

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

IMAGERIE DE SYNTHÈSE EN MICROSCOPIE TUNNEL (STM) INTRUSIVE

NICOLAS BOULANGER-LEWANDOWSKI  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
AOÛT 2009

© Nicolas Boulanger-Lewandowski, 2009.



Library and Archives  
Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*  
ISBN: 978-0-494-57241-2  
*Our file Notre référence*  
ISBN: 978-0-494-57241-2

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

IMAGERIE DE SYNTHÈSE EN MICROSCOPIE TUNNEL (STM) INTRUSIVE

présenté par: BOULANGER-LEWANDOWSKI Nicolas

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. MARLEAU Guy, Ph.D., président

M. ROCHFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. MÉNARD David, Ph.D., membre

## RÉSUMÉ

La microscopie à effet tunnel (STM) demeure une technique incontournable en nanoscience. Celle-ci permet non seulement d'observer des objets nanoscopiques à l'échelle atomique, mais aussi de les déplacer et de provoquer des réactions entre différentes espèces. Bien qu'on puisse aujourd'hui obtenir des images à haute résolution en un temps raisonnable, des outils de modélisation sont encore nécