$

Où le vecteur colonne $|\vec{u}\rangle$ est représentatif des déplacements vibrationnels de tous les sites de la région perturbée et ainsi que de leurs voisinage de la figure (3.1).

Comme les guides d'ondes parfaits ne couplent pas différents modes propres de vibration, nous pouvons traiter le problème de diffusion pour chaque mode séparément. Nous considérons le cas d'un mode propagent i ($|\zeta'(i)| = 1$) qui se propage de gauche à droite de la figure (3.1), dans le mode propre, \bar{v} :

$$\vec{V}_{in}^i = [\zeta_{\bar{v}}]^i \vec{u}_{\bar{v}}, i \leq -1 \quad (3.6)$$

où $\zeta_{\bar{v}}$ est le facteur de phase du mode entrant, son vecteur propre $\vec{u}_{\bar{v}}$, i désigne l'abscisse du site occupé par l'atome.

Les ondes diffusées élastiquement résultantes par le défaut se décompose en deux parties : une transmise dans la partie droite et l'autre réfléchiée dans le côté gauche, donnant naissance à un champ vibrationnel de déplacement \vec{u}_r et \vec{u}_t dans les plans semi infini G et D .

Les déplacements atomiques situés à gauche de la chaîne diatomique peuvent s'exprimer comme la superposition de l'onde incidence avec les modes propres de vibration du guide d'ondes parfait à la même fréquence :

$$u_\alpha(m, n) = P(\alpha, i)[\zeta_i]^m + \sum_{i'=1}^2 P(\alpha, i')[\zeta_{i'}]^{-m} R_{ii'} \quad (3.7)$$

avec $m < 0$

De la même manière, pour un site atomique situé à droite de la chaîne diatomique, les déplacements atomiques peuvent s'exprimer ainsi :

$$u'_{\alpha}(m, n) = \sum_{i'=1}^2 P'(\alpha, i') [\zeta_{i'}]^m T_{ii'} \quad (3.8)$$

avec $m > 0$

Les quantités $R_{ii'}$ et $T_{ii'}$ sont les coefficients de réflexion et de transmission d'un mode incident i selon les deux modes propres $i' = 1, 2$ des demi-espaces D et G pour une fréquence donnée.

Les coefficients $P(\alpha, z_i)$ et $P'(\alpha, z_{i'})$ représentent les facteurs de poids pondérés associés aux déplacements atomiques u_{α} et u'_{α} des sites appartenant aux deux demi-espaces D et G.

Les coefficients de réflexion et de transmission $R_{ii'}$ et $T_{ii'}$ sont respectivement calculés pour un mode propagatif i , sachant que i' décrit des modes propagatifs ou évanescents dans la fenêtre des fréquences dans laquelle i est propagatif.

3.4.2 Calcul des coefficients de transmission et de réflexion

Soit $|\overline{RT}\rangle$ le vecteur de base pour les coefficients de réflexion et de transmission, et $|\overline{irr}\rangle$ est constituée ici par les déplacements des 3 sites irréductibles formant le défaut indiqués sur la figure (3.1). Les équations de mouvements des atomes formant le défaut, peuvent être réécrites dans la base $[|\overline{irr}\rangle, |\overline{RT}\rangle]$. Ainsi, en utilisant les équations de mouvements des atomes formants le défaut, on obtient un système d'équations inhomogènes de la forme :

$$|\overline{u}\rangle = \begin{pmatrix} |\overline{irr}\rangle \\ |\overline{rac}\rangle \end{pmatrix} = [R] \begin{pmatrix} |\overline{irr}\rangle \\ |\overline{RT}\rangle \end{pmatrix} + |\overline{IH}\rangle \quad (3.9)$$

Où le vecteur $|\overline{IH}\rangle$ regroupe les termes inhomogènes décrivant l'onde incidente.

En multipliant l'équation (3.9) par la matrice $[M_d]$ on aura alors :

$$[M_d]|\overline{u}\rangle = [M_d] \begin{pmatrix} |\overline{irr}\rangle \\ |\overline{rac}\rangle \end{pmatrix} = [M_d][R] \begin{pmatrix} |\overline{irr}\rangle \\ |\overline{RT}\rangle \end{pmatrix} + [M_d]|\overline{IH}\rangle \quad (3.10)$$

Ce qui donne d'après l'équation (3.5) :

$$[M_d][R] \begin{pmatrix} |\overline{irr}\rangle \\ |\overline{RT}\rangle \end{pmatrix} = -[M_d]|\overline{IH}\rangle \quad (3.11)$$

$$\text{Ou encore :} \quad \begin{pmatrix} |\overrightarrow{ir\vec{r}}\rangle \\ |\overrightarrow{R\vec{T}}\rangle \end{pmatrix} = -[S]^{-1}[M_d]|\overrightarrow{IH}\rangle \quad (3.12)$$

$$\text{Avec} \quad [S] = [M_d][R]$$

Les solutions de l'équation (3.12) rendent compte des déplacements atomiques $|\overrightarrow{ir\vec{r}}\rangle$ de la région de défaut ainsi que des grandeurs $R_{ii'}$ et $T_{ii'}$ pour une fréquence donnée Ω .

Les amplitudes de réflexion et de transmission relatifs $r_{ii'}$ et $t_{ii'}$ peuvent être calculés en prenant soin de les normaliser à l'aide des vitesses de groupes, qui assurent la conservation de l'énergie et l'unitarité de la somme des parties réfléchies et transmises.

Plus précisément, pour des ondes provenant du plan simple selon le mode propre i , l'amplitude de réflexion relatif est donné par :

$$r_{ii'} = \frac{v_{i'}}{v_i} |R_{ii'}|^2 \quad (3.13)$$

Et l'amplitude de transmission relatif est donné par :

$$t_{ii'} = \frac{v_{i'}}{v_i} |t_{ii'}|^2 \quad (3.14)$$

Notons que v_i qui représente la vitesse de groupe du mode propre i , est nulle pour les modes évanescents des deux guides d'ondes. En effet, les modes évanescents sont nécessaires pour une description totale de la dynamique et pour la diffusion dans des guides d'ondes en multicanaux bien qu'ils ne contribuent pas au transport énergétique.

Nous pouvons également définir les probabilités de réflexions et de transmissions pour un mode propre i donné à la fréquence de diffusion Ω à l'aide des expressions suivantes :

$$r_i = \sum_{i'=1}^2 r_{ii'} \quad (3.15)$$

$$t_i = \sum_{i'=1}^2 t_{ii'} \quad (3.16)$$

La relation d'unitarité, qui veut que la somme des réflexions et des transmissions soit égale à 1 qui aide à contrôler les résultats, est alors décrite par la relation suivante :

$$\sum_{i'=1}^2 (r_i + t_i) = 1 \quad (3.17)$$

3.4.3 Conductance phononique

Afin de décrire la transmission globale des ondes sur le défaut, il est aussi utile de définir par analogie avec la conductance électronique qui est lié aux phénomènes de diffusion [22], la conductance « phononique » de la chaîne diatomique, pour une fréquence Ω donnée [7]. Cette conductance notée $\sigma(\Omega)$ est notamment définie pour une propagation depuis la gauche vers la droite par :

$$\sigma(\Omega) = \sum_{i,j} t_{ij} \quad (3.18)$$

Où la somme est effectuée sur tous les modes se propageant à la fréquence Ω .

Pour un guide d'onde sans défaut (parfait), σ est un entier qui donne le nombre de modes propagatifs à la fréquence Ω considérée. Loin de défaut, nous sommes en présence dans chaque demi-espace de deux guides d'ondes différents, ce qui entraîne l'existence de deux conductances associées à ces systèmes parfaits. La présence de défaut que constitue la chaîne diatomique réalisant la jonction, crée donc un écart entre le σ idéal et sa valeur provenant des processus de diffusion.

La conductance σ permet de regrouper les contributions de tous les modes en une seule courbe, mais présente l'inconvénient de perdre toute information sur l'origine détaillée par mode. En ce sens, il y a perte d'informations par rapport aux coefficients de transmissions individuels. Néanmoins, la conductance est accessible expérimentalement, puisqu'on est capable d'exciter et de détecter des vibrations à une fréquence déterminée.

3.5 Résultats et discussion

3.5.1 Les coefficients de transmissions et de réflexion

3.5.1.1 Les caractéristiques générales des spectres

La diffusion des phonons par le défaut a été analysée relativement à une onde incidente venant de la gauche vers la droite de la figure (3.1), avec une amplitude unité et un déphasage nul sur le site (-20). Les résultats numériques obtenus pour les coefficients de réflexion et de transmission sont représentés en fonction de la fréquence normalisée Ω pour les trois systèmes d'adsorption, en outre; des sites *d'adsorption linéaires (on-top)*, sites *pontés (bridge)* et sites *ternaires (hollow)*.

De façon générale, la présence de défaut donne lieu à un décroissement de la probabilité de transmission et la forme de ces courbes sont relativement compliquées. Nous pouvons identifier la structure caractéristique de quelques résonances de Fano, résultant d'un couplage cohérent entre les états localisés de défaut et des modes propageants du guide d'onde, ainsi que de nombreuses oscillations de Fabry-Pérot dans les spectres de transmission des deux modes transversal et longitudinal, issues des interférences entre les multitudes ondes diffusées.

Néanmoins, les spectres de transmissions obtenus sont représentatifs et illustrent, de ce fait, le comportement typique d'un guide d'onde plan perturbé par des défauts. La présence de défaut engendre une augmentation de résistance au passage de l'onde. Nous notons que ces courbes existent sur la totalité du domaine d'existence de la plage de propagation des deux modes du système parfait, là où les vitesses de groupe sont non nulles (figure 3.5).

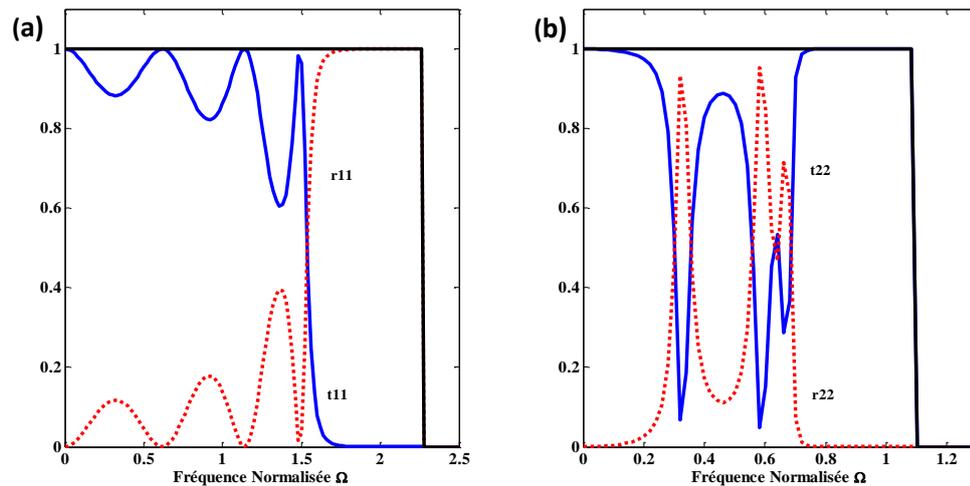


Figure 3.6 : Les coefficients de transmissions (trait continu) et de réflexions (en pointillés) dans le mode transversal t_{11} (a) et longitudinal t_{22} (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires.

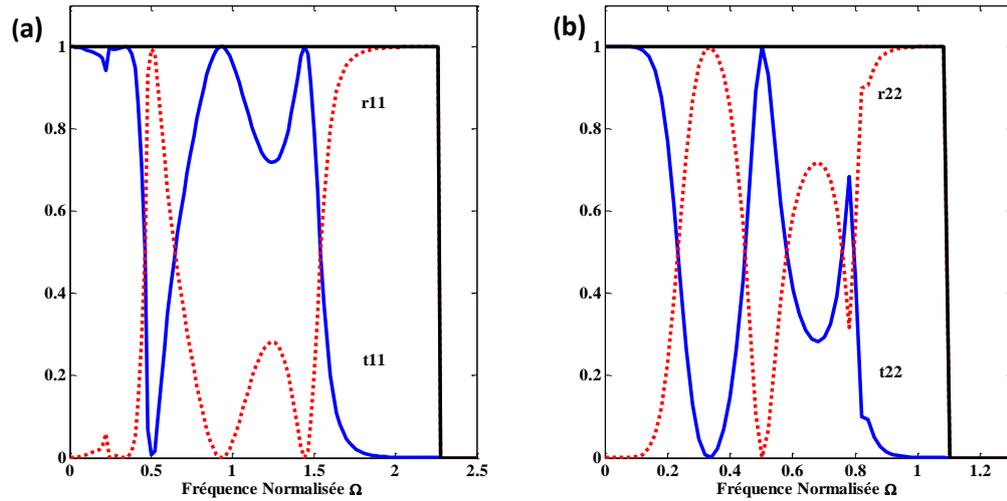


Figure 3.7 : Les coefficients de transmissions (trait continu) et de réflexions (en pointillés) dans le mode transversal t_{11} (a) et longitudinal t_{22} (b) en fonction de la fréquence dans le cas d'adsorption sur sites pontés (bridge).

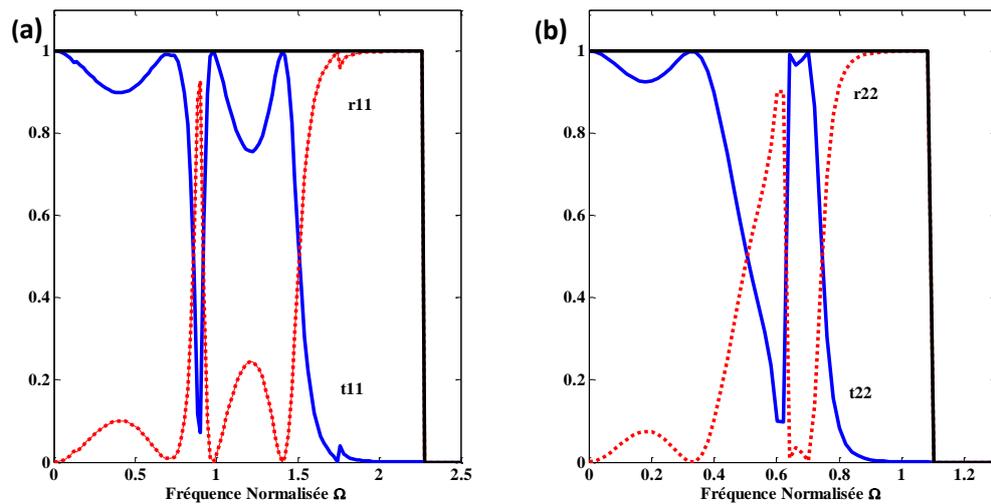


Figure 3.8 : Les coefficients de transmissions (trait continu) et de réflexions (en pointillés) dans le mode transversal t_{11} (a) et longitudinal t_{22} (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites ternaires (hollow).

Pour des fréquences de vibration Ω voisines de zéro, le coefficient $t_{11} \rightarrow 1$ indépendamment de la perturbation. En effet, l'énergie de propagation est insuffisante pour exciter les atomes perturbateurs, tout se passe comme si le défaut n'existait pas. Cependant, vers les hautes fréquences où l'énergie de propagation est élevée, les atomes

de la molécule sont excités et la probabilité de transmission est fortement affectée. Elle diminue de façon appréciable pour devenir nulle à la limite de zone.

Une autre caractéristique se manifeste par de fortes résonances souvent asymétriques. Leur interprétation est directement liée aux états localisés aux voisinages du défaut. Ces états ont leurs courbes de dispersion situées au-dessous et à l'intérieur du continuum de vibration. Les résonances (figures 3.7 et 3.8) sont certainement dues à l'interaction entre les modes localisés induit par le défaut et le continuum de propagation du guide d'ondes parfait.

Dans ce qui suit, nous allons étudier la diffusion des phonons par le défaut en fonction des différents paramètres de système (r , λ , la masse de la molécule).

3.5.1.2 Etude en fonction du rapport des constantes de forces r

La variation du rapport des constantes de force de réseau parfait en présence de la chaîne diatomique perturbateur joue un rôle important dans la diffusion d'ondes vibratoires. En effet l'inhomogénéité induit des états d'énergies localisés dans son voisinage. La gamme de fréquence de propagation des modes de volume dépend de la valeur de ce rapport et par conséquent les spectres caractéristiques sont affectés. Ainsi, nous avons étudié la transmission et la réflexion du défaut pour différentes valeurs de ce rapport.

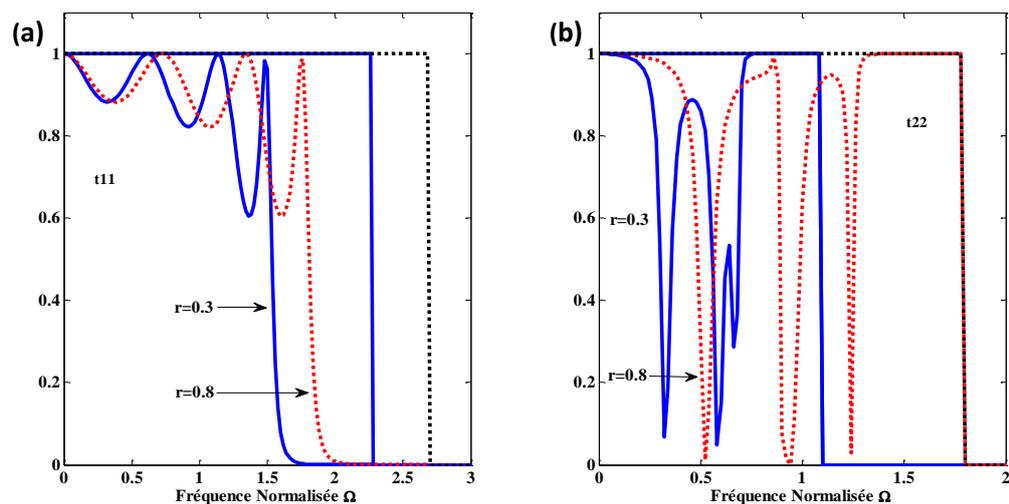


Figure 3.9 : Les coefficients de transmissions dans le mode transversal t_{11} en (a) et longitudinal t_{22} en (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires, pour une valeur de $r = 0.3$ (en trait continu) et $r = 0.8$ (en pointillés).

Les spectres de la figure 3.9 sont calculés pour les deux valeurs de r ($r = 0.3$ et $r = 0.8$). Comme attendu, l'influence du rapport r est moins importante pour le mode propre incident (1), transversal t_{11} (figures a et b). Les courbes de la figures 3.9 montrent que la plage de propagation des deux modes s'agrandit quand le rapport r augmente avec le déplacement des pics de résonances vers les hautes fréquences. Ceci se justifie par les courbes des états localisés qui se déplacent vers les hautes fréquences quand le rapport r augmente et pénètrent dans le continuum de propagation et créent à leur tour des résonances.

De plus, il paraît vraisemblable que le mode localisé situant autour de $\Omega=0.3$ et sa continuité existante dans la région de volume participe de manière significative aux phénomènes de résonance, mais qui est insensible à la variation de r .

Dans le cas du mode t_{22} , et lorsque r augmente, on observe que les coefficients de transmission et de réflexion subissent des variations importantes dans la gamme de fréquence $0.5 < \Omega < 1.3$ et d'autres résonances qui apparaissent dans cette gamme. Ceci se justifie par l'apparition des modes localisés et qui interagissent avec le continuum. En effet, en se référant à la définition de la fréquence ω d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (3.19)$$

on constate qu'une valeur de r élevée correspond bien à une fréquence élevée. Nous concluons que les positions des résonances se déplacent vers la gamme des hautes fréquences lorsque r augmente, en accord avec la fréquence ω de l'oscillateur harmonique.

3.5.1.3 Etude en fonction des constantes de forces du réseau

Les défauts peuvent aussi être introduits en modifiant les valeurs des constantes de forces du guide d'ondes. L'adsorption de la chaîne diatomique provoque soit un durcissement ou un adoucissement des constantes de forces de réseau sur lequel est adsorbée la molécule. De ce fait, elles agissent simultanément sur les sites voisins. Nous pouvons, donc, nous attendre à de nouvelles particularités dans les spectres de transmission. Dans les paragraphes suivants, nous nous concentrons sur la variation de λ en considérant toujours $\lambda = 0.5$ (adoucissement) et $\lambda = 1.5$ (durcissement).

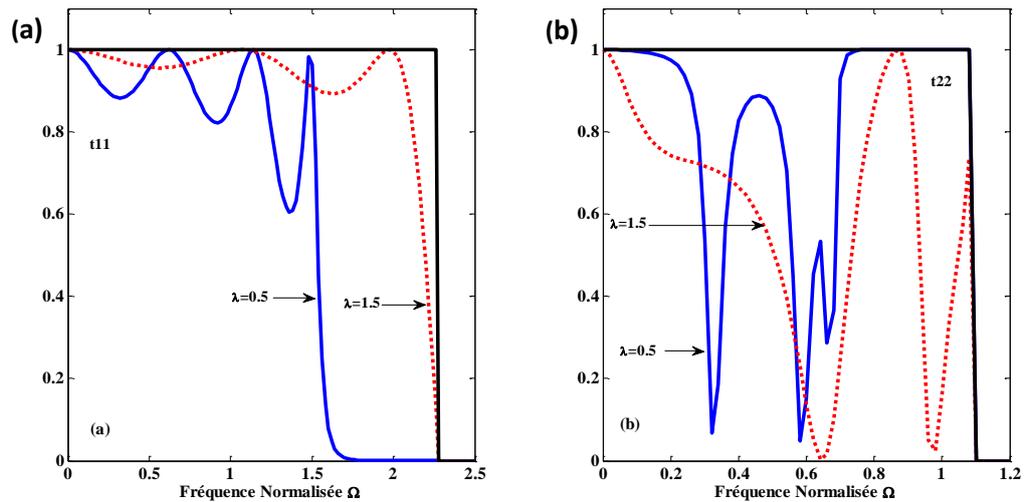


Figure 3.10 : Les coefficients de transmissions dans le mode transversal t_{11} en (a) et longitudinal t_{22} en (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires, pour une valeur de $\lambda = 0.5$ (adoucissement) en trait continu et $\lambda = 1.5$ (durcissement) en pointillés.

L'adoucissement ($\lambda = 0.5$) ou le durcissement ($\lambda = 1.5$) des constantes de force de réseau parfait intervient directement entre les atomes des sites $(0,0)$, $(1,0)$, $(-1,0)$, $(1,1)$, $(-1,1)$, $(1,-1)$, $(-1,-1)$, $(0,1)$ et $(0,-1)$ du réseau cristallin afin de préserver l'harmonie du guide d'onde par rapport aux directions ox et oy .

L'évolution des spectres de transmission du mode transversal t_{11} et longitudinal t_{22} est reportée sur la figure 3.10 pour le cas des deux valeurs différentes de λ . Ils montrent des changements notables lorsque λ augmente. En effet, les ressorts se trouvent dans un plan parallèle et perpendiculaire à la direction de propagation de ces modes, par conséquent ils peuvent les affecter de manière perceptible. Aux basses fréquences, les courbes de mode transversal t_{11} sont caractérisées par une résonance de Fano autour de $\Omega = 0.25$ et qui est insensible à la variation de λ .

La présence de défaut engendre toujours une augmentation de résistance au passage de l'onde dans le guide. Une conséquence frappante de cette opposition à la traversée de l'onde se traduit par la manifestation de nombreuses oscillations de Fabry-Pérot et de résonances de structures additionnelles dans le spectre de transmission des deux modes transversal et longitudinal. Ces structures additionnelles sont dues au couplage entre les modes propageants de guide et les états localisés induits par le défaut, et les interférences entre les ondes incidentes et réfléchies provoquent des

perturbations qui se traduisent par des oscillations. L'ensemble de ces résonances se déplace vers les hautes fréquences quand λ augmente. Ce résultat est conforme à la relation (3.19) qui stipule qu'à une constante élevée correspond une fréquence élevée. Cependant, ces oscillations apparaissent nettement dans le mode transversal à cause de leur amplitude plus importante.

Le nombre d'oscillateur observé diminue lorsque la valeur de λ augmente, et nous remarquons que le coefficient de transmission de mode transversal $t_{11} \rightarrow 0$ pour des fréquences de vibration $\Omega = 0.4$ environ, c'est-à-dire et dans ce cas le défaut développe une opposition à la transmission de l'onde. Par contre, le coefficient de transmission de mode longitudinal $t_{22} \rightarrow 1$, c'est-à-dire en d'autres termes, le défaut n'oppose aucune résistance au passage de l'onde de ce fait l'onde totale transite comme si la constante de force longitudinale n'existe pas. Nous remarquons aussi que le pic de résonance de mode transversal ne subit aucune variation lorsque la valeur de λ change, puisque les états localisés induits par le défaut ont des énergies inférieures qui interagissent avec le continuum de vibration, et la variation de λ n'affecte pas les constantes de la molécule. Notons, pour terminer, que les bandes de résonance s'élargissent quand λ augmente.

3.5.1.4 Etude en fonction de la masse des atomes de la molécule

La chaîne diatomique adsorbée sur la surface métallique induit des états d'énergies localisés dans son voisinage. La variation de la masse des atomes de la molécule perturbatrice joue un rôle important dans la diffusion d'ondes vibratoires. En effet, ces états dépendent de la valeur de cette masse et par conséquent les spectres caractéristiques sont affectés. Ainsi, nous avons étudié la transmission et la réflexion du défaut pour différentes masses des atomes de la molécule adsorbée notées m_1 et m_2 .

Les figures (3.11) montrent les résultats numériques obtenus pour les coefficients de transmission des modes longitudinal et transversal pour une variation de la masse de l'atome 1 de la molécule adsorbée notée m_1 . Les spectres de la figure (3.11) sont calculés pour une masse m_1 légère ($m_1 = 0.1 m$) et lourde ($m_1 = 5 m$), où m indique la masse d'un atome du réseau parfait.

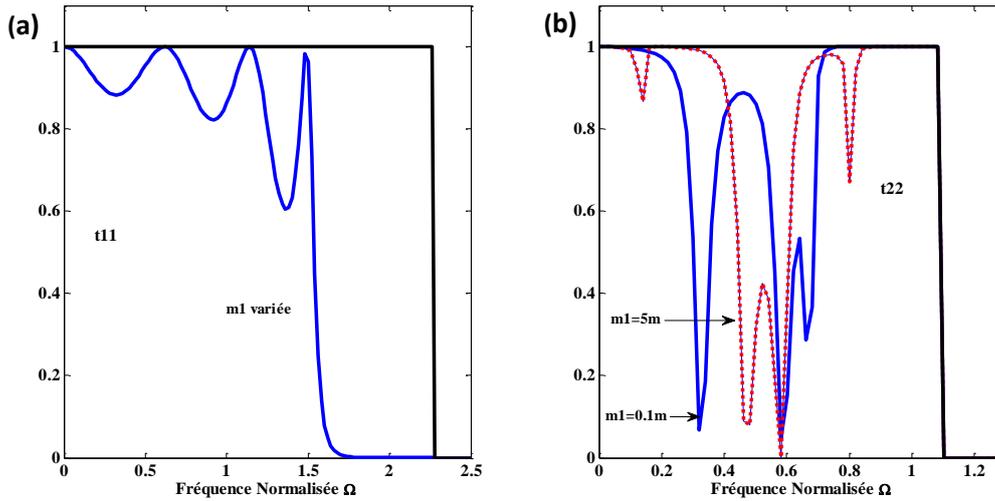


Figure 3.11 : Les coefficients de transmissions dans le mode transversal t_{11} en (a) et longitudinal t_{22} en (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires, pour une valeur de $m_1 = 0.1 m$ (défaut légers) en trait continu et $m_1 = 5 m$ (défaut lourd) en pointillés.

Nous remarquons sur la figure (3.11), que le coefficient de transmission de mode transversal t_{11} est insensible à la variation de la masse de la molécule. Parallèlement, nous relevons un comportement résonant du mode longitudinal t_{22} . Quand m_1 augmente, les positions des deux résonances se déplacent vers les hautes fréquences et l'apparition d'autres résonances. Ceci est la conséquence de la diminution de la fréquence des modes localisés induit par le défaut. Par conséquent, les masses élevées s'opposent à la transmission des ondes.

Les figures (3.12) montrent l'évolution des coefficients de transmissions des modes longitudinal et transversal pour une variation de la masse de l'atome 2 de la molécule adsorbée notée m_2 . Nous rencontrons une situation plutôt similaire comparativement à l'exemple précédent où nous remarquons aucun changement notable du spectre de transmission dans le mode transversal quelque soit la valeur de m_2 . L'atome 2 n'a aucun lien avec les autres atomes de la surface dans la direction ox et ne peut, par conséquent l'affecter de manière perceptible.

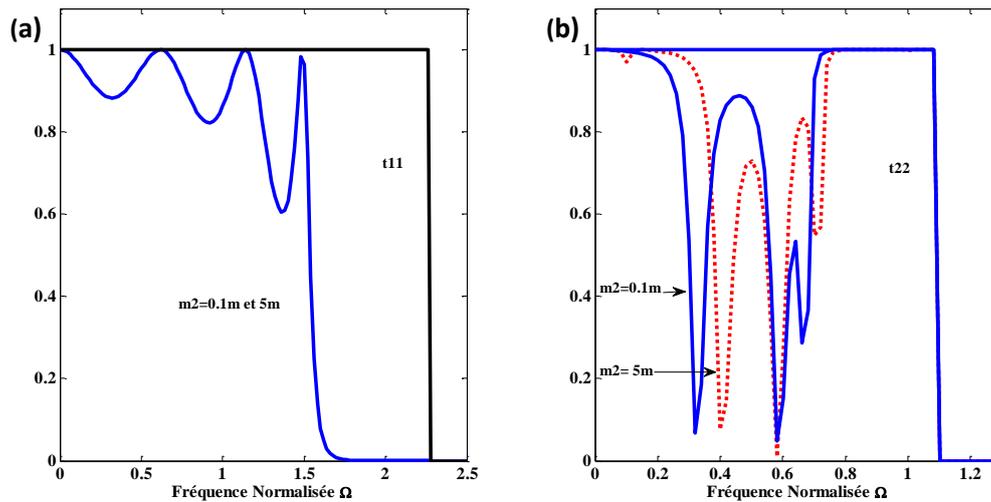


Figure 3.12 : Les coefficients de transmissions dans le mode transversal t_{11} en (a) et longitudinal t_{22} en (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires, pour une valeur de $m_2 = 0.1m$ (défaut légers) en trait continu et $m_2 = 5m$ (défaut lourd) en pointillés.

Les spectres de transmission dans le mode longitudinal sont caractérisés par des résonances dans le cas d'une masse m_2 faible et par pour une masse lourde. Ces résonances, dues à un couplage cohérent continuum-états discret, se déplacent vers les basses fréquences quand m_2 augmente. Ceci est la conséquence de la diminution de la fréquence des modes localisés induit par le défaut.

Comme attendu, l'influence du défaut est moins importante en régime acoustique pour les différentes masses des atomes de la molécule dans les deux modes propres incidents, transversal et longitudinal. En effet, l'énergie de propagation est insuffisante pour exciter les atomes perturbateurs, tout se passe comme si le défaut n'existait pas. Cependant, vers les hautes fréquences où l'énergie de propagation est élevée, la molécule est excitée et la probabilité de transmission est fortement affectée. Elle diminue de façon appréciable pour devenir nulle à la limite de zone.

3.5.1.5 Constantes de force ri

Dans ce cas, nous étudions l'évolution des spectres de transmission en fonction des constantes de force ri symbolisant les liaisons entre l'atome du réseau parfait et son premier et second proche voisin de la molécule et entre les atomes de la molécule elle-même (figure 3.1). En effet, la composante de la force de liaison suivant oz entre l'atome du réseau parfait et son premier proche voisin de la molécule et celles entre les atomes de la molécule n'ont aucun effet sur la transmission de l'onde, et les spectres de transmission demeurent pratiquement inaltérés et ne seront pas présentés. Puisque ces constantes de forces se trouvent dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation de ces modes et ne peuvent l'affecter.

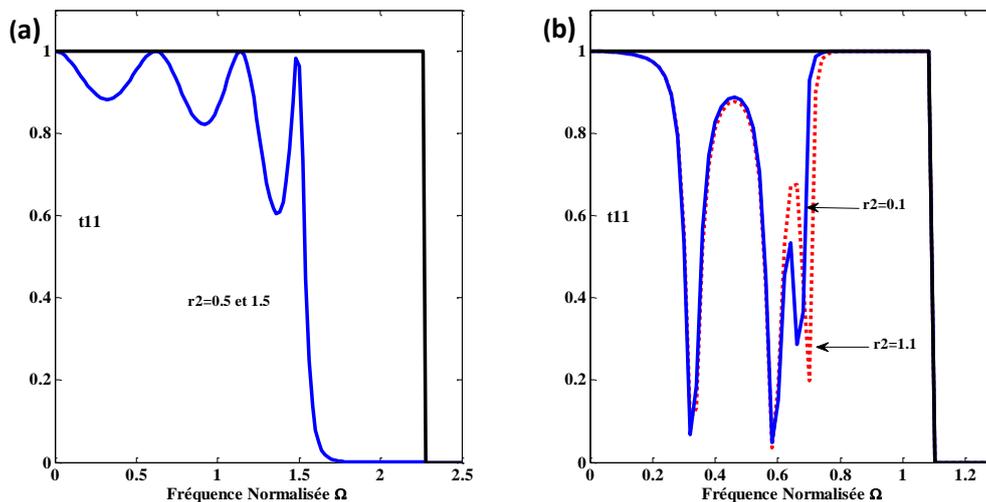


Figure 3.13 : Les coefficients de transmissions dans le mode transversal t_{11} en (a) et longitudinal t_{22} en (b) en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur sites linéaires, pour une valeur de $r_2 = 0.1$ en trait continu et $r_2 = 1.1$ en pointillés.

Les résultats des coefficients de transmission associés à la variation de la constante de raideur ri entre l'atome du réseau parfait et son second proche voisin du premier atome de la molécule du mode transversal sont reportés sur la figure (3.13). Nous ne remarquons aucun changement notable du spectre de transmission dans le mode transversal t_{11} quelque soit la valeur de ri . Le ressort se trouve dans un plan

perpendiculaire à la direction de propagation de ce mode et ne peut aussi l'affecter de manière perceptible.

Comme attendu, le coefficient de transmission dans le mode longitudinal t_{22} est affecté par la variation de ri . Cette influence se manifeste en termes du déplacement des pics de résonances vers les hautes fréquences. En effet, en se référant à la définition de la fréquence ω d'un oscillateur harmonique, donnée par la relation (3.19), on constate qu'une constante de force élevée correspond bien à une fréquence élevée. Puisque cette constante de force se trouve dans un plan parallèle à la direction de propagation de ce mode et peut, par conséquent, l'affecter de manière perceptible.

3.5.2 La conductance phononique

Nous rappelons que la conductance phononique (ou transmittance d'un système) est définie comme étant la contribution de l'ensemble des modes à la transmission d'ondes de phonon, autrement dit, c'est la somme des coefficients de transmission individuel de tous les modes propageants du système.

Les résultats de simulations numériques de notre modèle sont présentés pour les trois types d'adsorption, en autre ; des sites *d'adsorption linéaires (on-top en anglais)*, *sites pontés (bridge)* et *sites ternaires (hollow)*.

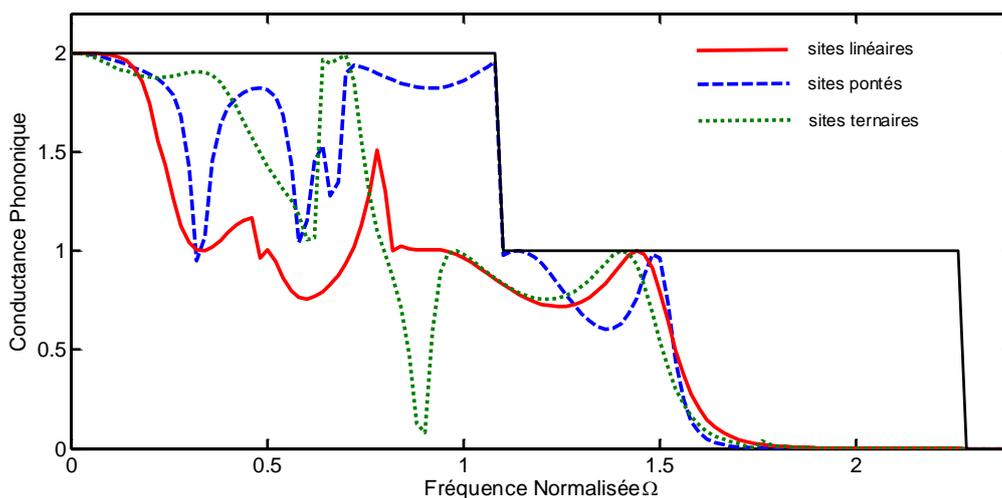


Figure 3.14 : La conductance phononique des trois systèmes d'adsorption.

La figure 3.14 correspond aux conductances phononiques pour les deux modes incidents. Ces courbes sont données en fonction de l'énergie de diffusion. Notons que ces courbes existent sur la totalité du domaine d'existence de la plage de propagation des deux modes propageants de la structure parfaite, là où les vitesses de groupe sont non nulles. Celle-ci se présente sous la forme d'une somme de fonctions créneaux dont la hauteur dépend du nombre de modes existant selon la valeur de la fréquence. Ces derniers indiquent clairement le nombre de modes propageants excités aux différents intervalles de fréquences. La conductance ne dépasse l'unité que dans la plage de fréquence commune, et les courbes de conductances présentent exactement la même allure que celle des coefficients de transmission dans les modes transversal et longitudinal.

Nous remarquons que les spectres de conductances phononiques commencent à subir une décroissance de leurs valeurs maximales jusqu'à l'obtention de transmissions minimales et même nulles à la fréquence $\Omega = 1.7$. Nous retrouvons également les pics de résonances respectifs exactement aux mêmes positions que dans les figures des coefficients de transmission.

3.6 Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre, nous avons étudié l'influence d'une chaîne diatomique sur les propriétés de diffusion élastique de phonons dans un guide d'onde quasi-plan pour trois systèmes d'adsorptions différents. Notre approche numérique, basée sur le principe de Landauer-Büttiker, s'appuie sur la méthode de raccordement pour calculer les conductances phononiques des trois systèmes.

L'introduction d'une perturbation dans un système parfait entraîne essentiellement la perte de la symétrie de la structure. Cette brisure de symétrie affecte peu les effets des parties de volume loin de défaut. Par contre, elle modifie considérablement les propriétés mécaniques et vibrationnelles par la création d'états localisés et par une diffusion de phonons à la surface du matériau.

La modification de ces trois paramètres (site, masse et constante de force) influe considérablement sur les propriétés mécaniques et thermiques de l'échantillon étudié. En effet, d'une part la décroissance des probabilités de transmission, par conséquent de la conductance du système, altère le transport d'énergie par le guide d'onde perturbé. D'autre part, le défaut crée des états liés localisés dans son voisinage ; l'interaction de

ces derniers avec le continuum de vibration donne naissance à des structures résonantes de types Fano qui n'existent aucunement dans le cas d'un réseau parfait.

Par ailleurs, il est montré que ces résonances se déplacent vers les hautes énergies quand la masse des atomes de la molécule diminue ou quand la constante de force de liaison augmente. Ceci est en accord avec la définition de la fréquence d'un oscillateur harmonique isolé. De plus, les résonances influent considérablement sur la conductance du réseau cristallin à des fréquences bien déterminées.

Pour conclure ce chapitre, on peut dire que la présence de défauts dans une structure modifie ses propriétés mécaniques en général et les propriétés vibrationnelles en particulier. Ces modifications sont visibles sur les courbes de conductance ou de transmission du système étudié en présence du défaut. Ainsi les spectres de conductance obtenus peuvent servir à identifier les défauts de structures spécifiques à chaque système.

Les résultats numériques que nous avons obtenus montrent qu'entre la diffusion électronique et la diffusion vibrationnelle, il existe certaines similarités aussi bien dans la formulation mathématique du problème que l'interprétation des résultats qui peuvent être décrits en termes de résonances de type Fano qui couple un mode propageant incident et un mode localisé induit par le défaut, ou à des oscillations qui peuvent s'identifier à celles de Fabry-Pérot. Ces similarités conduisent ainsi à définir une grandeur appelée conductance phononique caractéristique du modèle qui est une grandeur associée à la conductivité thermique accessible expérimentalement.

Références

- [1] Xu. Song, Scott Miller, Paul E. Laibinis, and Gang-yu Liu, American Chemical Society, 15 (21), (1999), p7244.
- [2] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, (Oxford University Press, Oxford, 1997).
- [3] B. Kramer, *Quantum Coherence in Mesoscopic Systems*, (plenum, New York, 1991).
- [4] H. Ibach and D. L. Mills, *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*, (New York : Academic, 1982).
- [5] M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 1761 (1986).
- [6] R. Landauer, *Z. Phys. B* 68, 217, 8099 (1987) ; *J. Phys. Condens. Matter*, 1, 8099 (1989).
- [7] A.Fellay, F. Gagel, K. Maschke, A. Virilouvet and A. Khater, *Phys. Rev.*, B 55, 1707 (1997).
- [8] V. Pouthier and C. Girardet, *Surf. Sci.* 502/503, 503-512 (2002); *Surf. Sci.* 511, 203-214 (2002).
- [9] D. Spisak and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 65, (2002),p 23541.
- [10] Z.Lodziana and P.Zielinski, *Europhys. Lett.* 50 (2), (2000), p221.
- [11]P. Gambardella, M. Blanc, L. Bürgi, K. Kuhnke and K. Kern , *Surface Science* 449,(2000), p103.
- [12] J. E. Black and P. Bopp, *Surf. Sci.* 140, 275 (1984).
- [13] P. Knipp, *Phys. Rev. B* 43, 6908 (1991).
- [14] A. Lock, J. P. Toennics, and G. Witte, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 54/55, 309 (1990).
- [15] Y. Pennec and A. Khater, *Surf. Sci. Lett.* 348, L82 (1996).
- [16] G. M. Watson, D. Gibbs, and D. M. Zehner, *Phys. Rev. Lett.* 71, 3166 (1993).
- [17] A. Kara, C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, and F. Ercolessi, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2223 (1994).
- [18] R. Landauer, *J. Phys. Condens. Matter*, 1, 8099 (1989).
- [19] J. Szeftel and A. Khater, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 4725 (1987).
- [20] J. Szeftel, A. Khater, F. Mila, S. d'Addato and N. Auby, *J. Phys. C, Solid State Phys*, 21, 2113 (1988).
- [21] A. Khater, N. Auby and R. F. Wallis, *Surf. Sci.*, 217 (1989) 363.
- [22] R. Landauer, *J. Phys. Condens. Matter*, 1, 8099 (1989).
- [23] A. Khater and W. Czaja, *Physica B* 167, 33 (1990).
- [24] A. Khater, N. Auby, and D. Kechrakos, *J. Phys.: Condens. Matter* 4, 3743 (1992);

- [25] I. Lyuksyutov, A. G. Naumovets, V. Pokrovsky, *Two Dimensional crystals* (Academic Press, 1992).
- [26] A. Tekman and P. F. Bagwell, *Phys. Rev. B* 48, 2553 (1993).
- [27] C. Berthold, F. Gagel, and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 50, 18299 (1994).
- [28] F. Gagel and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 52, 2013 (1995).
- [29] A. Virlovet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, and K. Maschke, *J. Phys.: Condens. Matter* 8, 7589 (1996).
- [30] A. Fellay, F. Gagel, K. Maschke, A. Virlovet, and A. Khater, *Phys. Rev. B* 55, 1707 (1997).
- [31] A. Virlovet, A. Khater, H. Aouchiche, O. Rafil, and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 59, 4933 (1999).
- [32] M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* 57, 1761 (1986).
- [33] T. E. Feuchtwang, *Phys. Rev.*, 155 (1967) 731.
- [34] R. Landauer, *Philos. B* .68, 217 (1970).
- [35] M. Belhadi, O. Rafil, R. Tigrine, A. Khater and J. Hardy, *Eur. Phys. J. B* 15 (2000) 435.
- [36] M. Belhadi, R. Tigrine and A. Khater, J. Hardy, *Phys. Chem. News* 8 (2002) 23-31
- [37] A. Khater and M. Abou. Ghantous. *Surf. Sci. Lett.* 498, L97 (2002).
- [38] M. Belhadi and A. Khater, *Surf. Rev. and Letters* 11,N°1 , (2004),p99.
- [39] M. S. Rabia, *J. Mol. Struc-Theochem*, 777, 131-138 (2006).
- [40] B. Bourahla, A. Khater, R. Tigrine, O. Rafil and M. Abou Ghantous, *J. Phys. Condens. Matter.* 19.266208, (2007).
- [41] A. A. Maradudin, E.W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamic in the Harmonic Approximation*, Academic Press, London 1971.
- [42] F. Gagel, and K. Maschke, *Phys. Rev, B* 52, 2013, (1993)

Chapitre 04

Dynamique vibrationnelle et Diffusion d'ondes élastique par une chaîne diatomique adsorbée sur une surface métallique cubique à faces centrées

4.1. Introduction

Le désordre, tel que les nanostructures, les marches atomiques et les adsorbats (atomes ou molécules.....) qu'on peut rencontrer dans les systèmes de basses dimensions, affectent et modifient profondément leurs propriétés thermodynamiques et dynamiques [1-4]. Leur existence constitue une brisure de symétrie, qui peut fortement influencer sur la propagation des ondes élastiques. Au voisinage d'une surface, les interactions entre atomes sont fortement modifiées par rapport à la partie intérieure du matériau. Les conséquences de ces modifications sont nombreuses, nous citons par exemple l'apparition des états localisés et les résonances qui apparaissent dans la zone perturbée et la bande passante de volume. On montre aussi que ces défauts ont une influence sensible sur les propriétés des surfaces de point de vue de la vitesse de leur croissance, qui est plus grande que dans le cas des surfaces plates, et des phénomènes d'adsorption [5- 10], d'évaporation, de diffusion [11] et de catalyse superficielles [12-15].

Actuellement, un intérêt de plus en plus croissant est accordé aux propriétés des phonons en présence de défauts et d'adsorbats sur les surfaces métalliques. Les vibrations renseignent en effet, sur la nature des terminaisons chimiques de la surface ou des adsorbats présents. Grâce aux vibrations, on a également accès aux grandeurs dynamiques, comme la chaleur spécifique à volume constant C_V , de l'entropie S et en conséquence son énergie libre F , de la moyenne quadratique du déplacement d'un atome de surface plane et de volume, en fonction de T , la relaxation de l'énergie d'excitation moléculaire, en analysant les profils de raies ou en employant des spectroscopies résolues en temps, au moyen de lasers à impulsions brèves, par exemple.

L'objectif de ce chapitre, est de bien comprendre certaines propriétés physiques des matériaux en présence de défauts structuraux comme des adsorbats sur des matériaux de type cubique à face centrée (cfc) suivant la direction $[100]$. Notre contribution porte en particulier sur l'étude à l'échelle atomique des phénomènes de localisation d'ondes élastiques dans ces matériaux au voisinage de l'inhomogénéité, leur densité d'état, ainsi que sur la diffusion d'ondes vibratoires. Il s'agit de comprendre le rôle et l'impact d'adsorption d'une chaîne de molécules diatomiques sur les propriétés vibrationnelles globales de ces systèmes.

4.2. Description du modèle :

Dans ce chapitre, nous intéressons à la dynamique vibrationnelle et à la diffusion des phonons par une chaîne de molécule diatomique adsorbée sur une surface métallique de structure cubique à faces centrées. La chaîne est adsorbée sur la face (001) d'une structure cubique à faces centrées et disposée suivant la direction $[010]$, elle introduit une brisure de symétrie dans la direction $[100]$. De même, nous distinguons trois sites différents d'adsorption de la molécule sur la surface, en outre ; des sites *d'adsorption linéaires*, *sites pontés* et *sites ternaires*. Néanmoins, notons que ce modèle ne contient pas de substrat semi-infini. La figure montre les différents cas auxquelles nous nous intéressons.

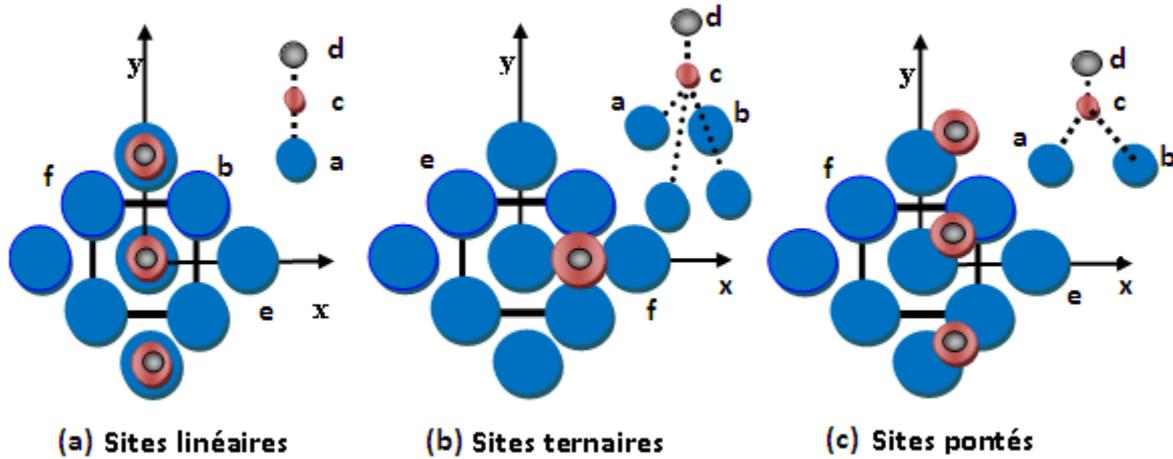


Figure 4.1 : Les schémas des différents sites d'adsorption

La chaîne est disposée suivant la direction cartésienne $[010]$. A gauche et à droite de la région perturbée, s'étendent les deux guides d'ondes parfaits formés de deux plans semi infinis non perturbé gauche (G) et droite (D). Dans ces régions, nous définissons la constante $r = \frac{k_2}{k_1}$, comme le rapport des contraintes de force k_2 et k_1 des seconds voisins et des premiers voisins respectivement avec $r < 1$. Les deux régions de raccordement, dépendent de la position des molécules adsorbées sur la surface (top, hollow et bridge). En plus de la constante de force entre les atomes de la molécule, chaque atome de la chaîne défaut est chimisorbé par des constantes de force additionnelles avec les atomes de la surface que nous définirons par la suite.

La modification du champ des contraintes, autour de la chaîne introduite par celle-ci, est décrite par un paramètre λ qui évalue son ordre de grandeur. En plus à ces constantes, nous définissons les rapports des constantes de forces de la molécule à celle de volume k_1 , $r_i = \frac{k_i}{k_1}$ et cela suivant la position de la chaîne de molécules sur la surface.

La première étape de ce calcul consiste à déterminer les différents modes évanescents régissant la région du surface loin de défaut pour la face (001) , qui nous permettra de caractériser d'une manière générale le champ vibrationnel d'évanescence dans le plan de la surface perpendiculaire à la chaîne défaut.

4.3 Dynamique vibrationnelle dans les régions de volume loin du défaut

Les atomes constituant la région suffisamment éloignée de défaut ont un environnement d'une surface parfaite, à savoir 4 atomes premiers voisins situés à une distance $a/\sqrt{2}$ et 4 seconds voisins à une distance a comme la montre la figure 4.2 et a étant la distance interatomique.

Comme les atomes vibrent seulement dans le plan, le repère orthogonal choisi ici est à $2D$ et est défini ainsi :

- L'axe Ox coïncide avec la direction $[10]$, c'est-à-dire la direction parallèle à la surface et perpendiculaire au défaut.
- L'axe Oy selon $[01]$, c'est-à-dire selon la direction parallèle à la surface et à la chaîne défaut.

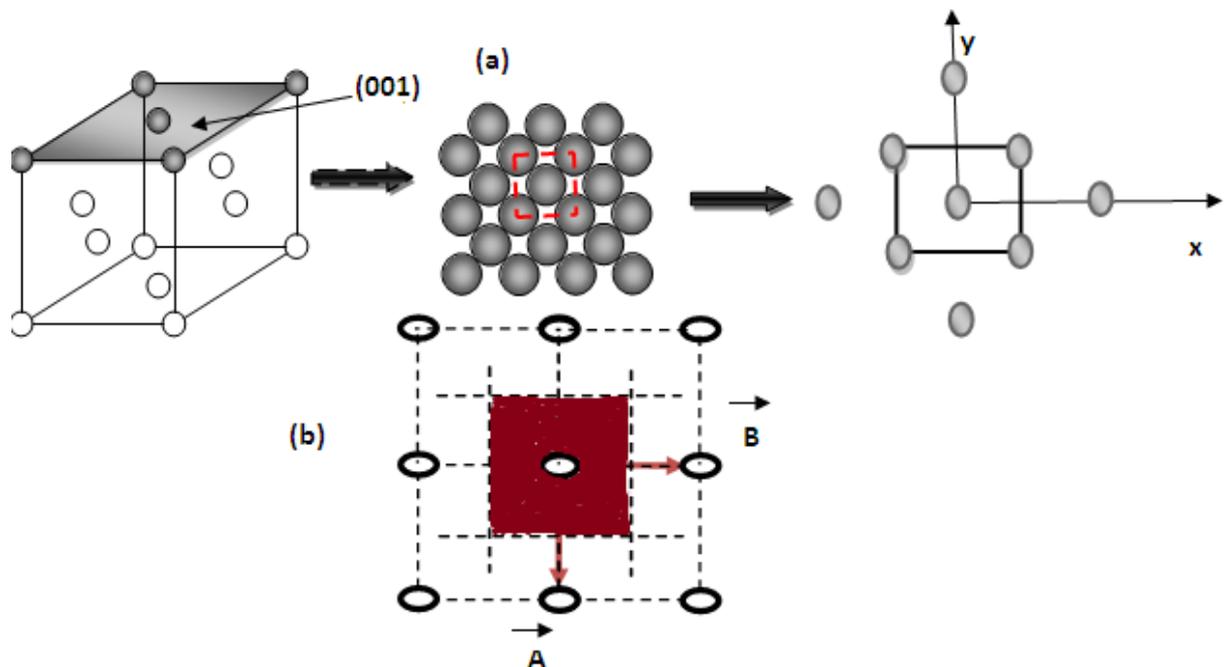


Figure 4.2 Représentation du réseau direct en (a), réseau réciproque en (b) du cfc suivant la direction $[001]$.

La structure du réseau direct du cristal cfc suivant la direction [100] est rectangulaire centré illustrée sur la figure 4.2.a, elle est représentée par deux vecteurs de base \vec{a} et \vec{b}

$$\text{Avec : } \vec{a} \begin{pmatrix} a \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{b} \begin{pmatrix} 0 \\ a \end{pmatrix}$$

➤ **Réseau réciproque**

Le réseau réciproque du réseau direct du cristal cfc suivant la direction [100] est représenté sur a figure 4.2.b, il est formé par deux vecteurs de base \vec{A} et \vec{B} .

$$\begin{aligned} \text{Avec : } \vec{A} \cdot \vec{a} &= 2\pi & \vec{A} \cdot \vec{b} &= 0 \\ \vec{B} \cdot \vec{a} &= 0 & \vec{B} \cdot \vec{b} &= 2\pi \end{aligned}$$

Après calcul on aura :

$$\vec{A} \begin{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \vec{B} \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2\pi}{a} \end{pmatrix}$$

Afin de déterminer la dynamique vibrationnelle en surface loin de défaut, l'équation de mouvement d'un atome i est donnée par la l'équation (2.1). Il peut s'exprimer sous la forme:

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_y, \xi, r)]|\vec{u}\rangle = |\vec{0}\rangle \quad (4.1)$$

Avec $\Omega^2 = \frac{m\omega^2}{k_1} = \frac{\omega^2}{\omega_0^2}$ est la fréquence normalisée sans dimension, avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{m}}$

est la fréquence propre de vibration de la structure parfaite. $r = \frac{k_2}{k_1}$ est le rapport entre les constantes de force deuxième et premier voisins du réseau parfait. I représente la matrice identité de dimension (2×2) . $D(\varphi_y, \xi, r)$ est la matrice dynamique du réseau parfait en fonction de φ_y , ξ et r de dimension (2×2) donnée par :

$$[D] = \begin{pmatrix} -2 - 2r + r(\xi^2 + \xi^{-2}) + (\xi + \xi^{-1})\cos(\varphi_y) & i(\xi - \xi^{-1})\sin(\varphi_y) \\ i(\xi - \xi^{-1})\sin(\varphi_y) & -2 - 2r + (\xi + \xi^{-1})\cos(\varphi_y) + 2r\cos(2\varphi_y) \end{pmatrix}$$

Pour la matrice dynamique D , une solution non triviale du système d'équations exige que :

$$\det[\Omega^2 I - D(\varphi_y, \xi, r)] = 0 \quad (4.2)$$

De fait du caractère hermétique de la matrice dynamique, l'équation (4.1) pour des valeurs de Ω , φ_y et r fixées, peut être réécrite sous la forme d'une équation séculaire caractéristique en ξ qui peut être exprimée sous la forme d'un polynôme en ξ pour le guide d'ondes parfait, à savoir :

$$A_0 + A_1\xi + A_2\xi^2 + A_3\xi^3 = 0 \quad (4.3)$$

Où A_i sont des coefficients qui dépendent de Ω , φ_y , et r et sont donnés par :

$$A_0 = 2\cos^2(\varphi_y) + (\Omega^2 - 2 - 2r)^2 + 2r(\Omega^2 - 2 - 2r)\cos(2\varphi_y) - 2\sin^2(\varphi_y)$$

$$A_1 = r\cos(\varphi_y) + 2(\Omega^2 - 2 - 2r)\cos(\varphi_y) + 2r\cos(\varphi_y)\cos(2\varphi_y)$$

$$A_2 = r(\Omega^2 - 2 - 2r) + 1 + 2r^2\cos(2\varphi_y)$$

$$A_3 = r\cos(\varphi_y)$$

Afin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $|\xi| < 1$ on ne peut prendre que 2 valeurs physiquement acceptables pour ξ parmi les racines de l'équation (4.3).

Ces solutions sont présentées comme mode 1 et mode 2 du système. Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en surface de plan puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

4.4. Les résultats numériques obtenus

4.4.1. Propriétés vibrationnelles en volume

La dynamique des modes propageants est décrite par des ondes progressives solutions de l'équation (4.1), c'est-à-dire pour $|\xi| = 1$, avec $\xi = e^{iq_x r_x}$. Les solutions de l'équation (4.2) donnent les fréquences propres de vibration Ω_v et les vecteurs propres \vec{u}_v qui leur sont associés. Lorsque φ_x parcourt la première zone de Brillouin $[-\pi, +\pi]$ nous obtenons les courbes de dispersion $\Omega(\varphi_x)$ qui caractérisent le comportement ondulatoire du système. Où $\varphi_x = q_x r_x$, $r_x = a$ est la distance interatomique et q_x est un vecteur unidimensionnel de réseau réciproque.

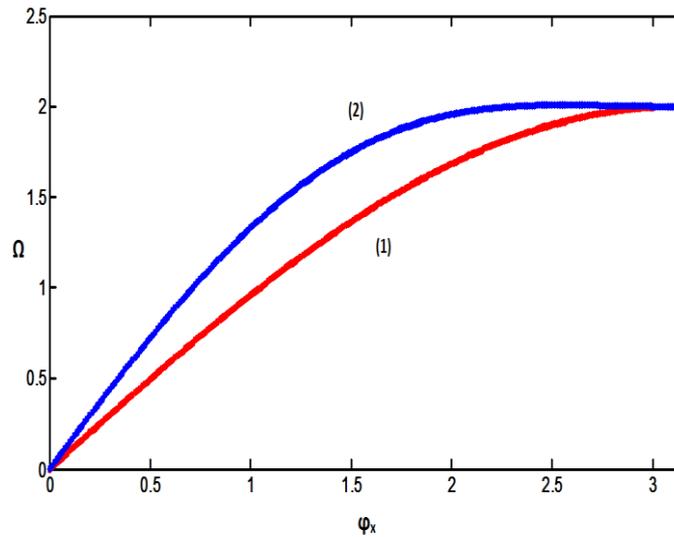


Figure 4. 3: Courbes de dispersion des deux modes propagants de volume.

Nous présentons sur la figure 4.4 l'évolution du module des facteurs de phase ξ_1 et ξ_2 déterminés par la résolution du polynôme (4.3) en fonction de la fréquence normalisée Ω de l'état vibrationnel. Ces courbes sont obtenues pour une valeur spécifique du paramètre structural $r = 0.3$ dans le cas d'une incidence nulle $\varphi_y = 0$.

Dans cette représentation, les domaines de propagation des deux modes sont représentés par des droites parallèles à l'axe des abscisses, et les domaines d'évanescences sont représentés par des courbes décroissantes. Nous pouvons constater une dépendance de nature exponentielle de l'amplitude des facteurs de phase évanescents en fonction de la fréquence. Nous remarquons aussi que les deux modes ont la même plage de propagation qui se situe dans l'intervalle $\varphi_x = [0, 2.0]$.

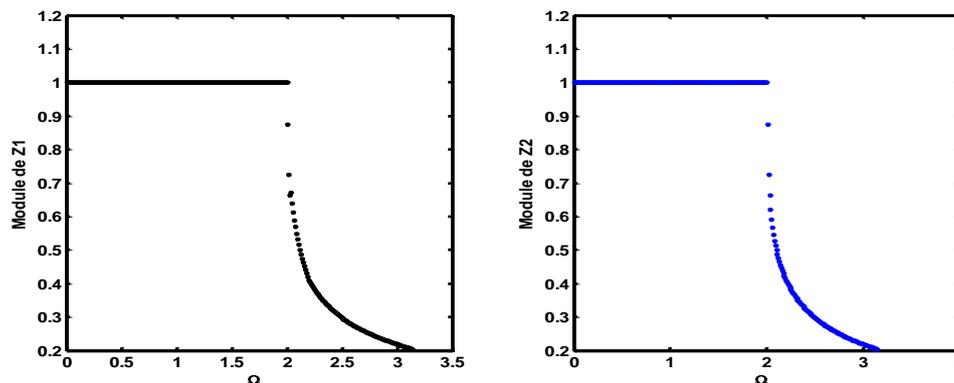


Figure. 4.4 : La variation des modules des modes 1 et 2 en fonction de Ω

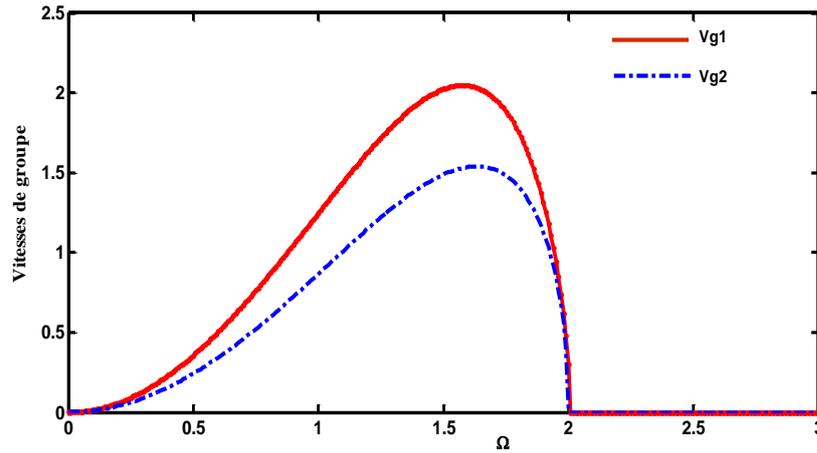


Figure. 4.5 : La variation des vitesses de groupe des modes 1 et 2 en fonction de Ω .

L'évolution des vitesses de groupe en fonction de la fréquence Ω , pour $\varphi_y = 0$, sont représentées sur la figure 4.5 pour les deux modes. Les deux courbes évoluent globalement avec la même allure pour les deux modes. Conformément aux courbes de dispersion de la figure 4.2, la vitesse de groupe est maximum à la fréquence $\Omega = \pi/2$, c'est-à-dire là où la pente de la courbe de dispersion est maximum. Elle s'annule à la limite de zone quand la courbe de dispersion devient parallèle à l'axe φ_x . Les deux vitesses se recouvrent sur tout l'intervalle de propagation, cela signifie que les deux modes peuvent être excités simultanément dans ces zones.

Notons, d'autre part, que l'étendue de chacune des plages où la vitesse $V_g \neq 0$ se rapporte bien à celle des modes propageants. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par les courbes de la variation de leurs modules en fonction de Ω représentées sur la figure 4.4. Notons enfin que les vitesses de groupe n'ont de sens que pour les intervalles de fréquences propageantes, c'est-à-dire quand le module du facteur de phase ξ est égal à l'unité, et nulle pour les autres valeurs.

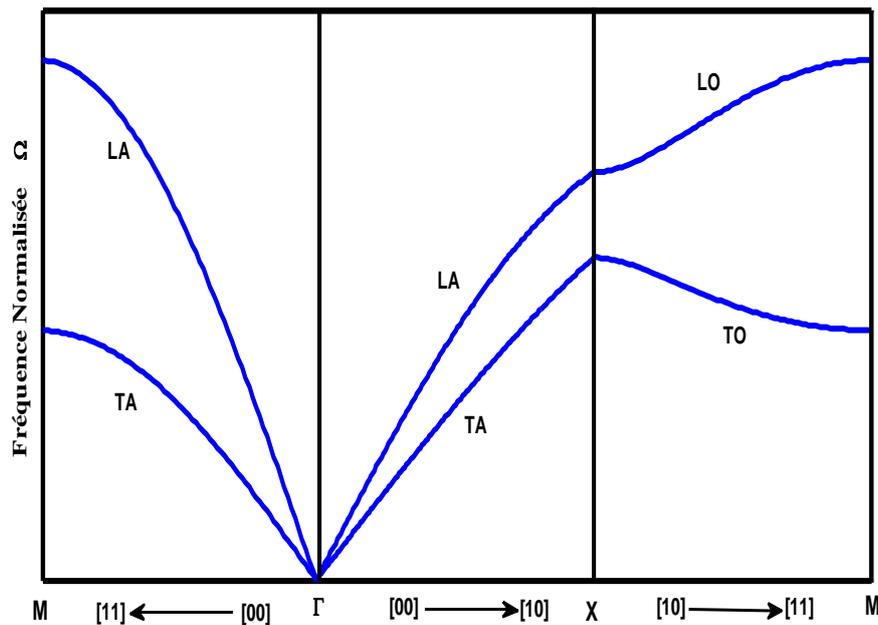


Figure 4.6 : Courbe de dispersion des phonons en surface d'un cristal cubique à faces centrées suivant les directions de haute symétrie.

Sur la figure 4.6, ci-dessus, sont présentées les courbes de dispersion de phonons en volume d'un cristal de cubique à faces centrées (à deux dimensions), calculées dans le cadre de l'approximation harmonique, suivant les directions de haute symétrie pour la partie irréductible de la première zone de Brillouin à deux dimensions. La loi de dispersion comporte deux branches acoustiques de Γ vers X : une branche transversale que on a noté T pour laquelle la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes, et une branche longitudinale qu'on a noté L pour laquelle la direction de propagation de la vibration et le déplacement des atomes sont colinéaires. Cette loi est la même dans la direction Γ vers M . Suivant la direction X vers M , on note la présence de deux branches optiques dont une est transversales et une autre longitudinale. L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin, il y a donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal cfc.

4.4.2. Dynamique vibrationnelle en présence du défaut :

4.4.2.1. Cas d'adsorption sur des sites linéaires :

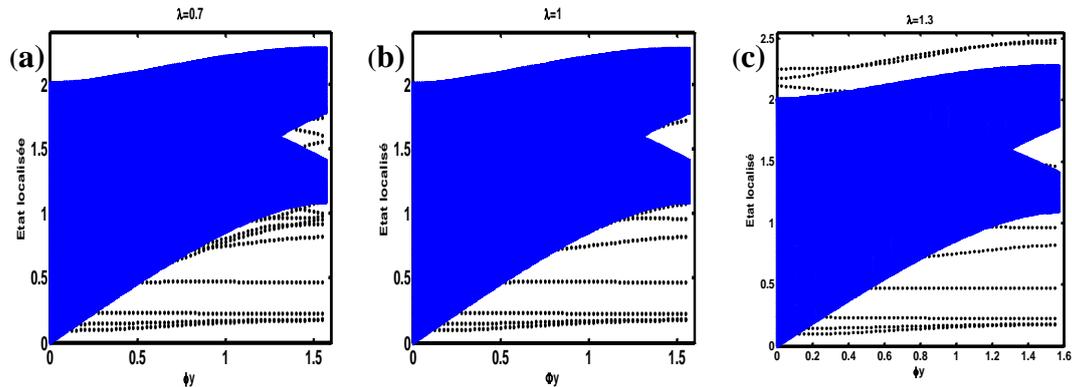


Figure 4.7 : Etats localisés de phonons dans le cas d'adsorption sur des sites linéaires, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c).

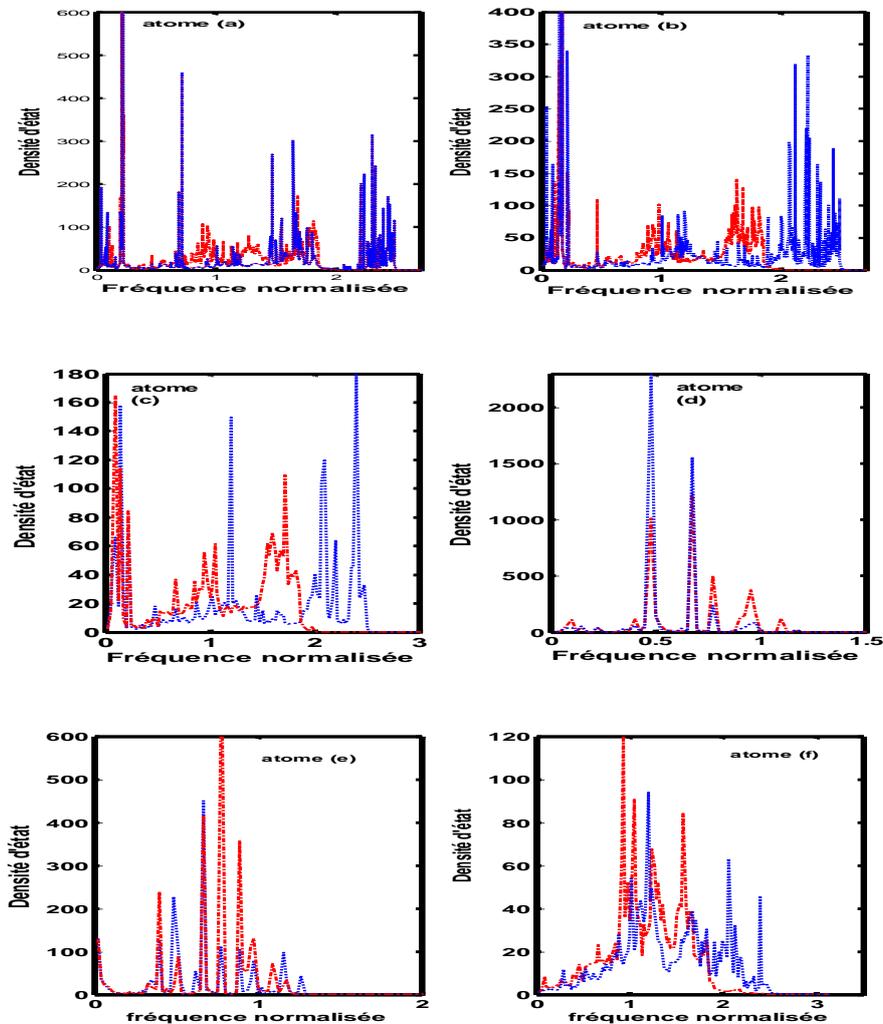


Figure 4.8 : Densités d'états des atomes a , b , c , d , e et f système d'adsorption sur des sites linéaires. Les spectres trait- pointillés pour $\lambda = 0,5$ et en pointillés pour $\lambda = 1,5$

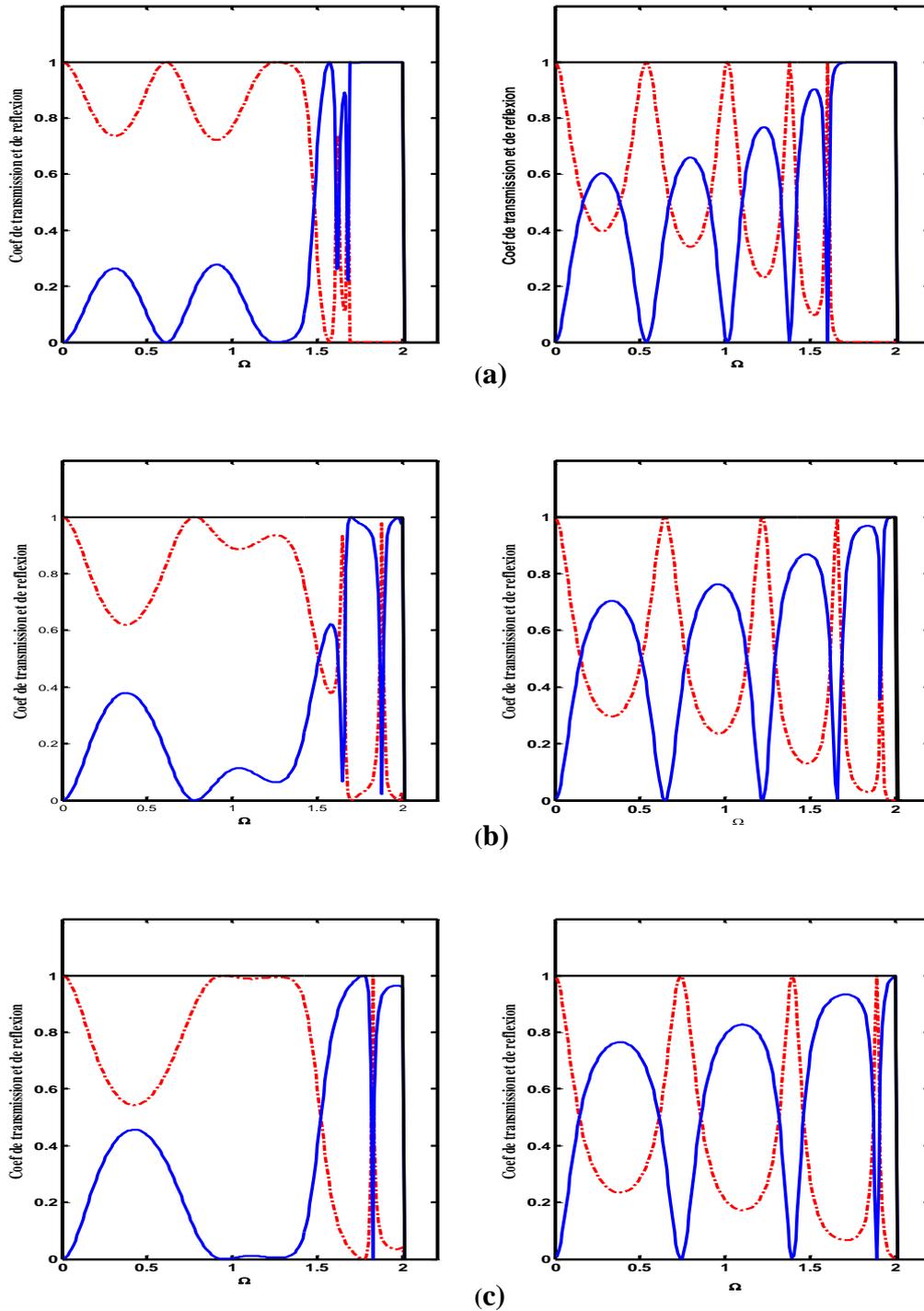


Figure 4.9 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c) pour le mode transversal à gauche et le mode longitudinal à droit.

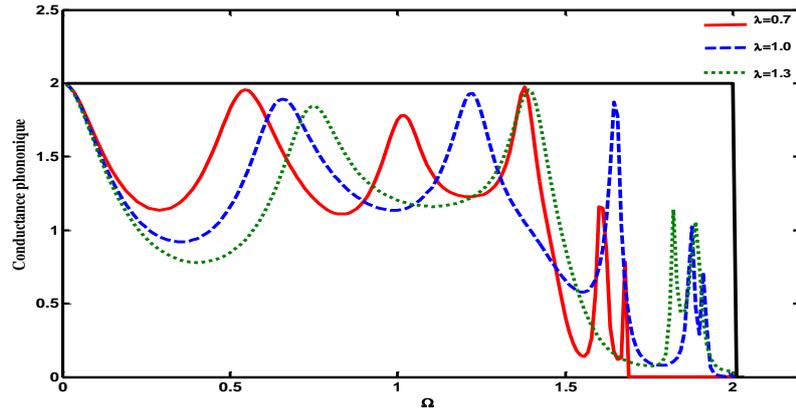


Figure 4.10 : Conductance phononique de système d'adsorption sur des sites linéaires, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$, $\lambda = 1.0$ et $\lambda = 1.3$.

4.4.2.2. Cas d'adsorption sur des sites pontés : (bridge)

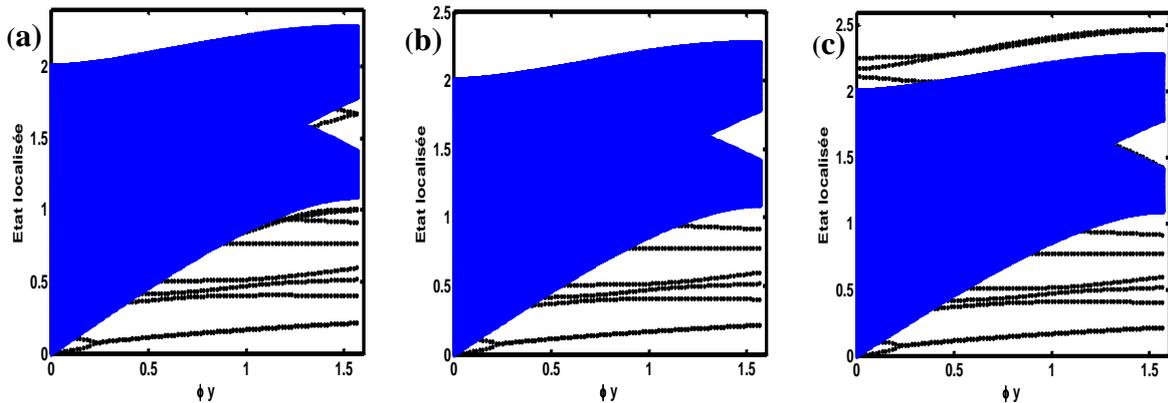


Figure 4.11 : Etats localisés de phonons dans le cas d'adsorption sur des sites pontés, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c).

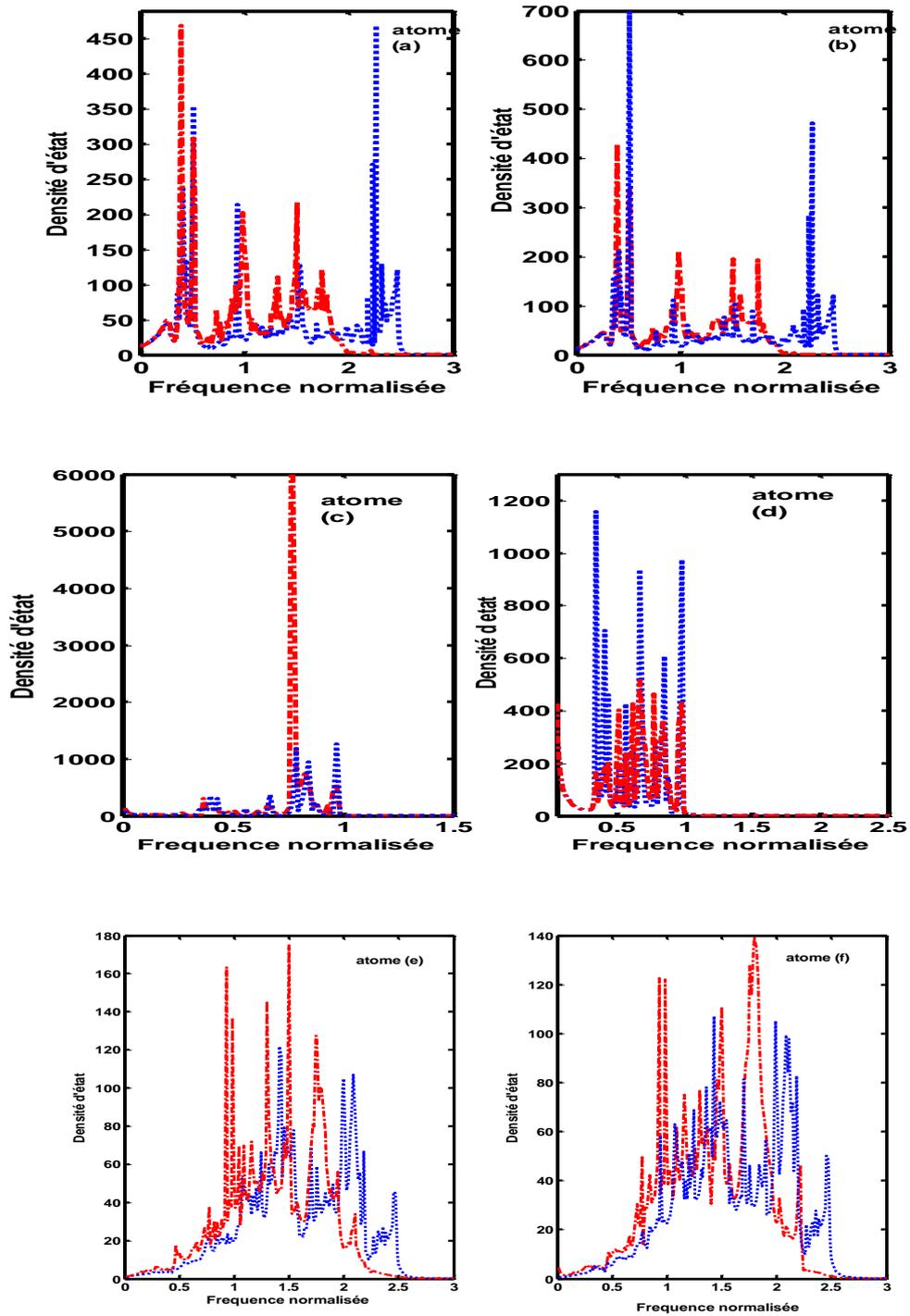


Figure 4.12 : Densités d'états des atomes *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *f* système d'adsorption sur des sites pontés (*bridge*). Les spectres trait-pointillés pour $\lambda = 0,5$ (adoucissement) et en pointillés pour $\lambda = 1,5$ (durcissement) .

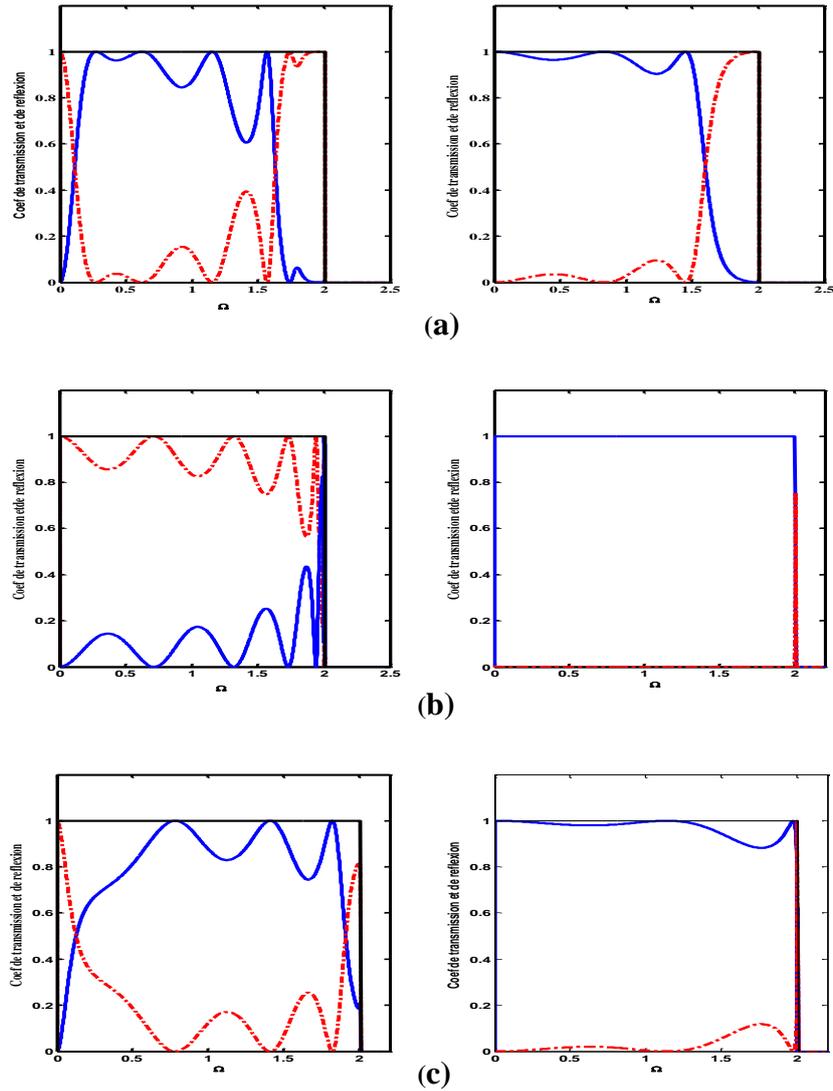


Figure 4.13 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c) pour le mode transversal à gauche et le mode longitudinal à droit.

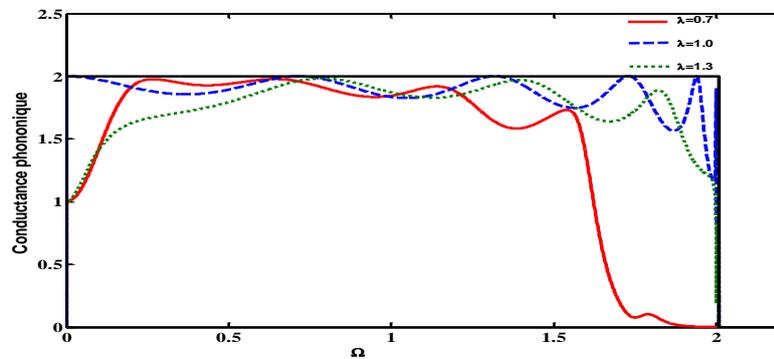


Figure 4.14 : Conductance phononique de système d'adsorption sur des sites pontés, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.1$, $\lambda = 1.0$ et $\lambda = 1.3$.

4.4.2.3 Cas d'adsorption sur des sites ternaires (hollow)

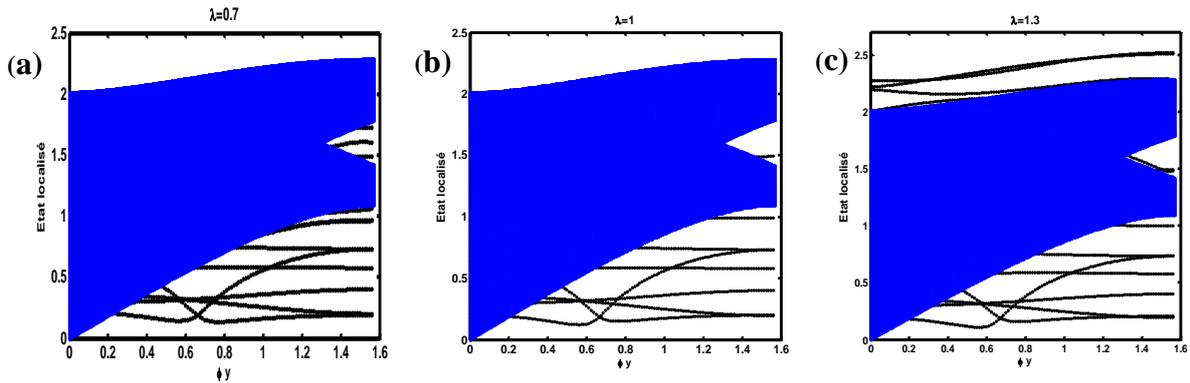


Figure 4.15 : Etats localisés de phonons dans le cas d'adsorption sur des sites ternaires, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c).

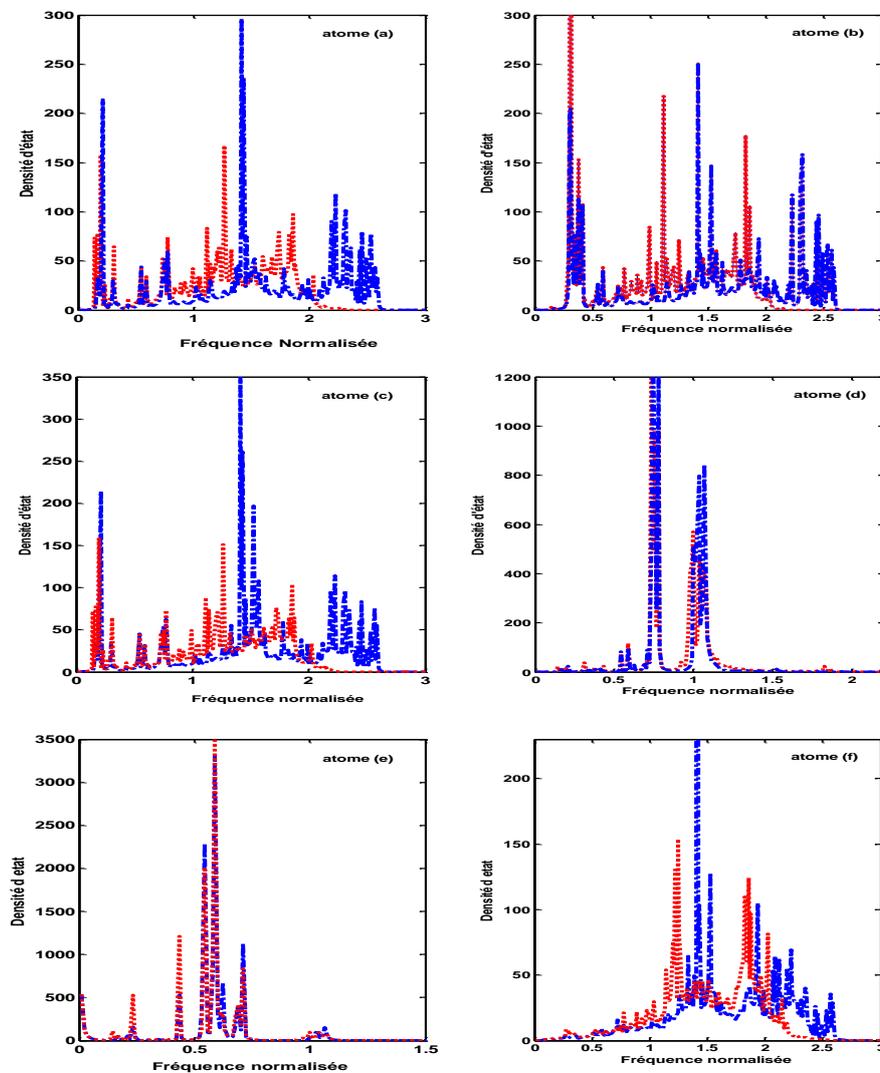


Figure 4.16 : Densités d'états des atomes *a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *f* système d'adsorption sur des sites ternaires (*Hollow*). Les spectres trait- pointillés pour $\lambda = 0,5$ (adoucissement) et en pointillés pour $\lambda = 1,5$ (durcissement).

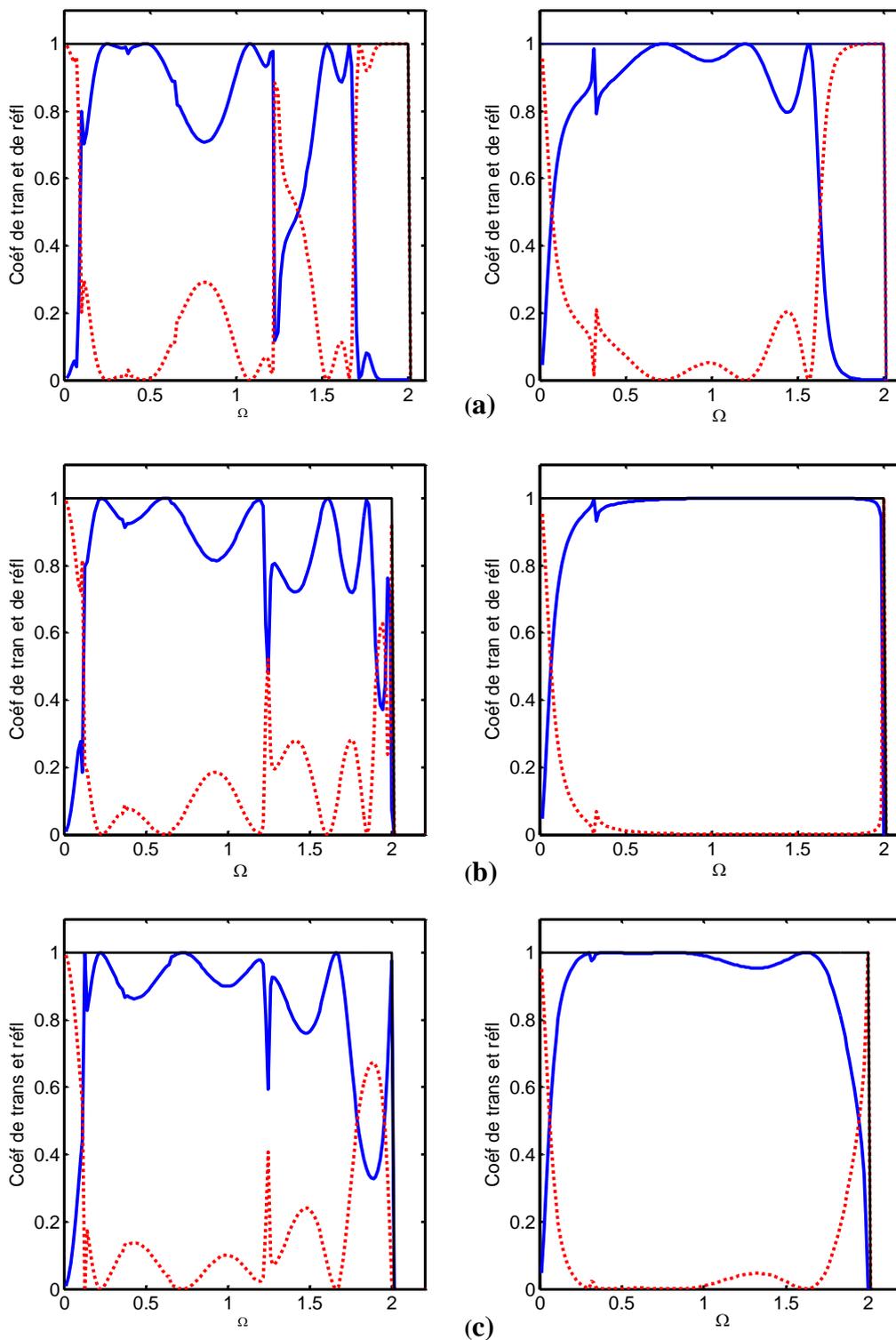


Figure 4.17 : Coefficients de transmission et de réflexion dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$ en (a), $\lambda = 1.0$ en (b) et $\lambda = 1.3$ en (c) pour le mode transversal à gauche et le mode longitudinal à droit.

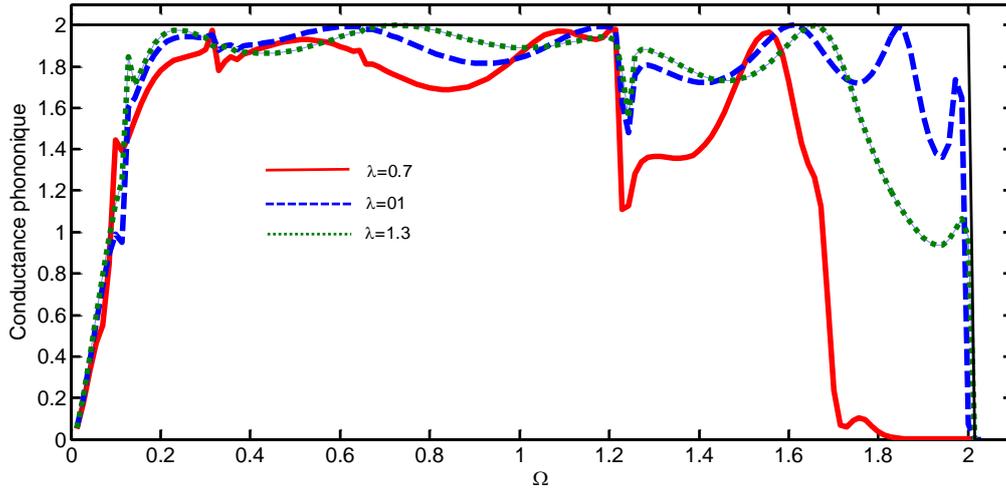


Figure 4.18 : Conductance phononique de système d'adsorption sur des sites ternaires, dans les trois possibilités de l'environnement élastique $\lambda = 0.7$, $\lambda = 1.0$ et $\lambda = 1.3$.

4.5. Discussion et analyse des résultats obtenus :

La diffusion de phonons sur des surfaces cubiques à faces centrées en présence des trois types de défauts considérés est analysée pour des ondes de phonons incidentes se propageant de gauche à droite, c'est-à-dire se propageant parallèlement à l'axe (Ox) dans le sens positif avec un angle d'incidence nulle et perpendiculairement à l'axe de la chaîne. L'exécution des programmes de calcul peut être obtenue pour une large variété de valeurs de λ , de φ_y et des autres constantes. Nous avons réalisé des simulations pour un choix de $\lambda = 0.7$ pour l'adoucissement, $\lambda = 1.0$ pour l'homogénéité et $\lambda = 1.3$ pour le durcissement.

4.5.1 Les états de phonons localisés

Sur les Fig. 4.7, Fig. 4.11 et Fig. 4.15, nous avons représenté les bandes passantes des phonons de volume (en bleu) et les modes localisés (en noir) pour les trois systèmes d'adsorption sur une surface d'un cristal de structure cubique à faces centrées et pour les différentes valeurs de λ . On distingue deux types de modes localisés ; les modes de très basses énergies qui apparaissent au dessous de la bande passante de phonons de volume appelés modes acoustiques, et les modes localisé à hautes énergies qui se trouvent au dessus des modes de volume qui sont des modes optiques.

La résolution numérique de l'équation (2.12) dans l'espace (Ω, φ_y) , montre l'existence de phonons localisés au voisinage des différents défauts considérés. Notons

que le nombre et les caractéristiques des branches de phonons localisés dépendent fortement du paramètre λ , qui représente la variation des constantes de force dans la région de la zone perturbée par rapport à celle de réseau parfait loin de défaut.

Nous constatons aussi qu'en durcissant λ , le nombre et les caractéristiques des branches de phonons localisés sont fortement modifiés. L'allure des bandes de volume ne change pas, ce qui était prévisible, car les paramètres de défaut n'influencent pas les phénomènes de volume. En durcissant λ , nous voyons simultanément la diminution progressive des branches acoustiques au dessous de la limite inférieure de la bande passante, qui ont une tendance à disparaître et l'apparition progressive de nouvelles branches optiques en dessus. Leur nombre varie avec λ . Nous remarquons aussi l'apparition des branches acoustiques dans la fenêtre de bande de volume qui est une zone interdite aux phonons. On conclut donc que pour des valeurs croissantes des paramètres du défaut, les branches se déplacent des basses fréquences (modes acoustiques) vers les hautes fréquences (modes optiques).

4.5.2 Les densités d'états phononiques

Les densités d'états sont calculées en fonction de la fréquence normalisée Ω et pour un angle d'incidence $\varphi_y = 0$, dans les deux possibilités du choix de l'environnement élastique ($\lambda = 0.5$ et 1.5) dans le domaine propre de la région perturbée par rapport à la valeur des contraintes de force des régions parfaite, pour les différents sites irréductibles (a), (b), (c), (d), (e) et (f) des trois systèmes d'adsorption, que nous avons numérotés sur les figures **4.8**, **4.12** et **4.16**.

On remarque pour les trois cas, que les DOS, qui sont données en unités arbitraires, sont définies sur l'intervalle de fréquence $\Omega \in [0, 2]$ qui correspond à celui de dispersion de phonons dans le réseau parfait. Pour chaque site, nous avons analysé trois possibilités de λ , de l'adoucissement au durcissement des contraintes de forces dans la zone perturbée. Dans chaque figure, nous observons plusieurs pics de résonance de différentes tailles et largeurs. Ces derniers se déplacent légèrement vers les hautes fréquences en fonction de durcissement de λ . Ces résonances sont sensibles à la variation des paramètres de réseau au voisinage du domaine défaut. Notons que leur présence dans différentes courbes de la densité d'état est induite par l'interaction entre les modes propagants du film et les modes localisés.

On constate aussi, sur ces figures que, pour la majorité des sites, les densités d'états, à basse fréquence, sont insensibles à la variation de λ . Par contre, en haute fréquence, les amplitudes augmentent avec des valeurs croissantes de λ . Leurs hauteurs et leurs nombres augmentent en passant aux hautes énergies. On note aussi la présence d'un certain nombre de pics de résonances qui n'apparaissent qu'à certaines valeurs particulières de λ sur les graphes des différents atomes.

Les sites (c) et (d) sont les atomes de la molécule et présentent un comportement très différent aux autres sites et cela peut être expliqué par le nombre de voisins incomplet par rapport aux autres sites et leurs masses. Les mêmes comportements sont remarqués pour les densités d'états des deux autres systèmes d'adsorption.

Donc, il y'a deux contributions aux densités d'états des différents sites, une partie est due aux phonons de volume et une autre aux états localisés. On peut dire que les densités d'états sont sensibles au changement des paramètres du système et que leurs réactions sont différentes à cause de la différence de leur environnement atomique et de leurs champs de forces respectifs. Cela apparait sur les pics qui sont de formes variées et différentes d'un atome à un autre, ce qui est normal, car la réponse des résonateurs que sont les atomes est différente aussi, compte tenu de leur environnement atomique et de leurs champs de forces.

4.5.3 Coefficients de transmission et de réflexion

Les résultats relatifs aux coefficients de transmission et de réflexion en fonction des fréquences normalisées Ω sont tracés sur les figures **4.9**, **4.13** et **4.17**, pour les trois valeurs de λ , allant de l'adoucissement au durcissement en passant par l'homogénéité ($\lambda = 0.7, 1.0, 1.3$), de gauche à droite pour les trois systèmes d'adsorption considérés. D'autre part, nous avons classé en colonnes les deux cas des modes de vibration de réseau parfait loin de défaut. La relation théorique bien connue entre les coefficients de transmission et de réflexion $t + r = 1$ est vérifiée. Cette condition a été utilisée comme un moyen de contrôle de nos résultats numériques.

La figure **4.9**, représente les courbes de réflexion et de transmission dans les deux modes de vibration en fonction de la fréquence normalisée Ω dans le cas d'adsorption sur des sites linéaires. Notons que ces courbes existent sur la totalité du domaine de la plage de propagation et pour les vitesses de groupe non nulles. Nous avons aussi montré au paragraphe 4.3, l'existence de deux modes de vibration

transversal et longitudinal que nous avons numéroté respectivement par (1) et (2) de bas en haut.

Sur la quasi-totalité des courbes de ces figures, on constate que l'onde est totalement transmise aux très basses énergies, voir 1 quand Ω tend vers 0. Ce qui peut s'expliquer qu'à basse énergie si comme le défaut n'existe pas, et l'onde se propage facilement. Mais elle diminue au fur et à mesure que l'énergie augmente, et ils tendent vers 0 quand Ω tend vers les grandes énergies.

On observe dans la plage de propagation, des structures résonantes de type Fano [7] qui est la signature du couplage entre un continuum et états discrets induits par la présence du défaut. Nous remarquons aussi pour des valeurs croissantes de λ , le déplacement des résonances des basses fréquences (modes acoustiques) vers les hautes fréquences (modes optiques) et l'apparition progressive d'autres résonances soit pour le mode transversal ou longitudinal.

Pour le système d'adsorption sur des sites pontés, l'allure des coefficients de transmission et de réflexion est représentée sur la Fig. 4.13. On remarque que pour le mode longitudinal, la transmission est totale et tend vers 1 aux très basses énergies, mais pour le mode transversal, le coefficient de transmission débute par 0 et décroît lorsqu'on passe aux énergies élevées pour $\lambda = 0.7$ et $\lambda = 1.3$ avec apparition des résonances qui se déplacent vers les hautes énergies en durcissant λ .

Dans ce cas, l'onde aux basses énergies trouve une opposition à son déplacement, puisque les atomes de la surface se trouvent liés chacun à deux molécules contrairement au cas d'adsorption sur les sites linéaires.

Pour l'adsorption sur des sites ternaires les coefficients de transmission et de réflexion sont représentés sur la Fig. 4.17. On remarque que la transmission dans les deux modes et pour les trois valeurs de λ débute par des valeurs nulles, puis décroît lorsque on passe vers les hautes fréquences et s'annule aux bords de la zone de Brillouin.

4.5.4 Conductance phononique

Nous rappelons que la conductance analytiquement est définie comme étant la contribution de l'ensemble des modes à la transmission d'ondes de phonons. Autrement

dit, c'est la somme des coefficients de transmission individuel du système se propageant à une fréquence Ω donnée. Physiquement, elle permet de connaître l'aptitude du système à laisser passer les phonons. Elle est appelée aussi la transmittance du système. La conductance présente l'inconvénient de perdre l'information sur l'apport de chaque mode de phonon. Néanmoins, elle est accessible expérimentalement, du moment qu'on peut exciter et détecter les vibrations des phonons à une fréquence donnée.

Sur les Figs. **4.10**, **4.14** et **4.18** nous avons tracé sur les mêmes graphes pour les trois défauts étudiés, l'allure des conductances phononiques $\sigma(\Omega)$, pour les trois possibilités de l'environnement élastique : adoucissement des contraintes au voisinage des défauts $\lambda = 0.7$, pour un système homogène $\lambda = 1.0$ où on néglige l'effet du défaut sur le champ des contraintes dans la zone de défaut, et enfin pour un durcissement des constantes de forces au niveau du défaut $\lambda = 1.3$, en fonction de l'énergie de diffusion Ω .

Nous avons représenté aussi celle du guide d'ondes parfait sur la même courbe, pour faire une comparaison et noter les diverses modifications induites par l'existence des inhomogénéités sur la surface. La courbe du guide d'ondes parfait, $\sigma(\Omega)$, correspond au nombre de modes propageants dans l'intervalle de fréquence considéré. L'écart entre $\sigma(\Omega)$ et sa valeur effective donne une mesure de la réflexion causée par la diffusion de phonons via le défaut.

D'après les courbes des figures **4.10**, **4.14** et **4.18**, la conductance phononique prend la même allure que celle des coefficients de transmission, c'est évident car la conductance $\sigma(\Omega)$, n'est que le regroupement des contributions de tous les modes en une seule courbe. La conductance dépasse l'unité et égale à 2 dans l'intervalle de fréquences $[0,2]$ où les deux modes se recouvrent.

On remarque sur les courbes des conductances, des oscillations complexes et qui présentent plusieurs fluctuations de plus en plus en passant vers les hautes énergies. Elles sont dues aux multiples réflexions sur les bords des zones perturbées. Ces résultats prouvent que la conductance est une fonction dépendante de la nature du défaut. Une autre caractéristique est le déplacement systématique des pics spectraux vers des fréquences plus élevées avec le durcissement des contraintes (pour les valeurs croissantes de λ) au niveau du défaut. À basse fréquence, la conductance est peu sensible à la variation de λ , par contre, à hautes fréquences elle devient importante en passant de l'adoucissement au durcissement de l'environnement élastique.

4.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de mettre l'accent sur le rôle important des molécules diatomiques adsorbées sur des surfaces métalliques de structure cubiques à faces centrées sur quelques spectres phononiques. Nous avons montré que leur présence a un effet remarquable sur le comportement des ondes de phonons, et les résultats numériques que nous obtenons montrent qu'entre la diffusion électronique et la diffusion vibrationnelle existe certaines similarités aussi bien dans la formulation mathématique du problème que l'interprétation des résultats qui peuvent être décrits en termes de résonances de type Fano, résultant d'un couplage d'un mode propageant incident et un mode localisé induit par le défaut. Ces similarités conduisent ainsi à définir une grandeur appelée conductance phononique caractéristique du modèle qui est lié à la conductivité thermique, qu'est une grandeur accessible expérimentalement.

La présence de la molécule sur la surface modifie ses propriétés mécaniques en général et les propriétés vibrationnelles en particulier. Ces modifications sont visibles sur les courbes de conductance ou de transmission du système étudié en présence du défaut. La conductance et les coefficients de transmission dépendent fortement du type de défaut, des sites d'adsorption et de la valeur de la variation des champs des contraintes dans la zone perturbée.

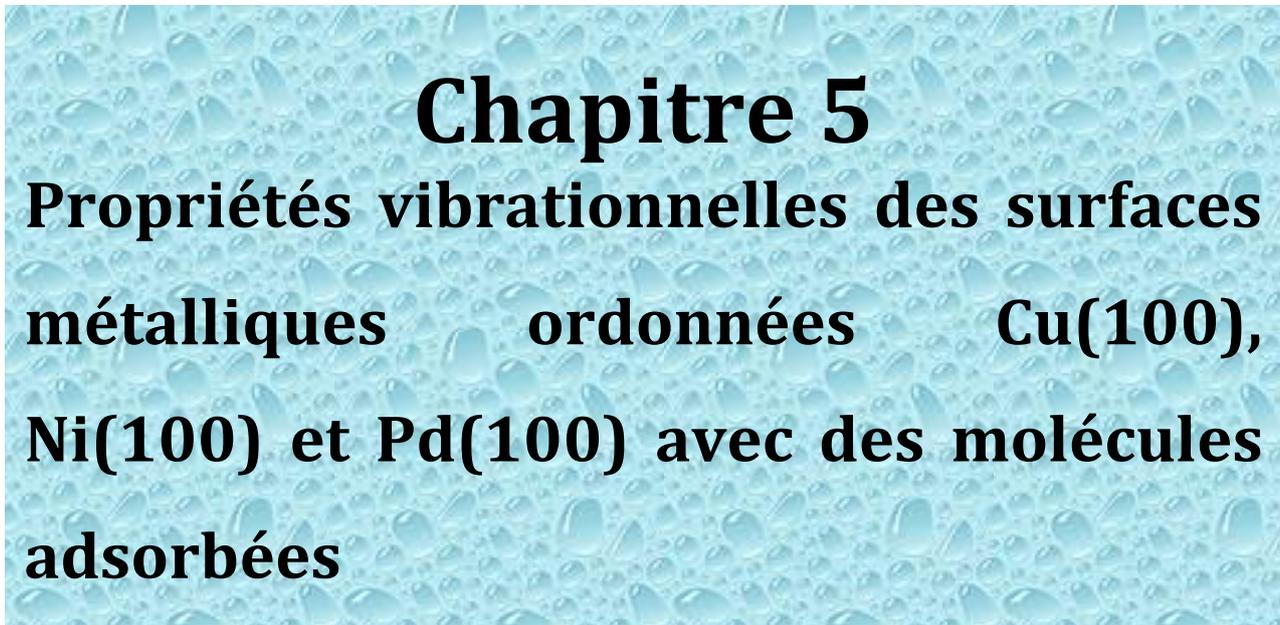
Les inhomogénéités présentes sur une surface peuvent engendrer des modes localisés dont la majorité des branches sont à basses fréquences dans l'ensemble des défauts étudiés. Leurs nombres diffèrent d'un défaut à un autre. Elles se déplacent vers les hautes fréquences avec le durcissement de champ des contraintes dans la zone perturbée dans les différentes configurations. Leurs nombre est plus grand dans le système d'adsorption sur des sites ternaires. Cela dépend de nombre de proches voisins.

La conductance du système perturbé est caractérisée, comme en électronique, par des résonances de type Fano due à l'interaction entre les modes de réseau parfait et ceux induits par le défaut. Ces résonances dues à un couplage cohérent continuum-états discrets se localisent dans l'intervalle des basses fréquences, et pour des valeurs des λ croissantes (durcissement), elles se déplacent vers les hautes fréquences. L'écart observé entre la conductance phononique parfaite et la valeur provenant des processus de diffusion donne une mesure de la réflexion.

L'analyse des spectres des conductances a montré que cette dernière est plus importante dans le système d'adsorption sur des sites ternaires, cela est dû au grand nombre de modes de dispersion qui se propagent au mêmes temps dans ces structures. Par contre, le nombre de résonances dues à l'interaction du continuum avec les états discrets induits par le défaut est plus grand dans le cas d'adsorption sur des sites ternaires, et cela en raison du grand nombre d'états localisés.

Références

- [1] M.S. Daws, M.I. Baker, Phys. Rev. B, 29 (1984) 6443.
- [2] K. W. Jacobson, J.K. Noskov, M. J. Pusko, Phys. Rev. B, 35 (1987) 7423.
- [3] A. Virilouvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, K. Maschke, J. Phys. : Condens. Matter, 8 (1996) 7589.
- [4] Xu. Song, Scott Miller, Paul E. Laibinis, and Gang-yu Liu, American Chemical Society, 15 (21), (1999), p7244.
- [5]. M.Primet, J.M. Basset, M.V. Mathieu, M. Prettre, J.Catal, 29 (1973) 213.
- [6] M. Ladevèze, Thèse de Doctorat à l'Université d'Aix Marseille II, spécialité : Science des Matériaux (1996).
- [7] M. Ladevèze, G. Tréglia, P. Müller et F. A. D'Avitaya, Surf. Sci. 395 (1998) 317.
- [8] S. Andrieu et F. A. D'Avitaya, Surf. Sci. 219 (1989) 277.
- [9] R. A. Metzger et F. G. Allen: Surf. Sci. 137 (1984) 397.
- [10] P. Müller, A. Ranguis, M. Ladevèze, F. Arnaud d'Avitaya et G. Tréglia, Surf. Sci. 417 (1998) 107.
- [11] L. Ruch, D. Sain, H. L. Yeh, and L. A. Girifalco, J. Phys. Chem. Solids 37, 649 (1976). 1
- [12] P. Gallezot, "X-ray techniques in catalysis" Springer, Berlin, Vol. 5, pp. 221-273, 1984.
- [13] G. Bergeret, P. Gallezot, P. Gelin, Y. Ben Taarit, F. Lefebvre, C. Naccache, R.D. Shannon, J. Catal., 104 (1987) 279;
- [14] A. Badri, C. Binet, J.C. Lavalley, J. Chim. Phys., 92 (1995) 1333.
- [15] C. Binet, A. Jadi, J.C. Lavalley, J. Chim. Phys. 86 (1989) 451.



Chapitre 5

Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

5.1 Introduction

Les surfaces métalliques jouent un rôle important dans le développement de nouveaux matériaux et nanomatériaux. En effet, un intérêt considérable a été stimulé ces dernières années pour ces systèmes en microélectronique, magnétisme, catalyse hétérogène, et en recherches sur les effets de corrosion [1, 2]. L'adsorption d'atomes et de molécules sur des surfaces des métaux de transition provenant du milieu gazeux environnant, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [3-7]. L'étude de l'adsorption se révèle d'une importance capitale au niveau fondamental pour l'étude de la structure électronique, des modes de liaison et de l'effet donneur/accepteur de la surface, et au niveau applicatif dans des réactions aussi diverses.

Ce phénomène d'adsorption a pour origine les situations particulières des atomes de surface des solides auxquels il manque des liaisons par rapport à ceux du volume. Des modifications structurales se traduisant par des dilatations ou contractions des distances métal-métal sous l'effet des molécules de réactifs adsorbées sur la surface. Par ailleurs, l'existence d'adsorbats sur une surface d'un solide cristallin, conduit généralement à des changements dans les fréquences des modes normaux, et à des changements dans les amplitudes de déplacement et les vitesses des atomes ou des ions [8].

Ces modifications introduisent dans le cristal des modes propres de vibration dont il est possible de déterminer expérimentalement la fréquence, le plus souvent par spectroscopie d'absorption infrarouge mais aussi par spectroscopie Raman [9], par HAS (Helium Atom Scattering) et IETS (Inelastic Electron-tunneling Spectroscopy) [10].

Ces atomes et molécules adsorbées dans la plupart des cas, sont plus légers que les atomes du réseau et la fréquence du mode observé est supérieure à la fréquence maximum du spectre de phonons de volume. Le mode est alors dit localisé parce que l'énergie des vibrations est spatialement localisée au voisinage du défaut. Si la fréquence du mode est située dans la bande des fréquences interdites du spectre de phonons, son énergie de vibration est encore spatialement localisée autour du défaut, mais le mode est alors dit mode de gap [11-13]. Un défaut peut également être responsable d'un mode résonant [14-20] dans le cas où sa fréquence propre est située dans la gamme des fréquences permises du spectre de phonons.

L'étude de ces interactions offre à la fois un très grand intérêt scientifique et un intérêt tout aussi considérable d'ordre pratique puisqu'elle évoque la catalyse hétérogène, la corrosion, la conversion d'énergie et des applications nombreuses dans les domaines atomique, spatial, électronique et biologique [21-26]. Parmi ces interactions celles qui concernent les métaux de transition avec l'oxyde de carbone CO [27-35], toujours actuelles en catalyse hétérogène, si l'on ne tenait compte des propriétés captivantes de CO, tantôt accepteur, tantôt donneur d'électrons. L'étude de l'adsorption de CO se révèle d'une importance capitale au niveau fondamental pour l'étude de la structure électronique, des modes de liaison et de l'effet donneur/accepteur de la surface et au niveau applicatif dans des réactions aussi diverses que l'hydrogénation. Il constitue un système modèle pour la chimisorption moléculaire, aussi CO présente une riche variété des modes de liaisons.

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

D'après la littérature, L'axe moléculaire de CO chimisorbée peut être parallèle, perpendiculaire ou incliné par rapport à la surface [36,37].

Lors de l'adsorption de CO sur une surface, la molécule réalise une liaison covalente avec un ou plusieurs atomes du support suivant la nature chimique, l'orientation cristalline, la température de la surface et sa couverture en CO. De nombreuses études ont été menées dans le but de comprendre l'adsorption et l'oxydation de CO sur des surfaces des métaux de transition. La fréquence du mode de vibration interne de CO dépend du taux de couverture en CO, des sites d'adsorption occupés, de la structure d'adsorption et de la température de la surface.

L'objectif de ce chapitre, est de bien comprendre certaines propriétés physiques des matériaux de type cubique à face centrée en présence de défauts structuraux comme l'adsorption d'une molécule sur la surface (001). Notre contribution porte en particulier sur l'étude à l'échelle atomique des phénomènes de localisation d'ondes élastiques dans ces matériaux au voisinage de l'inhomogénéité, ainsi que sur leur densité d'état. Il s'agit de comprendre le rôle et l'impact de la géométrie et les modes d'adsorption d'atomes sur un système semi-infinis de type cubique à faces centrées cfc, sur les propriétés vibrationnelles globales de ces systèmes.

Dans cette étude nous considérons essentiellement les interactions du gaz CO avec des surfaces parfaitement nues de Cu, Ni et Pd. L'adsorption du monoxyde de carbone a été simulée à partir de deux géométries initiales pour les sites possibles d'adsorption:

- ✓CO s'adsorbe linéairement sur la surface, au dessus d'un atome du métal ;
- ✓CO s'adsorbe sur la surface en se coordonnant à plusieurs atomes du métal ;

Les géométries d'adsorption d'une molécule de CO sont présentées sur les figures 5.2 et 5.3. Notre étude est menée dans le cadre de l'approximation harmonique et des forces centrales en utilisant la méthode de raccordement développée dans le premier chapitre.

5.2 Description des systèmes de surfaces étudiés

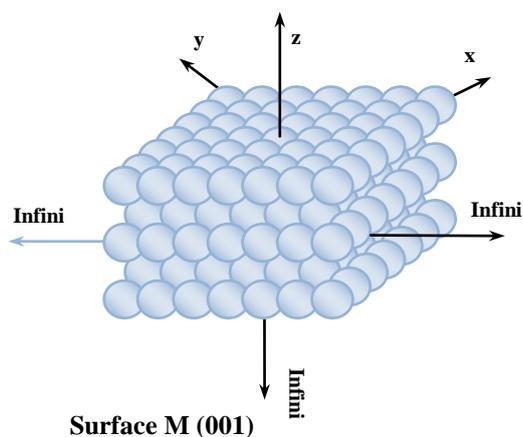


Figure 5.1 : La surface (001) d'un métal cubique à faces centrées

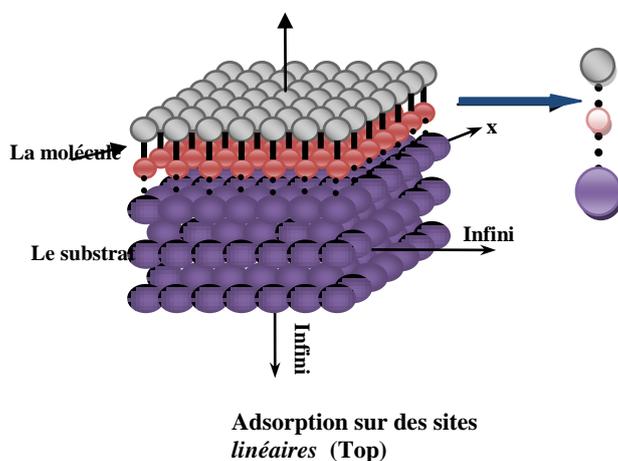


Figure 5.2 : Molécules CO adsorbées sur une surface (001), sur des sites linéaires (on-top).

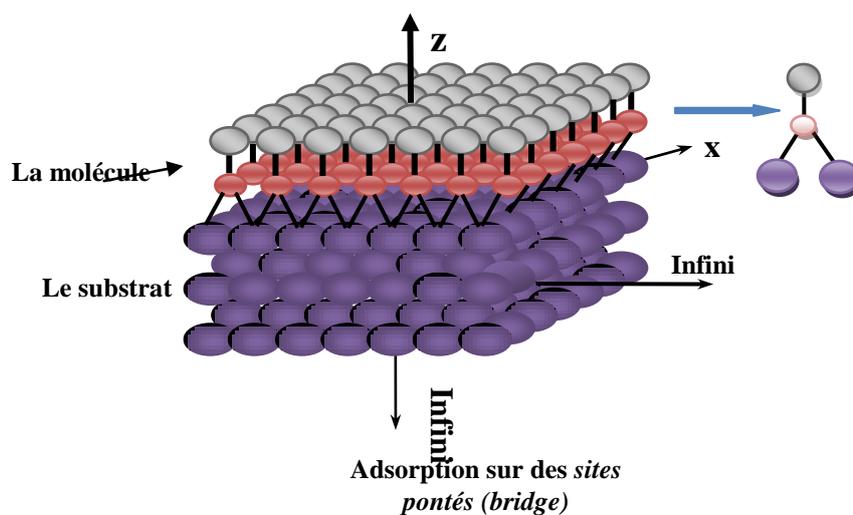


Figure 5.3 : Molécules CO adsorbées sur une surface (001) de métal substrat, sur des sites pontés (Bridge).

5.3 Dynamique vibrationnelle des surfaces en présence de CO

Pour calculer les propriétés vibrationnelles des molécules et des surfaces sur lesquelles se sont adsorbées ces dernières, nous allons utiliser la théorie de raccordement que nous avons décrit en détail précédemment dans le premier chapitre. Ces molécules introduisent une brisure de la symétrie de translation suivant la direction [001]. Afin d'appliquer le formalisme de la théorie de raccordement, plusieurs régions d'étude doivent être définies, à savoir, une région de défaut que constitue les deux premiers plans atomiques de la surface plus la molécule adsorbée, une région de raccordement constituée par le troisième plan atomique, et enfin, une région de volume définit à partir du quatrième plan atomique.

Notre travail commence par une étude de la dynamique vibrationnelle en volume, qui permet de caractériser d'une manière générale le champ vibrationnel d'évanescence dans le substrat de métal dans un plan perpendiculaire à sa surface. Dans cette étude on va se limiter aux interactions entre premiers et seconds voisins dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales.

5.3.1 Dynamique vibrationnelle des atomes en volume

Le métal choisi se cristallise dans une structure cubique à face centrée (cfc) avec un paramètre de réseau a . Un atome de métal donné A de masse m , appartenant à la région de volume, se trouve entouré par 18 atomes plus proches voisins, 12 atomes premiers voisins à une distance $a/\sqrt{2}$ et 6 atomes seconds voisins à une distance a (voir la figure 2 ci-dessous).

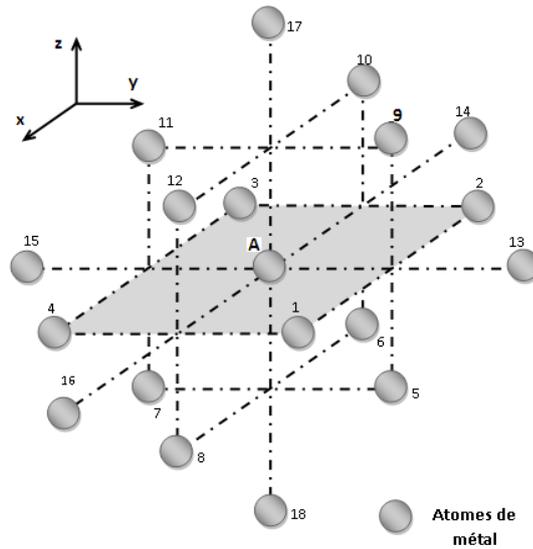


Figure 5. 4 : Environnement atomique d'un atome de métal en volume avec les premiers et deuxièmes atomes voisins.

Le repère orthogonal utilisé ici est choisi de la manière suivante :

L'axe (ox) coïncide avec la direction [100], c'est-à-dire la direction parallèle à la surface.

L'axe (oy) est selon la direction [010], c'est-à-dire selon la direction parallèle à la surface.

L'axe (oz) est suivant la direction [001], c'est-à-dire selon la direction perpendiculaire à la surface.

L'application de la relation (2. 4) à un atome de volume, donne suivant les trois directions cartésiennes (x , y , et z), un système d'équations de mouvement qui peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, r)] |u_\alpha(A)\rangle = 0 \quad (5.1)$$

où α désigne les trois directions cartésiennes x , y , et z et D étant la matrice dynamique du système en volume donnée par :

$$[D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, r)] = \begin{pmatrix} D(1) & D(2) & D(3) \\ D(2) & D(4) & D(5) \\ D(3) & D(5) & D(6) \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Avec :

$$\begin{aligned}
 D(1) &= -\cos\varphi_x(2\cos\varphi_y + \zeta + \zeta^{-1}) - 2r(\cos 2\varphi_x - 1) + 4 \\
 D(2) &= 2\sin\varphi_x\sin\varphi_y \\
 D(3) &= -i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_x \\
 D(4) &= -\cos\varphi_y(2\cos\varphi_x + \zeta + \zeta^{-1}) - 2r(\cos 2\varphi_y - 1) + 4 \\
 D(5) &= -i(\zeta - \zeta^{-1})\sin\varphi_y \\
 D(6) &= -(\zeta + \zeta^{-1})(\cos\varphi_x + \cos\varphi_y) - r(\zeta^2 + \zeta^{-2} - 2) + 4
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Dans lequel, $\Omega^2 = \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2$ est la fréquence normalisée avec $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1}{m_M}}$, et $r = \frac{k_2}{k_1}$ est le rapport des constantes de force premiers et seconds voisins k_1, k_2 respectivement, et ζ est le facteur de phase générique pour le volume, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien z . Les facteurs de phases suivant les directions x et y sont définis par $\varphi_x = \left(\frac{a}{2}\right)q_x$ et $\varphi_y = \left(\frac{a}{2}\right)q_y$, q_x et q_y étant les composantes suivant x et y du vecteur d'onde du réseau réciproque.

La résolution du problème aux valeurs propres de la matrice dynamique de volume D permet d'avoir les modes propres Ω_v , ainsi que leurs vecteurs propres correspondants \vec{u}_v , ce qui permet par suite le tracer des courbes de dispersion du volume.

Pour la matrice dynamique D de l'équation (5. 1), des solutions non triviales de ce système nous conduisent à :

$$\det[\Omega^2 I - D(\zeta, \varphi_x, \varphi_y, r)] = 0 \tag{5.4}$$

Par ailleurs l'équation (5. 4) peut alors s'exprimer à l'aide d'une équation séculaire caractéristique de degré 8 en ζ ayant la forme suivante :

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 + A_7\zeta^7 + A_8\zeta^8 = 0 \tag{5.5}$$

où les coefficients A_n sont des fonctions de $\Omega, \varphi_x, \varphi_y$, et r . En outre, la symétrie de notre modèle en volume permet de constater que si ζ est solution de (5. 5), le facteur de phase ζ^{-1} l'est aussi.

A fin de satisfaire la condition d'évanescence qui est, $|\zeta| < 1$, on ne doit prendre que les 4 valeurs physiquement acceptables pour ζ parmi les racines de l'équation (5, 5). Le champ d'évanescence est alors rigoureusement déterminé en volume pour les systèmes considérés puisque ces solutions constituent dans l'espace $\{\Omega, \varphi_x, \varphi_y\}$ la base des modes évanescents.

5. 3. 2 Dynamique vibrationnelle en surface

La présence d'une couche de molécule sur une surface dans un solide brise la symétrie de translation du solide infini suivant la direction normale à cette surface, et conduit à des modes de vibrations supplémentaires apparaissant en surface qui n'existait pas en volume. Ces modes sont caractérisés par de très larges déplacements atomiques près de la surface et peuvent être distingués en deux classes. La première correspond aux modes localisés en surface dont les fréquences sont en dehors du spectre en volume, ils sont bien localisés près de la surface, et leurs amplitudes décroît rapidement depuis la surface vers le volume. Quand à la deuxième classe, elle correspond aux modes de résonances, dont les fréquences se situent dans le spectre en volume et interagissent ainsi avec les modes de volume, et peuvent pénétrer profondément dans le volume.

L'objectif de ce paragraphe est d'appliquer la théorie de raccordement présentée dans le premier chapitre afin d'étudier les états des phonons de surface induit par la présence d'une molécule adsorbée sur des sites différentes à savoir : sites *d'adsorption linéaires (on-top en anglais)*, sites *pontés (bridge)*.

Pour ne pas alourdir ce chapitre, les calculs seront détaillés uniquement pour le système d'adsorption sur sites *d'adsorption linéaires*, pour l'autre système d'adsorption, c'est-à-dire pour l'adsorption sur des *sites pontés* on procède de la même manière et on donnera uniquement la matrice dynamique et de raccordement obtenues pour ce système.

5. 3. 2. a. Cas d'adsorption sur des sites linéaires :

Le système d'adsorption, sur des sites linéaires, d'une molécule sur une surface métallique, CO/M(100), pour lequel nous allons détailler la théorie des états de phonons de surface, est schématisé sur la figure (5.5) ci-dessous. Les atomes appartenant à cette surface possèdent trois degrés de liberté, ils ont la possibilité de vibrer dans les trois directions cartésiennes.

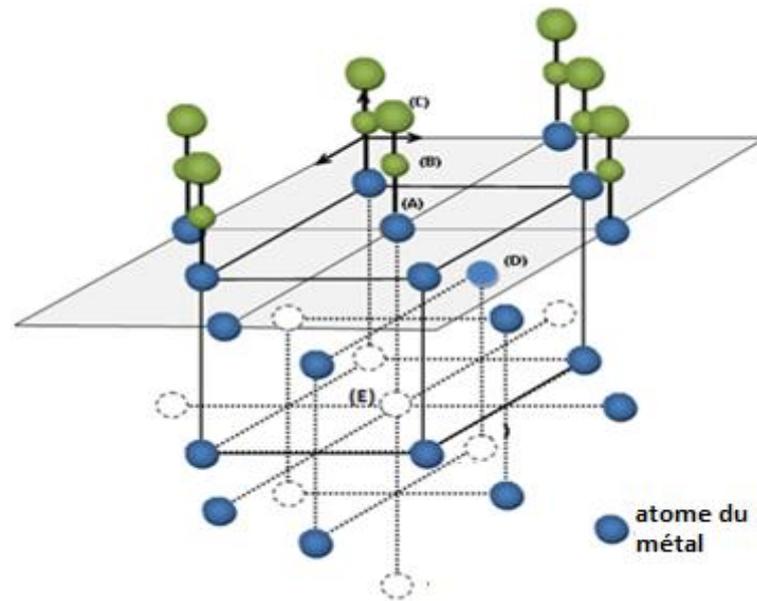


Figure 5. 5 : Environnement atomiques de la surface CO/M(100) jusqu'au cinquième plan atomique avec CO sur des sites linéaires. Le schéma montre les atomes (A), (B), (C), (D) et (E) pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.

L'ensemble des interactions élastiques à la frontière de la surface étudiée doit être analysée, ceci est nécessaire pour obtenir une approche maximum dans les paramètres de base utilisés dans les calculs numériques. En particulier, nous devons assigner des valeurs numériques appropriées pour les constantes de forces premiers et seconde voisins pour les liaisons métal-métal sur chaque plan atomique et entre deux plans voisins, surface-molécule et entre les atomes de la molécule.

Pour déterminer ces constantes de forces nous avons utilisé des résultats numériques donnés par plusieurs auteurs que nous donnons dans le tableau ci-dessous, où ils calculent les constantes de forces transmissibles pour un nombre de liaisons métal-métal cubique à faces centrées, y compris ceux du Métal-CO et C-O. Leurs résultats sont donnés en fonction de la longueur de liaison entre les sites atomiques correspondants. Compte tenu de la structure cristalline à la limite de la surface, et en négligeant les effets de relaxation ou de reconstruction, nous sommes en mesure donc de déterminer les valeurs numériques des constantes de forces nécessaire pour nos calculs. Les résultats que nous avons obtenus pour les différentes paires sont regroupés dans les tableaux ci-dessous.

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

Cu	Top	Bridge
1. d_{Cu-C} (Å):	1.88 ^[38]	2.01 ^[42]
2. d_{C-O} (Å):	1.13 ^[38]	1.17 ^[42]
3. Constantes de force (en unités de $N.m^{-1}$):		
Cu-C	16.9 ^[41]	13.4 ^[45]
C-O ¹	171.5 ^[41]	158.8 ^[45]
Cu-C ²	1.03 ^[45]	-
C-O ²	0.1 ^[38]	0.1 ^[38]

Tableau. 5. 1: Les différentes constantes de forces utilisées dans le cas d'une surface de Cuivre Cu.

Ni	Top	Bridge
1. d_{Ni-CO} (Å):	1.72 ^[39]	1.87 ^[42]
2. d_{C-O} (Å):	1.15 ^[39]	1.19 ^[42]
3. Constantes de force (en unités de $N.m^{-1}$):		
Ni-C	40.7 ^[41]	32.6 ^[44]
C-O ¹	156.9 ^[41]	147.5 ^[45]
Ni-C ²	2.32 ^[45]	-
C-O ²	0.3 ^[38]	0.3 ^[38]

Tableau. 5. 2: Les différentes constantes de forces utilisées dans le cas d'une surface de Nickel Ni.

Pd	Top	Bridge
1. d_{Pd-C} (Å):	1.90 ^[43]	2.12 ^[43]
2. d_{C-O} (Å):	1.15 ^[43]	1.17 ^[43]
3. Constantes de force (en unités de $N.m^{-1}$):		
Pd-C	32.9 ^[41]	26.2 ^[44]
C-O ¹	165 ^[41]	148.5 ^[45]
Pd-C ²	1.87 ^[45]	-
C-O ²	0.2 ^[38]	0.2 ^[38]

Tableau. 5. 3: Les différentes constantes de forces utilisées dans le cas d'une surface de Palladium Pd.

$$d_1 = \Omega^2 - (3\lambda + 2\lambda r - 2\lambda \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) + \frac{r_8}{1/2 + v^2})$$

$$d_2 = 2\lambda \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_3 = \frac{r_8}{1/2 + v^2} \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)$$

$$d_4 = -\frac{r_8}{1/2 + v^2} \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_5 = \frac{2ir_8}{1/2 + v^2} \sin(\varphi_x)\cos(\varphi_y)$$

$$d_6 = ((\lambda/2)(1 + \exp(2i\varphi_x)))$$

$$d_7 = ((\lambda/2)(1 - \exp(2i\varphi_x)))$$

$$d_8 = (\Omega^2 - (\frac{r_8}{1/2 + v^2} + 3\lambda + 2\lambda r - 2\lambda \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) - \lambda r(\exp(2i\varphi_y) + \exp(-2i\varphi_y))))$$

$$d_9 = (\frac{2ivr_8}{1/2 + v^2} \cos(\varphi_x)\sin(\varphi_y))$$

$$d_{10} = \lambda \cos(\varphi_y)\exp(i\varphi_x)$$

$$d_{11} = -i\lambda \sin(\varphi_y)\exp(i\varphi_x)$$

$$d_{12} = \Omega^2 - (\frac{4v^2 r_8}{1/2 + v^2} + 2\lambda + r + r_3)$$

$$d_{13} = \frac{4v^2 r_8}{1/2 + v^2} \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) + r_3$$

$$d_{14} = (\lambda/2)(1 + 2\cos(\varphi_y)\exp(i\varphi_x) + \exp(2i\varphi_x))$$

$$d_{15} = r$$

$$d_{16} = \Omega^2 e_1 - (\frac{r_8}{1/2 + v^2} + 2r_5 - 2r_5 \cos(\varphi_x)\sin(\varphi_y) + \frac{r_7}{1/2 + w^2})$$

$$d_{17} = 2r_5 \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_{18} = \frac{r_7}{1/2 + w^2} \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)$$

$$d_{19} = -\frac{r_7}{1/2 + w^2} \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_{20} = \frac{2iwr_7}{1/2 + w^2} \sin(\varphi_x)\cos(\varphi_y)$$

$$d_{21} = \frac{2iwr_7}{1/2 + w^2} \cos(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_{22} = \Omega^2 e_1 - (\frac{4v^2 r_8}{1/2 + v^2} + r_3 + r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2})$$

$$d_{23} = r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2} \cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y)$$

$$d_{24} = \Omega^2 e_2 - (\frac{r_8}{1/2 + v^2} + 2r_6 - 2r_6 \cos(\varphi_x)\sin(\varphi_y) + \frac{r_7}{1/2 + w^2})$$

$$d_{25} = -2r_6 \sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_{26} = \Omega^2 e_2 - (r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2})$$

$$d_{27} = ((\lambda/2)(1 + \exp(-2i\varphi_x)))$$

$$d_{28} = ((\lambda/2)(1 - \exp(-2i\varphi_x)))$$

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

$$d_{29} = (\Omega^2 - (3 + 2r + \lambda - 2\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x))))$$

$$d_{30} = 2\sin(\varphi_x)\sin(\varphi_y)$$

$$d_{31} = \lambda\cos(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x)$$

$$d_{32} = i\lambda\sin(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x)$$

$$d_{33} = (\Omega^2 - (3 + 2r + \lambda - 2\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_y) + \exp(-2i\varphi_y))))$$

$$d_{34} = \cos(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x)$$

$$d_{35} = -i\sin(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x)$$

$$d_{36} = (\lambda/2)(1 + 2\cos(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x))$$

$$d_{37} = \Omega^2 - (2 + r + 2\lambda)$$

$$d_{38} = (1/2)(1 + 2\cos(\varphi_y)\exp(-i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x))$$

$$d_{39} = ((1/2)(1 + \exp(2i\varphi_x)))$$

$$d_{40} = i\sin(\varphi_y)\exp(i\varphi_x)$$

$$d_{41} = (\Omega^2 - (4 + 2r - 2\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x))))$$

$$d_{42} = ((1/2)(1 - \exp(2i\varphi_x)))$$

$$d_{43} = \cos(\varphi_y)\exp(i\varphi_x)$$

$$d_{44} = (\Omega^2 - (4 + 2r - 2\cos(\varphi_x)\cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_y) + \exp(-2i\varphi_y))))$$

$$d_{45} = (1/2)(1 + 2\cos(\varphi_y)\exp(i\varphi_x) + \exp(2i\varphi_x))$$

$$d_{46} = \Omega^2 - (4 + r)$$

$$d_{47} = r$$

$$\text{Où } e_1 = \frac{M_C}{M_M} \text{ et } e_2 = \frac{M_O}{M_M}$$

$$r_1 = \frac{K_{M-C}}{K_1}, r_2 = \frac{K_{O-C}}{K_1}, r_3 = \frac{K_{C-C}}{K_1}, r_4 = \frac{K_{O-O}}{K_1}, r_5 = \frac{K_{M-C_2^{nd}}}{K_1}, r_6 = \frac{K_{C-O_2^{nd}}}{K_1}, r_7 = \frac{K_{M-C_2^{nd}}}{K_1} \text{ et}$$

$$w = \frac{a_{C-O}}{a_M}$$

Les termes $r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$ et r_7 dans les expressions précédentes représentent les rapports des constantes de forces utilisées en surface à celle du volume K_1 entre premier voisins.

Dans le but d'établir les relations de raccordement entre les déplacements vibrationnels des atomes appartenant au domaine de la surface en présence de la molécule CO et les champs vibrationnels des modes évanescents en volume, nous allons représenter les déplacements atomiques des sites appartenant à la région de raccordement par une combinaison linéaire de vecteur $\{R\}$ définissant un espace fini. La connaissance des facteurs de phase $[\zeta, 1/\zeta]$, caractérisant les modes évanescents dus à la présence de la surface, et déterminés à partir de l'étude précédente en volume, nous permet de faire cet état de raccordement.

Pour un atome appartenant à la région de raccordement de système, on peut décrire ses déplacements vibrationnels à l'aide de la relation suivante :

$$u_{\alpha}(n_x, n_y, n_z) = \sum_i^{i=3} \zeta_i^{n_z} P(\alpha, i) R \quad (5.8)$$

Dans laquelle α , représente une des trois directions cartésiennes et $p(\alpha, i)$, sont les poids pondérés associés aux différents modes évanescents. Ils sont déterminés à l'aide des cofacteurs de la matrice dynamique en volume D définie auparavant.

Le vecteur $|u\rangle$, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone considérée précédemment (voir Fig.5.5), peut se décomposer en deux parties : la première est notée par $|irr\rangle$, elle est constituée par les déplacements atomiques des trois sites irréductibles formant la région de la surface c'est-à-dire les atomes (A), (B), (C) et (D). Quand à la seconde notée par $|rac\rangle$, elle est formée par les déplacements associés aux sites raccordés (E), (F) et (G), ceci pour la base $|R\rangle$. Ainsi on écrit :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

avec

$$\dim|irr\rangle = (12 \times 1) \text{ et } \dim|rac\rangle = (9 \times 1)$$

A partir de là, le raccordement des atomes peut être décrit à l'aide des expressions suivantes :

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = [M_R] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

La matrice $M_R = \begin{bmatrix} I_d & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \\ 0 & R_3 \end{bmatrix}$ de dimension (21x15) est appelée matrice de raccordement. I_d

est une matrice identité de dimension (12x12) ; R_1 , R_2 et R_3 sont des matrices (3x3) données par :

$$R_1 = \begin{bmatrix} \zeta_1^2 p(1,1) & \zeta_2^2 p(1,2) & \zeta_3^2 p(1,3) \\ \zeta_1^2 p(2,1) & \zeta_2^2 p(2,2) & \zeta_3^2 p(2,3) \\ \zeta_1^2 p(3,1) & \zeta_2^2 p(3,2) & \zeta_3^2 p(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} \zeta_1^3 p(1,1) & \zeta_2^3 p(1,2) & \zeta_3^3 p(1,3) \\ \zeta_1^3 p(2,1) & \zeta_2^3 p(2,2) & \zeta_3^3 p(2,3) \\ \zeta_1^3 p(3,1) & \zeta_2^3 p(3,2) & \zeta_3^3 p(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_3 = \begin{bmatrix} \zeta_1^4 p(1,1) & \zeta_2^4 p(1,2) & \zeta_3^4 p(1,3) \\ \zeta_1^4 p(2,1) & \zeta_2^4 p(2,2) & \zeta_3^4 p(2,3) \\ \zeta_1^4 p(3,1) & \zeta_2^4 p(3,2) & \zeta_3^4 p(3,3) \end{bmatrix}$$

En utilisant cette relation, on peut réécrire le système d'équations (5. 6) ci-dessus de la manière suivantes :

$$[M_d(15 \times 21)] \cdot [M_R(21 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (5, 11)$$

Soit encore ;

$$[M_s(15 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (5, 12)$$

si M_s est le produit matriciel des deux matrices M_d et M_R .

Ceci, pour des valeurs des rapports de constantes de forces $r, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$ et r_7 , les modes propres de phonons de surface localisés au voisinage de la surface dans le cas d'adsorption sur des sites linéaires sont déterminés à l'aide de la relation de compatibilité suivante :

$$\det [M_s(15 \times 15)] = 0 \quad (5, 13)$$

5. 3. 2. b. Cas d'adsorption sur des sites pontés :

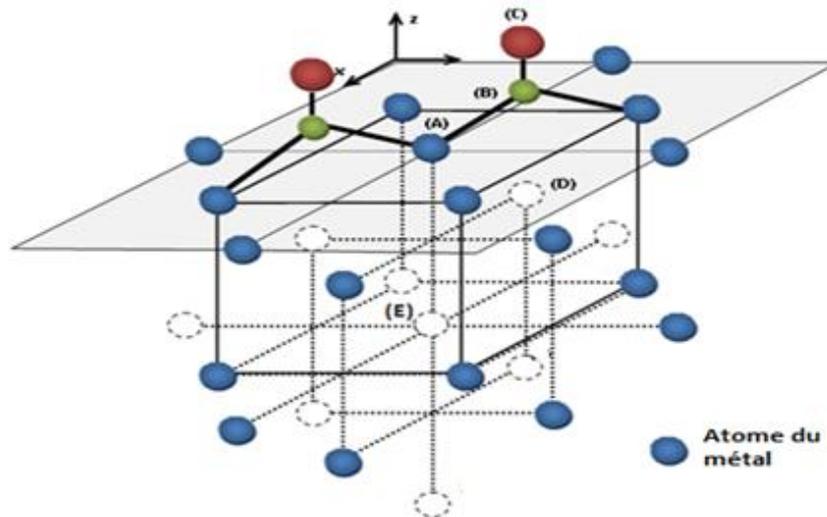


Figure 5. 6 : Environnement atomique de la surface CO/M(100) jusqu'au cinquième plan atomique CO sur des sites pontés. Le schéma montre les atomes (A), (B), (C), (D) et (E) pour lesquels les équations de mouvement seront écrites.

$$\begin{aligned}
 d_{24} &= -2ir_3 \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\varphi_y) \exp(i\varphi_x) \\
 d_{25} &= \frac{2iw r_7}{1/2 + w^2} \cos(\varphi_x) \sin(\varphi_y) \\
 d_{26} &= r_3 \sin^2(\theta) (1 + 2\cos(fy) \exp(i\varphi_x) + \exp(2i\varphi_x)) \\
 d_{27} &= \Omega^2 e_1 - (4r_3 \sin^2(\theta) + r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2}) \\
 d_{28} &= r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2} \cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) \\
 d_{29} &= \Omega^2 e_2 - (4r_3 \cos^2(\theta) + 2r_6 - 2r_6 \cos(\varphi_x) \sin(\varphi_y) + \frac{r_7}{1/2 + w^2}) \\
 d_{30} &= -2r_6 \sin(\varphi_x) \sin(\varphi_y) \\
 d_{31} &= \Omega^2 e_2 - (r_4 + \frac{4w^2 r_7}{1/2 + w^2}) \\
 d_{32} &= ((\lambda/2)(1 + \exp(-2i\varphi_x))) \\
 d_{33} &= ((\lambda/2)(1 - \exp(-2i\varphi_x))) \\
 d_{34} &= (\Omega^2 - (3 + 2r + \lambda - 2\cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x)))) \\
 d_{35} &= 2\sin(\varphi_x) \sin(\varphi_y) \\
 d_{36} &= ((1/2)(1 + \exp(-2i\varphi_x))) \\
 d_{37} &= ((1/2)(1 - \exp(-2i\varphi_x))) \\
 d_{38} &= \lambda \cos(\varphi_y) \exp(-i\varphi_x) \\
 d_{39} &= i\lambda \sin(\varphi_y) \exp(-i\varphi_x) \\
 d_{40} &= (\Omega^2 - (3 + 2r + \lambda - 2\cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_y) + \exp(-2i\varphi_y)))) \\
 d_{41} &= \cos(\varphi_y) \exp(-i\varphi_x) \\
 d_{42} &= -i\sin(\varphi_y) \exp(-i\varphi_x) \\
 d_{43} &= (\lambda/2)(1 + 2\cos(fy) \exp(-i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x)) \\
 d_{44} &= \Omega^2 - (2 + r + 2\lambda) \\
 d_{45} &= (1/2)(1 + 2\cos(fy) \exp(-i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x)) \\
 d_{46} &= ((1/2)(1 + \exp(2i\varphi_x))) \\
 d_{47} &= i\sin(\varphi_y) \exp(i\varphi_x) \\
 d_{48} &= (\Omega^2 - (4 + 2r - 2\cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_x) + \exp(-2i\varphi_x)))) \\
 d_{49} &= ((1/2)(1 - \exp(2i\varphi_x))) \\
 d_{50} &= \cos(\varphi_y) \exp(i\varphi_x) \\
 d_{51} &= (\Omega^2 - (4 + 2r - 2\cos(\varphi_x) \cos(\varphi_y) - r(\exp(2i\varphi_y) + \exp(-2i\varphi_y)))) \\
 d_{52} &= (1/2)(1 + 2\cos(fy) \exp(i\varphi_x) + \exp(2i\varphi_x)) \\
 d_{53} &= \Omega^2 - (4 + r) \\
 d_{54} &= r
 \end{aligned}$$

5.4. Discussion et interprétation des résultats numériques

5.4.1 Propriétés vibrationnelles en volume

La structure cristalline des métaux étudiés ne contient qu'un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration du réseau cristallin sont donc de type acoustique, c'est-à-dire qu'ils ont une fréquence nulle quand leur vecteur d'onde est nul. Sur la figure 5.8 ci-dessous, sont présentées les courbes de dispersion des phonons en volume d'un

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

crystal cfc (pour le Palladium), calculées dans le cadre de l'approximation harmonique suivant les directions de hautes symétries pour la partie irréductible de la première zone de Brillouin deux dimensionnelles de la figure 5. 7.

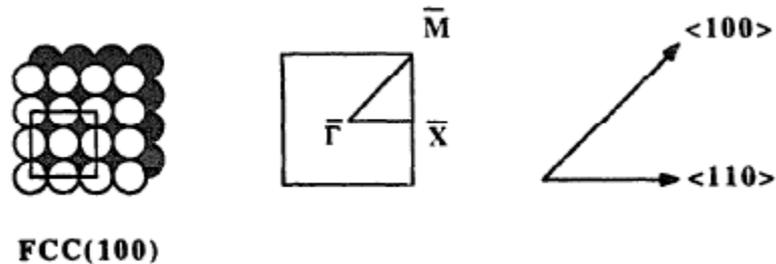


Figure.5.7: La maille élémentaire et la première zone de Brillouin d'une structure cfc à 2D.

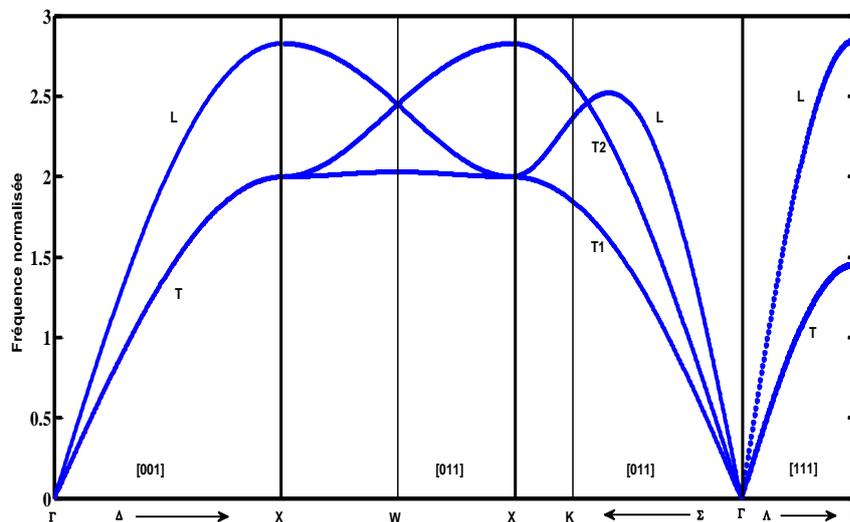


Figure.5.8: Courbe de dispersion des phonons en volume d'un cristal de Pd cubique à faces centrées suivant les directions de haute symétrie.

Suivant la direction Δ , la loi de dispersion comporte deux branches : une branche transversale (notée T) pour laquelle la vibration se propage perpendiculairement au mouvement des atomes et une branche longitudinale (notée L) pour laquelle la direction de propagation de la vibration et le déplacement des atomes sont colinéaires, c'est pareil suivant la direction Λ . Au point x, nous remarquons que le mode acoustique transversal ce dégénère pour donner lieu à deux nouveaux modes. Cependant trois branches acoustiques sont présentes suivant la direction Σ , une longitudinale (notée L) et deux transversales (notées T₁ et T₂). L'ensemble des vibrations est décrit pour des vecteur d'onde de la

première zone de Brillouin, il ya donc N modes propres par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal de Palladium.

5.4.2 Les états localisés des systèmes étudiés

Les courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour les deux systèmes d'adsorption de CO sur les surfaces (001) de Cu, Ni et Pd, ainsi que la bande de volume, suivant les directions de haute symétrie de la partie irréductible dans la première zone de Brillouin sont représentées sur les figures de (5.9) à (5.14), où les modes de surface sont dénotés par des lignes continues. Il découle des figures que plusieurs modes de vibration localisés apparaissent le long des trois directions de haute symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} et $\overline{M\Gamma}$. La densité des modes dépend fortement du métal, des constantes de forces ainsi que des sites d'adsorption de la molécule.

Comme nous nous intéressons seulement aux effets de la présence de la molécule sur les modes du métal, nous n'avons pas rapporté sur les figures les modes optiques découlés de la vibration de la molécule. Ces modes ont des très hautes fréquences et se sont séparés des modes du métal due à la différence des valeurs des constantes de forces et de la masse de ces atomes.

5.4.2.1. Le cas de CO/Pd(100) sur des sites linéaires et pontées :

Sur les figures (5.9) et (5.10) ci-après nous avons calculé les phonons de surface ainsi que les résonnances pour la surface CO/Pd(100). Dans le cas des sites linéaires, les résultats montrent deux branches de phonons localisés au dessus de ceux la bande de volume, qui sont des branches optiques plus énergétiques que ceux du volume, on observe aussi le long $\overline{\Gamma X}$ trois branches de phonons localisés au dessous de la limite inférieure de sa bande de volume et une autre plus énergétique dans la région du gaps, par contre le long de la direction de haute symétrie \overline{XM} , on remarque l'apparition de quatre branches au dessous de la bande passante dont l'énergie est inférieure a celle des phonons de volume, et six branches plus énergétique dans le gaps du volume, tandis que suivant la direction $\overline{M\Gamma}$ on note la présence de deux branches de phonons localisés au dessous de la bande de volume et une autre juste à la limite inférieure de cette dernière.

Tandis que pour le cas des sites pontés, nous remarquons l'apparition de trois branches de phonons localisés optiques plus énergétiques au dessus de ceux la bande de volume, et trois branches de phonons localisés au dessous de la limite inférieure de sa bande de volume le long $\overline{\Gamma X}$ et la disparition de la branche de la région du gaps, par contre le long de la direction de haute symétrie \overline{XM} , on remarque l'apparition de trois branches au dessous de la bande passante dont l'énergie est inférieure a celle des phonons de volume, et quatre branches plus énergétique dans le gaps du volume, tandis que suivant la direction $\overline{M\Gamma}$ on note la présence d'une branche de phonons localisés au dessous de la bande de volume et une autre juste à la limite inférieure de cette dernière.

Basée sur les résultats des spectres de phonons de la surface propre Pd(100) et celle de volume, données par W. Zhong [47], il montré que le spectre de phonon présente trois branches de phonons localisés au dessous du spectre de la bande de volume indiqué par S_1 , S_2 , et S_3 . Le plus bas mode de surface S_1 est la prétendue onde de Rayleigh (RW). La présence de la surface introduit le déplacement de mode Rayleigh S_1 , vers les basses fréquences, qui est substantiellement le plus sensible des autres modes de volume dans la zone de Brillouin. Au point M, ce mode correspond essentiellement aux vibrations des atomes de la surface perpendiculairement à la surface. L'origine d'adoucissement de ce mode est la diminution de l'interaction inter-couche à la surface, qui est compensée partiellement par la relaxation de la surface. Le deuxième mode S_2 , qui est totalement séparé de la bande de volume au point M, est un mode transversal correspondant aux vibrations des plans en phase. En plus à ces abaissements des modes, la surface introduit un mode de phonon S_3 dans les gaps d'énergie le plus élevée de volume au voisinage de X. Ce mode correspond aux vibrations en phase de la première couche atomique, couplé aux vibrations de la deuxième couche atomique.

Dans le spectre de phonon de la surface Pd(100) en présence des molécules adsorbées, le changement le plus remarquable comparativement à ce de la surface propre Pd(100) est l'abaissement massif des modes de Rayleigh. Les trois modes S_1 , S_2 et S_3 vue dans le cas de la surface propre Pd(100) sont maintenue mais leurs énergies sont modifiées. Cependant, le mode S_1 et S_2 sont décalés vers des énergies inférieures. En outre, la caractéristique la plus saisissante dans les branches de phonon de la surface CO/ Pd (001) en comparaison avec ceux de la surface propre Pd(100), est l'apparition de nouveaux branches de phonons optiques et d'autres branches soit au dessous ou dans les

deux gaps de volume. Cela est dû au durcissement des constantes de force des atomes de la surface lors de l'adsorption des molécules de CO.

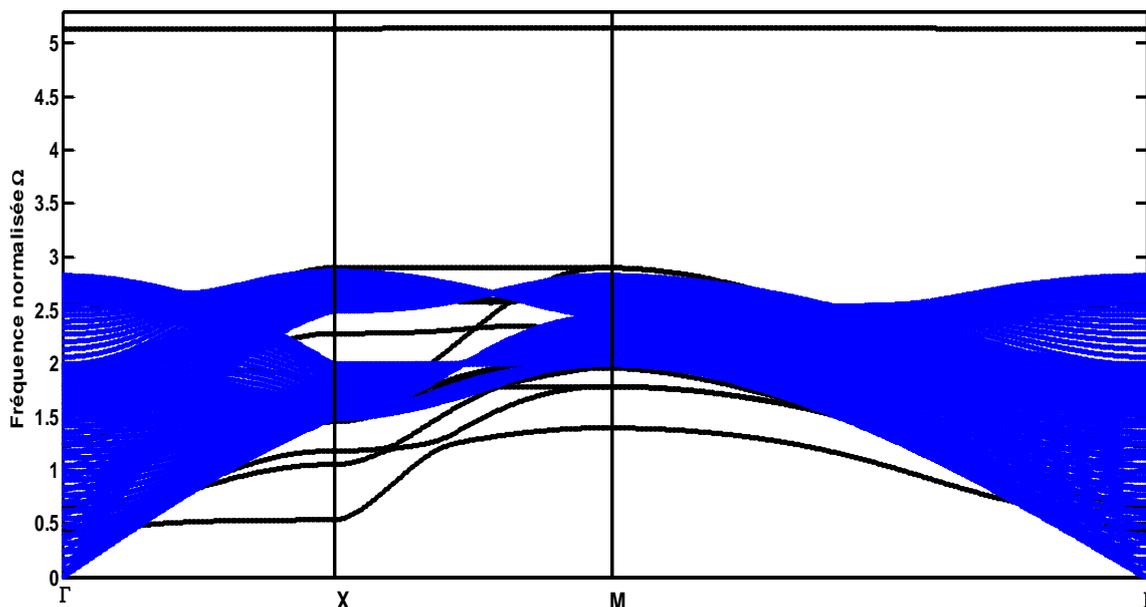


Figure 5.9: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Pd(001) adsorbée sur des sites linéaires avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

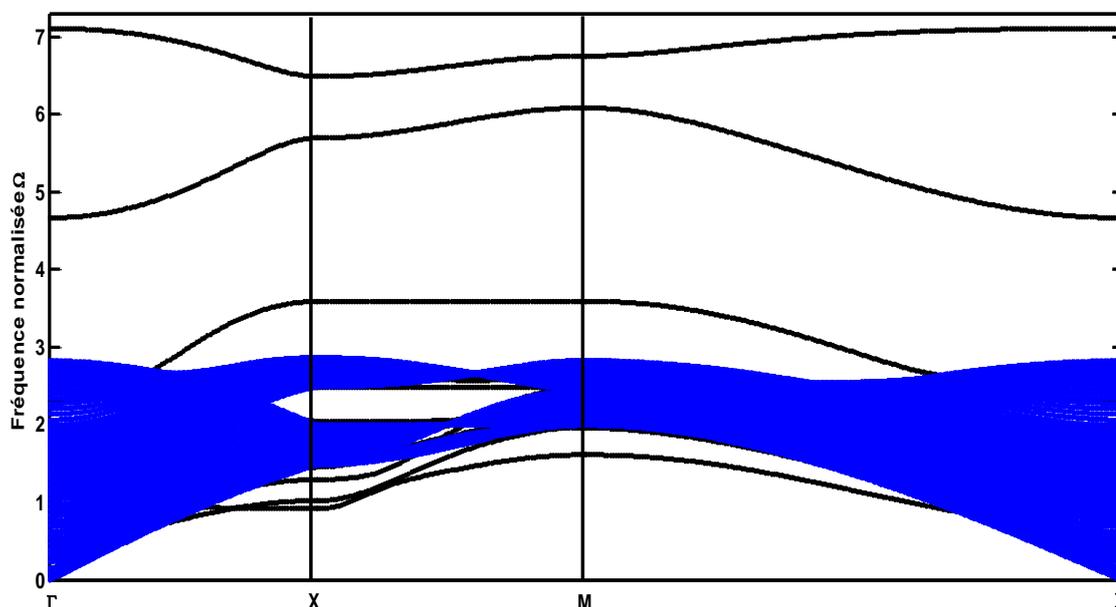


Figure 5.10: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Pd(100) adsorbée sur des sites pontés avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

L'effet spécifique des molécules CO adsorbées dans le spectre des phonons est l'abaissement des branches acoustiques vers les énergies plus basses. Ceci en partie est causé par l'augmentation de la constante de réseau en surface en présence de la molécule. De ce fait, les atomes de la surface trouvent leurs libertés de vibrer est réduite.

5.4.2.2. Le cas de CO/Cu(100) sur des sites linéaires et pontées

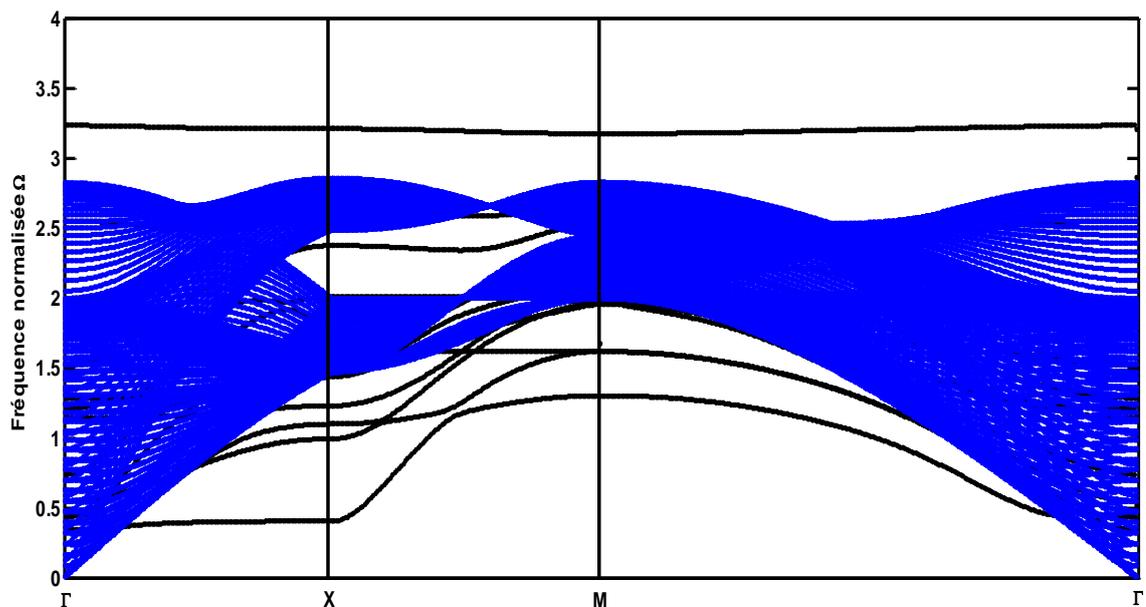


Figure 5.11: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Cu(001) adsorbée sur des sites linéaires avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

Les modes de phonons de surface correspondants à l'adsorption de CO sur des sites linéaires et pontées sur une surface (100) de Cuivre sont donnés sur les figures (5.11) et (5.12) ci-dessus respectivement. Les états de phonons de surface sont dénotés par des lignes noires continues. Ils constituent d'une manière générale une configuration plus importante de phonons de surface et de résonances le long des trois directions de hauts symétries $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$ par rapport à ceux observés pour la surface propre Cu(100) [48] ainsi que celle de palladium.

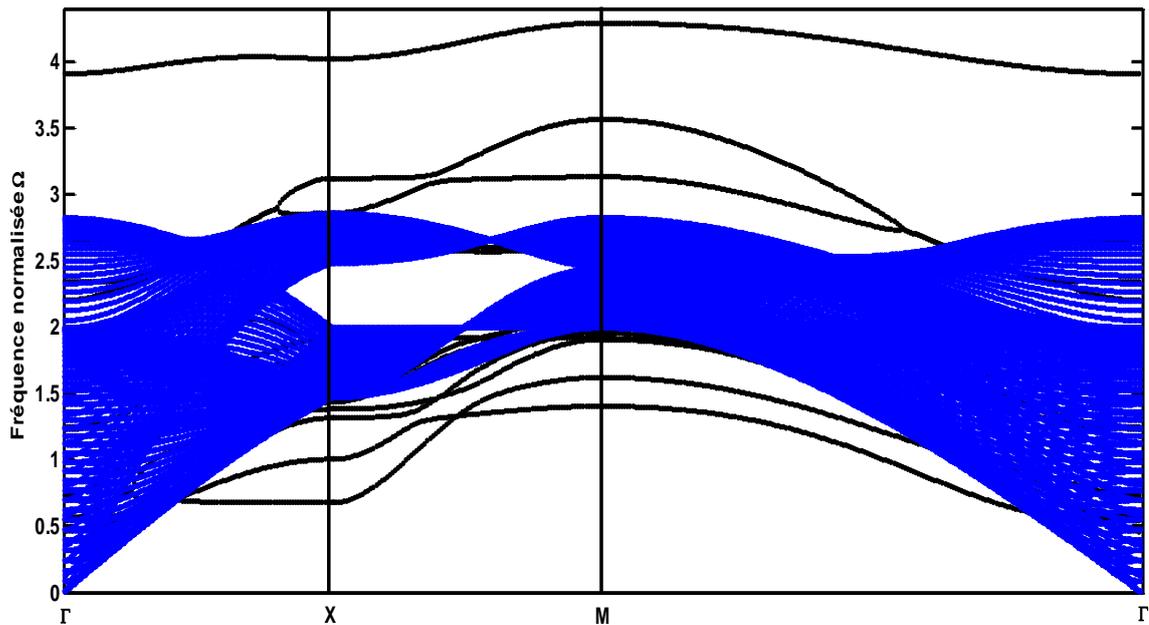


Figure 5.12: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Cu(100) adsorbée sur des sites pontés avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

En outre, nos résultats montrent quatre, six et quatre branches de phonons de surface de faibles énergie au dessous de la bande de volume dans les directions de haute symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$ respectivement, qui deviennent des résonances de surface pour des petits vecteurs d'onde $\mathbf{q}=(q_x, q_y)$. Nos résultats détaillent aussi une et cinq autres branches de phonons de surface à des énergies plus élevées dans les deux régions de gap en volume dans les directions de haut symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} . Nos résultats détaillent aussi trois branches de phonons de surface optiques à des énergies plus élevées au dessus de la bande de volume dans le cas d'adsorption sur des sites pontés.

5.4.2.3. Le cas de CO/Ni(100) sur des sites linéaires et pontées :

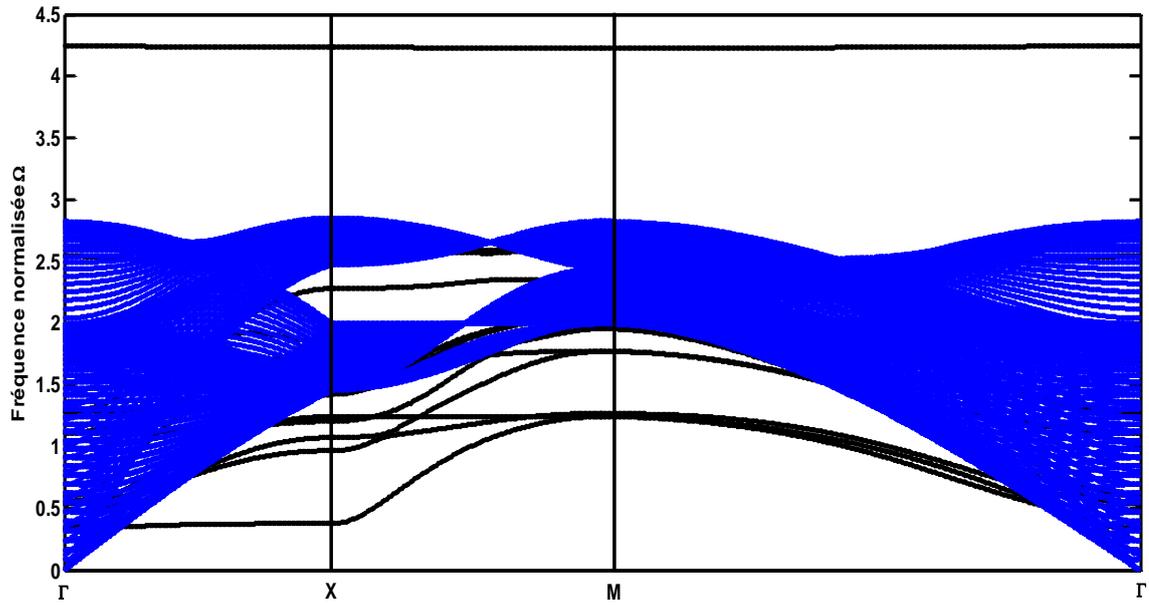


Figure 5.13: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Ni(001) adsorbée sur des sites linéaires avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

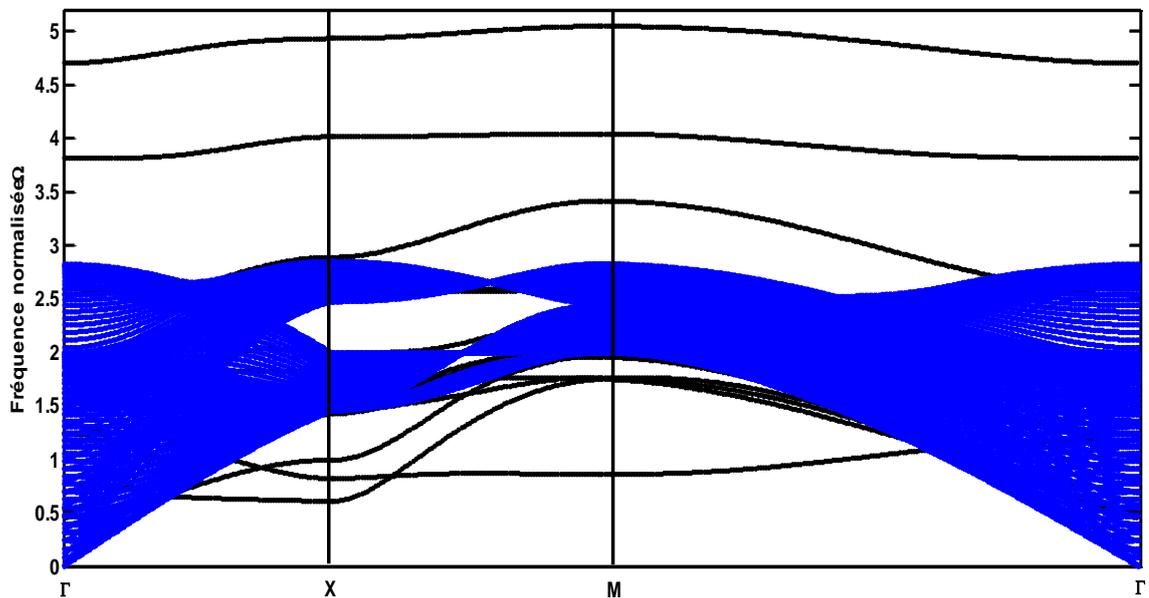


Figure 5.14: Courbes de dispersion des phonons de surface calculées pour CO/Ni(100) adsorbée sur des sites pontés avec les bandes de phonons en volume. Les états de phonons sont indiqués par les lignes noires continues.

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

Sur les figures (5.13) et (5.14) ci-dessus, nous présentons les résultats de nos calculs pour les phonons de surface et les résonnances pour le système CO/Ni(100) dans le cas des sites linéaires et pontés respectivement. Comme on peut le constater, ces modes constituent une configuration significativement importante qui s'étale à travers les bandes des phonons de volume projetée. On peut observer au dessous de la bande des phonons en volume, respectivement quatre, six et quatre branches de phonons de surface de faibles énergies le long des trois directions de haute symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$. Cependant, nos résultats détaillent quatre branches de phonons localisées à des énergies plus élevées dans les deux régions de gaps du volume, par rapport à cinq modes pour système CO/Cu(100).

Par ailleurs, en comparant les branches de dispersion des modes de surface, calculés pour les différents métaux considérés, nous trouvons que le nombre de branches de phonons de surface dans le cas du système CO/Cu(100) est plus grand que le nombre obtenu dans chacune des autres systèmes de surface, cela revient aux faibles constantes de forces du système CO/Cu(100) par rapport aux deux systèmes CO/Pd(100) et CO/Ni(100).

Nous avons récapitulé les résultats des trois types de défauts dans le tableau 5.5 suivant :

		Direction $\overline{\Gamma X}$		Direction \overline{XM}		Direction $\overline{M\Gamma}$		Gaps de volume
		Modes A	Modes O	Modes A	Modes O	Modes A	Modes O	
Cu	Site linéaire	4	1	6	1	4	1	5
	Site ponté	4	3	5	3	4	3	5
Ni	Site linéaire	4	1	6	1	4	1	3
	Site ponté	3	3	4	3	4	3	3
Pd	Site linéaire	3	1	4	2	3	2	4
	Site ponté	3	3	3	3	1	3	3

Tableau.5.5 : Nombre de modes localisés pour les trois types des métaux dans les trois directions $\overline{\Gamma X}$, \overline{MX} et $\overline{M\Gamma}$ pour les deux types de sites d'adsorption.

5.4.3. Spectres des densités d'états vibrationnelles

Les calculs individuel des densités d'états vibrationnelles local (LDOS) sont particulièrement importants et utiles, du fait qu'elles sont une signature caractéristiques locales pour les surfaces avec adsorbats que nous somme entrain d'étudiées. En effet elles permettent le calcul de toutes les quantités thermodynamique pour ces systèmes d'intérêt à partir de la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau. La quantité principale d'intérêt à cet égard est la contribution vibrationnelle à l'énergie libre, ce qui est donné par la définition standard $F = U - TS$, où U est l'énergie interne, S l'entropie du système, et T la température absolue.

Les densités d'états vibrationnelles local (LDOS) sont calculées numériquement par site atomique dans les deux couches atomiques externes, en utilisant le formalisme des fonctions de Green dans l'espace réel basé sur l'équation (2.18) que nous avons déjà présentée précédemment dans le deuxième chapitre. Les LDOS sont normalisées et données en unités arbitraires en fonction de la fréquence normalisée Ω dans la première zone de Brillouin.

Nous présentons les densités d'états vibrationnelles local pour les sites atomiques de Cu, Ni et de Pd dans les deux couches atomiques externes des surfaces de chaque matériau ainsi que les deux atomes C et O de la molécule. Notons que les LDOS pour des sites atomiques de ces matériaux se trouvant sur des couches atomiques plus profondes à l'intérieur du cristal peuvent être aussi calculés mais elles ne sont pas présentées ici dans nos résultats.

Les figures (5.15) à (5.20) qui viennent, présentent respectivement nos résultats des densités d'états vibrationnelles locales obtenus pour les deux systèmes d'adsorption sur les surface (100) de Cu, Ni et Pd. Sur chacune de ces figures nous avons présenté également en trait continu et en pointillés les spectres des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques équivalents A, B, C, D pour les sites linéaires et pontés respectivement dans un même échelle, pour faire une comparaison avec.

5.4.3.1. La surface Cu(100) :

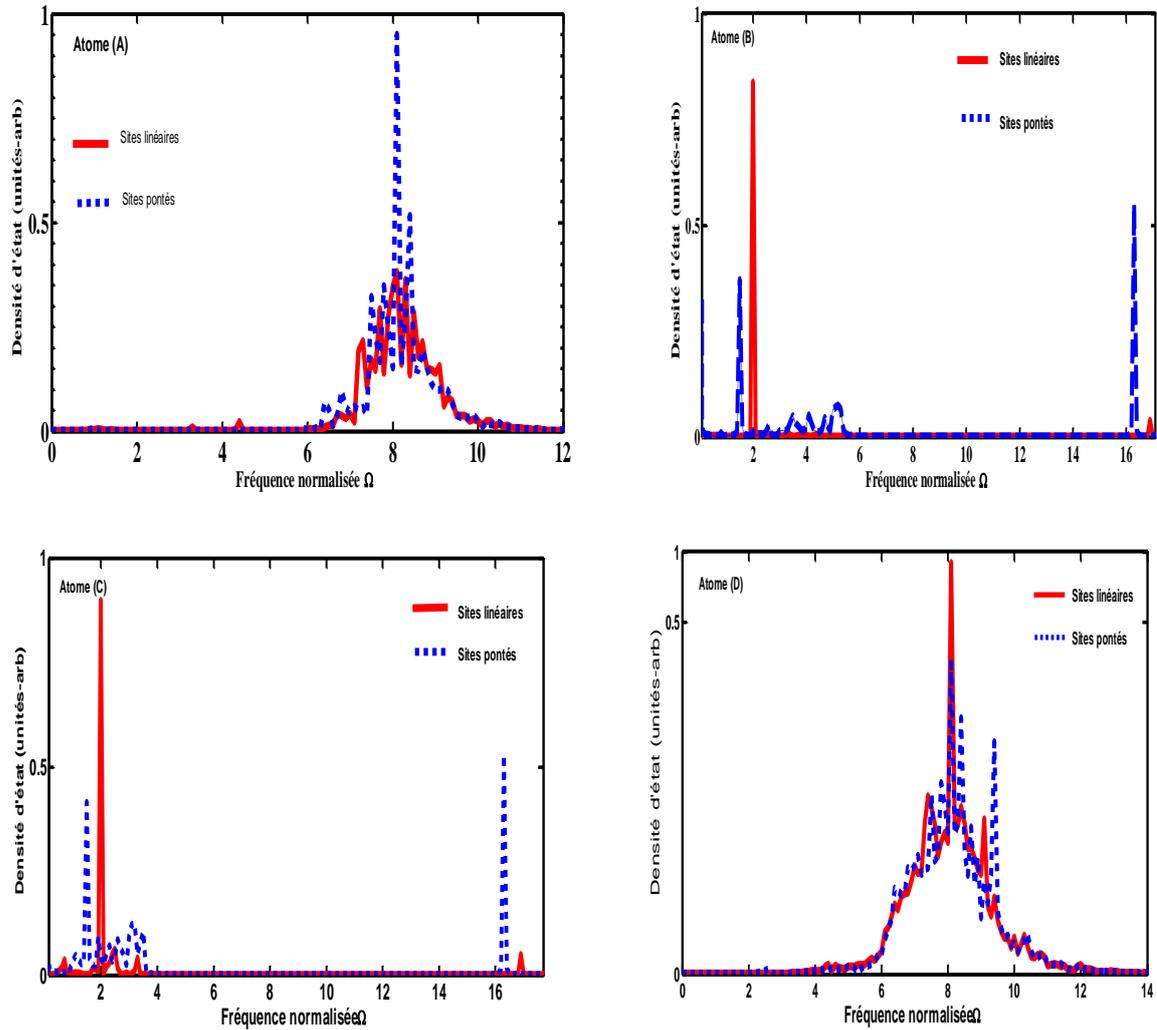


Figure 5.15: Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques dans les deux systèmes CO/Cu(100) adsorbée en sites linéaires (spectre continu) et sites pontés (spectre discontinu).

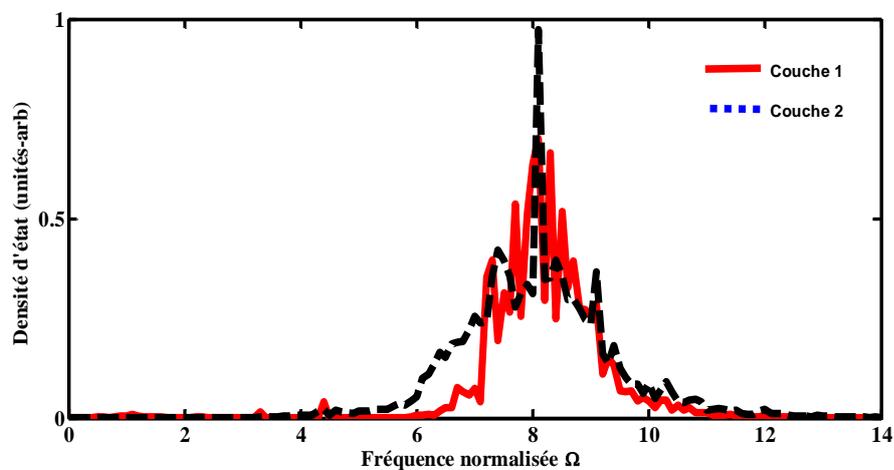


Figure 5.16: Densité d'états vibrationnelle des sites atomiques de Cu dans la couche 1 (spectre continu) et couche 2 (spectre discontinu) des sites linéaires.

5.4.3.2. La surface Ni(100) :

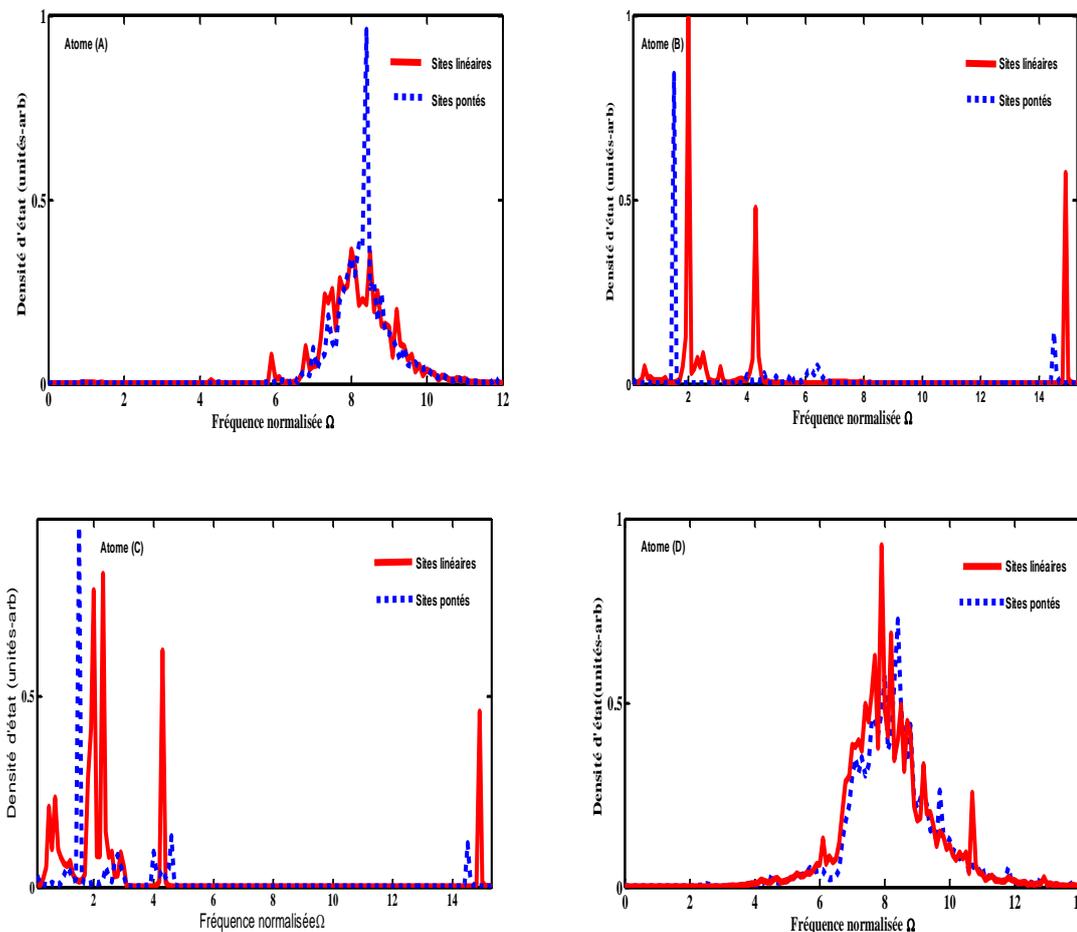


Figure 5.17: Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques dans les deux systèmes CO/Ni(100) adsorbée en sites linéaires (spectre continu) et sites pontés (spectre discontinu).

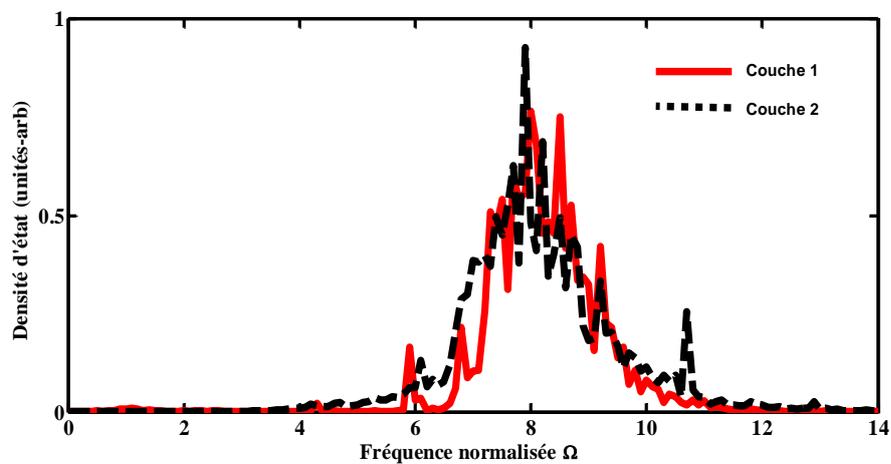


Figure 5.18: Densité d'états vibrationnelle des sites atomiques de Ni dans la couche 1 (spectre continu) et couche 2 (spectre discontinu) des sites linéaires.

5.4.3.3. La surface Pd(100) :

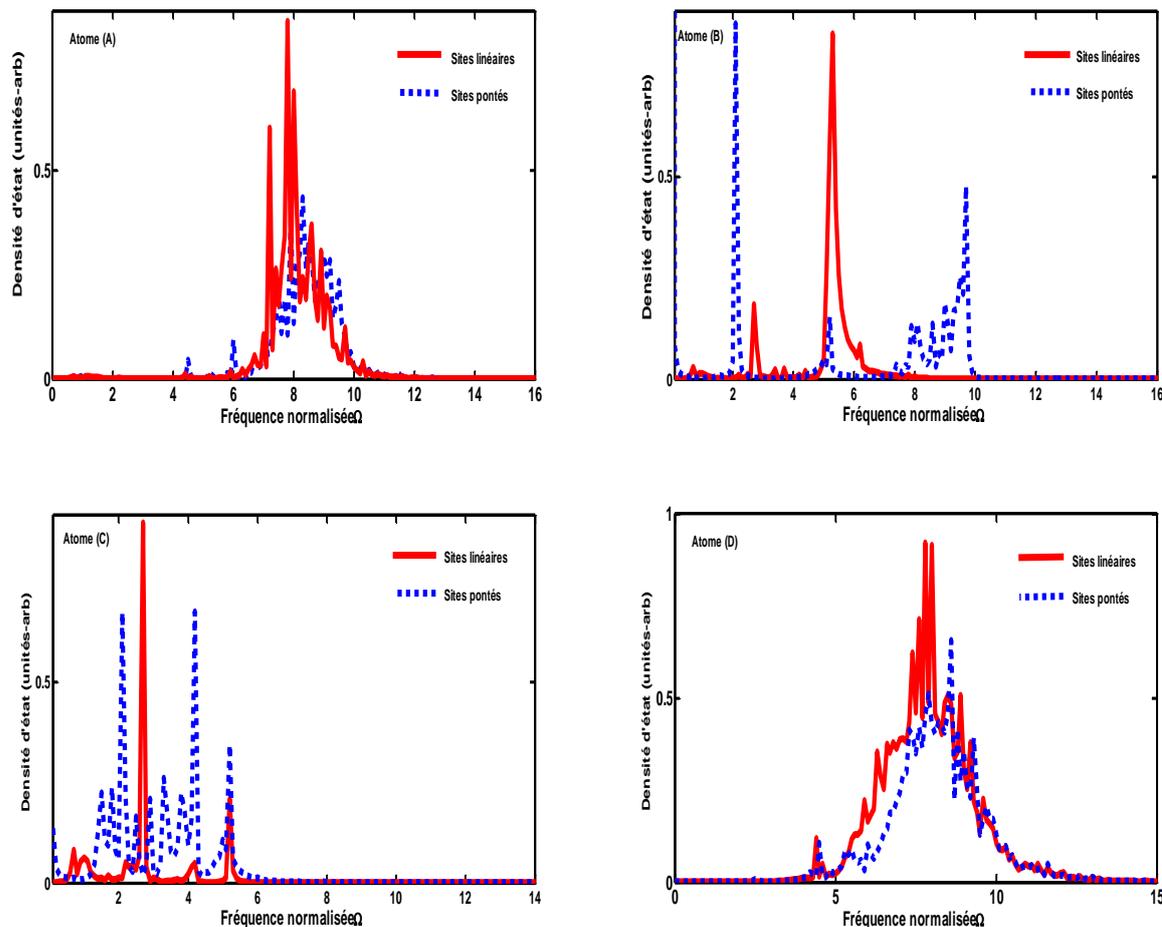


Figure 5.19: Densité d'états vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques dans les deux systèmes CO/Pd(100) adsorbée en sites linéaires (spectre continu) et sites pontés (spectre discontinu).

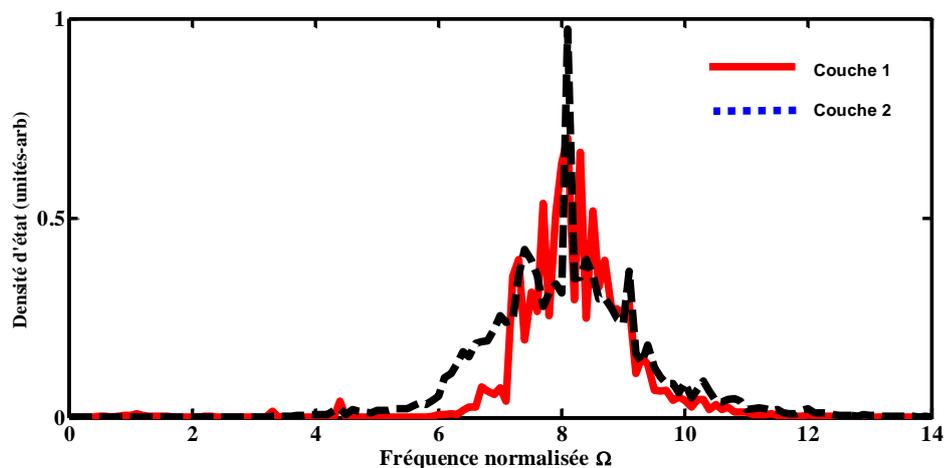


Figure 5.20: Densité d'états vibrationnelle des sites atomiques de Pd dans la couche 1 (spectre continu) et couche 2 (spectre discontinu) des sites linéaires.

Les modes vibrationnels liés aux déplacements des atomes sont présents partout, des basses fréquences au gap d'énergie élevée, ils sont représentés par le nombre important de pics apparaissant dans le spectre des densités d'états de ces sites atomiques qui lui donnent le rythme d'une rugosité. La différence dans les longs allures des pics est liée à un comportement atomique d'un site à l'autre. Cette situation confirme l'importance, de la position de la chaîne absorbée sur les états localisés et ses spectres DOS vibratoire associée. Leur nombre et leur fonction varient sensiblement avec la position de la chaîne atomique adsorbé, les paramètres du modèle du système et les énergies incidentes ainsi que le matériau utilisé.

On peut noter des différences importantes entre l'allure des spectres des densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques lors d'adsorption sur des sites linéaires (en continu), en comparaison à la densité d'états vibrationnelles locales (en pointillés) pour les même sites dans le système d'adsorption sur des sites pontés.

De plus, on observe différents changements dans les densités d'états vibrationnelles locales des sites atomiques dans la première couche des surfaces, comparé aux LDOS des sites atomiques de la deuxième couche qui sont importants aux basses fréquences, et commencent à disparaître lorsqu'on se déplace vers les hautes fréquences.

Le transfert de charge électronique entre les atomes de métal et les atomes de CO pour les trois systèmes de surfaces considérés modifié profondément leurs énergies potentielles et en conséquence les propriétés élastiques respectivement dans leurs surfaces extérieures.

5.5 Conclusion

Ce travail reporte une investigation des propriétés vibrationnelles de la structure des surfaces (100) des métaux Cu, Ni et Pd sur lesquelles se sont adsorbées des molécules de CO. Nous avons présenté les résultats numériques de l'étude de leurs propriétés structurales et vibrationnelles de différents sites atomiques en surfaces pour les deux systèmes d'adsorption (sur sites linéaires et sites pontés). La méthode de raccordement employée ici pour les calculs analytiques et numériques de ces propriétés vibrationnelles en surface, s'avère être un outil théorique de base et efficace. Cependant, l'aspect le plus remarquable dans nos résultats est l'apparition de nouvelles branches de phonons pour

Chapitre 5 : Propriétés vibrationnelles des surfaces métalliques ordonnées Cu(100), Ni(100) et Pd(100) avec des molécules adsorbées

les différents systèmes étudiés en comparaison à la surface propre de ces mêmes métaux, et le déplacement des modes de surface propre vers les basses énergies. En effet, le système d'adsorption sur des sites pontés exhibe des branches de phonons optiques au dessus de la bande de volume qui n'existent pas dans le cas d'une surface propre. Quant aux résultats des densités d'états, ils montrent une diminution remarquable dans le spectre des densités d'états vibrationnelles des sites atomiques dans la surface en présence des molécules CO, en comparaison à celle du site atomique en première couche dans la surface propre. Ces différences sont dues essentiellement à la présence d'atomes de CO sur la surface, ce qui correspond à un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques de la surface aux sites atomiques de métal.

Références

- [1] D.P. Woodruff editor, *The Chemical Physics of Solid Surfaces Vol. 10 - Surface Alloys and Alloy Surfaces*, Elsevier (2002).
- [2] E. Bussmann, J. Sun, K. Pohland G. L. Kellogg, *J. Phys.: Conds. Matt.* **21**, 314016 (2009).
- [3] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (Wiley, New York, 1994).
- [4] H.-J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36** (1997) 452
- [5] G.A. Somorjai and G. Rupprechter, *J. Chem. Educ.* **75** (1998) 161.
- [6] G. Rupprechter, T. Dellwig, H. Unterhalt and H. J. Freund, *Topics in Catalysis.* **15**, 19(2001).
- [7] E. Demirci, C. Carbogno, A. Gross, A. Winkler *Physical Review B*, **80**, S. 085421-1 - 085421-13 (2009)
- [8] P. Gallezot, A. Bienenstock, M. Boudart, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 263 (1978); P. Gallezot, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **20**, (1979) pp 121- 154; P. Gallezot, "X-ray techniques in catalysis" Springer, Berlin, 1984, Vol. 5, pp. 221-273.
- [9] W. Nazarewicz, M. Balkanski, J.F. Morhange, C. sebenne *Solid State Communications* **9**, 1719 (1971).
- [10] S. D. Borisova, S. V. Eremeev, G. G. Rusina, V. S. Stepanyuk, P. Bruno and E. V. Chulkov, *Phy. Rev. B.* **78**, 075428 (2008).
- [11] Y. Ikuta, A. Manabe, A. Mitsuishi, H. Komiya, *S. 1 Buki Optics Communications* **5**, 4 - 285 (1972).
- [12] S.P. Gaur, J.F. Vetelino, S.S. Mitra *J. Phys. Solids* **32**, pp. 2737 (1971)
- [13] W. Hayes, H.F. Macdonald, C.T. Sennet *J. Phys. C. (Solid State Phys.)* **2**, 2402 (1969).
- [14] C.T. Sennet, D.R. Bosomworth, W. Hayes, A. R. Spray *J. Phys. C. (G.B.) (Solid State Physics) Série 2.* **2**, 1137 (1969).
- [15] D.N. Talwar, Bal.K. Agrawal *Phys. Rev. B.* **9**, **10**, 4362 (1974).
- [16] E.F. Gross, V.I. Safarov, V.E. Sedov, V.A. Marushchak *Soviet Phys. Solid State U* **277** (1969).
- [17] E.F. Gross, V.I. Safarov *Soviet Phys. Semi-cond.* **1** 241 (1967).
- [18] R. Brout, W.M. Visscher *Phys. Rev. Lett.* **9**, 54 (1962), *Soviet Phys. JETP* **25**, 182 (1952)3 - S. Takenos *Prog. Theor. Phys.* **29**, 191 (1963)
- [19] V.I. Safarov, V.E. Sedov, G. Yugovat *Soviet Phys. Semicond.* **4**, 119 (1970).
- [20] A. grimm, A.A. Maradudin, I.P. Ipatova, *J. Phys. Chem. Solids.* **33**, 775 (1972).
- [21] B. Me Caroll et G. Erlich *J. Chem. Phys.*, **38**, **2**, 523-432 (1963)
- [22] S. Glasstone, K. Laidley *The theory of rate processes*, Me Graw Hill, N. Y. (1941)
- [23] H. Eyring, D. Henderson, B. Stover et E. Eyring, *Statistical mechanics and dynamics*, Wiley, N.Y. (1964)
- [24] D.O. Hayward et B.M.W. Trapnell, *Chemisorption, 2èineed.*, Butterworths, London (1964)
- [25] J.A. Dillon *Trans. 8 th Vac. Symp., AVS*, 113-118, Pergamon, London (1962)
- [26] P. A. Redhead *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 641-656 (1961)
- [27] Hammer B, Morikawa Y and Norskov J K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2141
- [28] L. Becker, S. Aminpirooz, B. Hillert, M. Pedio, J. Haase, D. L. Adams, *Phys. Rev.B* **47** (1993) 9710.

- [29] K.-M. Schindler, Ph. Hofmann, K.-U. Weiss, R. Dippel, V. Fritzsche, A. M. Bradshaw, D. P. Woodruff, M. E. Davila, M. C. Asensio, J. C. Conesa, A. R. González-Elipe, *J. Electr. Spectros. Rel. Phenom.* 64/65 (1993) 75.
- [30] L. D. Mapledoram, M. P. Bessent, A. D. Wander, D. A. King, *Chem. Phys. Lett.* 228 (1994) 527.
- [31] T. Giesel, O. Schaff, C. J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, W. Berndt, A. M. Bradshaw, C. Baddeley, A. F. Lee, R. M. Lambert, D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* 406 (1998) 90.
- [32] D. F. Ogletree, M. A. Van Hove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 173 (1986) 351.
- [33] I. Zasada, M. A. Van Hove, *Surf. Rev. Lett.* 7 (2000) 15.
- [34] F. Bondini, G. Comelli, F. Esch, A. Locatelli, A. Baraldi, S. Lizzit, G. Paolucci, R. Rosei, *Surf. Sci.* 459 (2000) L467.
- [35] J. T. Hoelt, M. Polcik, D. Sayago, M. Kittel, R. Terborg, R.L. Toomes, J. Robinson, D. P. Woodruff, M. Pascal, G. Nisbet, C. L. A. Lamont, *Surf. Sci.* 540 (2003) 441.
- [36] Krause, S.; Mariani, C.; Prince, K. C.; Horn, K. *Surf. Sci.* 1984, 138, 305.
- [37] Kiskinova, M.; Szabó, A., Yates, J. T. *Surf. Sci.* 1988, 205, 215.
- [38] Steven P. Lewis and Andrew M. Rappe, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 408* (1996) 391.
- [39] M. Passler, A. Ignatiev, F. Jona, D.W. Jepsen and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Letters* 43 (1979) 360.
- [40] J. N. Allison and W.A. Goddard III, *Surf. Sci.* 115 (1982) 553-568.
- [41] Meng-Sheng Liao and Qian-Er Zhang: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1998, Vol. 94. January 1975.
- [42] M. Gajdos, A. Eichler, and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 1141 (2004).
- [43] Imre Bakó, Robert Schennach, Gábor Pálinkás, *J. of Phys: Conference Series* 100 (2008) 052067.
- [44] S. Andersson, *Solid State Commun.*, 21 (1977) 75.
- [45] Marek Gajdoš, Andreas Eichler, and Jürgen Hafner *J. Chem. Phys.* 119, 4522 (2008).
- [46] M. L. Winterrose, L. Mauger, I. Halevy, A. F. Yue, M. S. Lucas, H. Tan, Y. Xiao, P. Chow, W. Sturhahn, T. S. Toellner, E. E. Alp, and B. Fultz, *Phys Rev B* 83.134304 (2011).
- [47] W. Zhong, Y. S. Li, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* 44, 23, (1991) 13053.
- [48] J. S. Nelson, E. C. Sowa and M. S. Daw, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1977 (1988).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'intérêt scientifique porté ces dernières années à la connaissance des propriétés des surfaces en présence d'adsorbats, nous a motivé à développer une approche théorique et des simulations numériques permettant le traitement des phénomènes de localisation d'ondes vibrationnelles dans des structures *de surface métalliques ordonnées (100)* de type cubique à faces centrées sur lesquelles se sont adsorbées des molécules diatomiques avec différents modes d'adsorption. Cette approche est basée essentiellement sur la méthode dite « *théorie de raccordement* », adaptée par *Feuchtwang* en 1967, lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions, et elle a été reprise et développée en 1987 par *Szeftel* et *Khater* puis appliquée aux systèmes de surfaces *Ni (100)* et *Ni (100) + c(2x2)*. Par ailleurs, cette technique combinée aux fonctions de Green permet aussi de calculer les densités spectrales, densités d'états, les coefficients de transmission et de réflexion ainsi que la conductance phononique.

Nos résultats numériques pour l'adsorption de molécules diatomiques, sur une surface de type cubique simple ainsi que sur une surface cubique à faces centrées, ont mis en évidence le rôle de défaut à générer des phonons localisés. Noter que, le nombre de branches apparaissant dans les courbes de dispersion, ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales dépend fortement de l'ordre structural des atomes dans ces surfaces, du mode d'adsorption de la molécule (sites linéaires, sites pontés ou sites ternaires) sur la surface, ainsi que des propriétés élastiques de l'adsorbat et du substrat.

On note que la présence de la chaîne de molécules diatomiques sur une surface métallique affecte considérablement ses différentes propriétés mécaniques. Sa conductance est aussi affectée ainsi que le transport d'énergie par le guide d'onde qui est perturbé. L'interaction des phonons localisés avec des modes propageants en volume crée des résonances inexistantes dans le guide d'onde parfait. L'amplitude de ces résonances varie en fonction des fréquences excitatrices et des constantes de forces des liaisons interatomiques de surface considérée.

Les états localisés générés par la présence de l'adsorbat dépendent fortement des constantes de forces particulièrement près du défaut. La variation de r engendre

Conclusion générale

l'élargissement ou le rétrécissement des bandes de volumes à la limite de la zone de Brillouin. Ceci provoque un espacement des branches de phonons localisés et l'apparition de nouvelles branches ; par contre, pour le durcissant ou l'adoucissement ($\lambda < 1$ ou > 1), nous constatons le déplacement des branches de phonons localisés des basses fréquences vers les hautes fréquences ou le contraire. Le défaut joue le double rôle de diffuseur d'ondes et de générateur de phonons localisés dans le système. Leurs interactions avec les modes de volumes font apparaître des fluctuations sur la conductance phononique du système.

Le développement de cette théorie dans l'approximation harmonique, nous a permis aussi de déterminer les modes vibrationnels localisés au voisinage d'une surface métallique (100) de Cuivre, Nickel et de Palladium sur lesquelles se sont adsorbées des molécules de CO, ainsi que les densités d'états vibrationnelles locales associées aux différents modes localisés, pour des sites linéaires et des sites pontés et cela suivant les trois directions de haute symétrie $\overline{\Gamma X}$, \overline{XM} , et $\overline{M\Gamma}$ de la zone de Brillouin 2D. L'aspect le plus remarquable dans nos résultats pour ces systèmes de surface est l'apparition de nouvelles branches de phonons acoustiques et optiques en comparaison avec celles du système de surface propre des trois métaux. Les résultats montrent aussi le déplacement des modes de la surface propre vers les basses énergies en présence des molécules de CO.

Quant aux résultats des densités d'états locales de phonons, ils montrent une diminution remarquable dans les spectres des sites atomique en surface. Ces différences sont dues essentiellement à la présence de CO en surface, qui se traduit par un transfert net d'activité vibrationnelle à partir des sites atomiques de CO aux sites atomiques de la surface.

Comme perspective pour notre travail, il serait intéressant de reprendre les calculs que nous avons effectués, et prendre en considération certains paramètres que nous avons négligés, comme les effets de relaxation et de reconstruction ainsi que les constantes d'interactions que nous avons limitées aux plus proches voisins ainsi que le couplage entre les molécules CO-CO. D'autre part, nous comptons de faire une étude plus approfondie en introduisant les effets liés au couplage spin et surtout l'influence de la température et le taux de couverture de la surface en CO.

Conclusion générale

Enfin nous comptons aussi de calculer d'autres grandeurs physiques intéressantes, telles que: la chaleur spécifiques et de les généralisés aux d'autres molécules diatomiques telles que N_2 , O_2 ... etc.

Résumé

Le but de ce travail est de relever l'influence d'un défaut nanostructurel sur les propriétés dynamique et mécanique d'un composé de faibles dimensions. Le système modèle est constitué d'une chaîne diatomique adsorbée sur surface métallique de structure cubique simple et cubique à faces centrées pour différentes position atomique (Top, Bridge et Hollow). Notre étude est menée dans le cadre de l'approximation harmonique et des forces centrales en utilisant la méthode de raccordement développée par A. Khater et ses collaborateurs.

Les états localisés de phonons, les coefficients de transmission et de réflexion, la conductance totale et les densités d'états (DOS) phononique ont été déterminées pour différentes positions atomiques (Top, Bridge et Hollow) en fonction des grandeurs physiques caractérisant le milieu tels que la masse des atomes et les constantes de force.

Nos résultats numériques montrent que l'adsorption de molécules sur une surface métallique influe sur l'énergie de dispersion des phonons dans les films, ce qui donne des branches de phonons localisés dont le nombre et la nature dépendent fortement des paramètres des zones perturbées. Les interactions entre les états localisés de phonons et les états de diffusion font apparaître dans les spectres dynamiques calculés plusieurs oscillations et des résonances de type Fano.

Notre modélisation a été appliquée sur un cas pratique d'adsorption des molécules de CO sur une surface (100) de Cuivre, de Nickel et de Palladium. Nos résultats numériques ont mis en évidence l'apparition de nouvelles branches de phonons de surface. Le nombre et la nature de ces branches, ainsi que les spectres des densités d'états vibrationnelles locales, dépendent fortement de la position des molécules adsorbées, du substrat utilisé ainsi que de leurs propriétés élastiques.

Mots Clés : Nanostructures, Adsorption, Diffusion d'ondes, Conductance phononique, DOS.

Abstract

The aim of this work is to identify the influence of a default nanostructure on dynamic mechanical properties of a compound of small dimensions. The model system consists of a diatomic chain adsorbed on metal surfaces simply and cubic face centered cubic structure for atomic different position (Top, Bridge and Hollow). Our study is conducted as part of the harmonic approximation and central forces using the raccordement method developed by A. Khater and its employees.

The localized states of phonons, the coefficients of transmission and reflection, the total conductance and density of states (DOS) phonon were determined for different atomic position (Top, Bridge Hollow) according to the physical quantities characterizing the environment, such that the mass of the atoms and force constants.

Our numerical results show that the adsorption of molecules on a metal surface affect the energy of phonon dispersion in the films, giving a new branches of localized phonons whose number and nature are highly dependent on parameters of disturbed areas. Interactions between localized states and phonon scattering states show in the dynamic spectra calculated several oscillations and type Fano resonances.

Our modeling has been applied to a practical adsorption for molecules of CO on a surface (100) of Copper, Nickel and Palladium. Numerical results showed the emergence of new branches of surface phonons. The number and nature of these branches, as well as the spectra of the local densities of vibrational states strongly depend on the position of the adsorbed molecules, substrate used and their elastic properties.

Keywords: Nanostructures, Adsorption, Diffusion wave, phonon conductance, DOS.

الهدف من هذا العمل هو تحديد تأثير على نانومركب الافتراضية على الخواص الميكانيكية الحيوية للمركب من الحجم الصغير. يتكون نظام نموذجي من سلسلة ثنائية الذرة كثف على السطوح المعدنية ببساطة والوجه مكعب تركزت بنية مكعب لموقف محترم الذري (الأعلى، وجسر والجوف). ويجري دراستنا كجزء من تقريب التوافقي والقوات المركزية باستخدام طريقة الاتصال التي وضعتها أ. كاتر ومعاونيه.

الدول المترجمة من الفونونات، معاملات نقل والتفكير، وتصرف الكلي وكثافة الحالات تم تحديد (DOS) الطاقة الصوتية لموقف محترم الذري (الأعلى، جسر الجوف) وفقا للكميات الفيزيائية التي تميز البيئة، مثل أن كتلة الذرات والثابت القوة. تظهر لنا النتائج العددية أن امتصاص جزيئات على سطح معدني تؤثر على الطاقة من الطاقة الصوتية التشتت في الأفلام، وإعطاء فروع الفونونات المترجمة عددهم وطبيعة تعتمد اعتمادا كبيرا على المعلمات من المناطق المضطربة. التفاعلات بين الدول المترجمة والطاقة الصوتية نثر الدول تظهر في أطراف ديناميكية احتساب عدة تقلبات ونوع الرنين فانو. وقد طبقت لدينا نماذج لامتناس العملي لجزيئات ثاني أكسيد الكربون على سطح (100) من النحاس، سبك النيكل تتسبب في والبلايوم. وأظهرت النتائج العددية ظهور فروع جديدة للالفونونات السطح. عدد وطبيعة هذه الفروع، فضلا عن أطراف كثافة المحلية للدول الذبذبات تعتمد بشدة على موقف جزيئات كثف، الركيزة المستخدمة وخصائصها المرنة.

كلمات البحث: النانوية، الامتزاز، موجة الانتشار، تصرف الطاقة الصوتية، DOS.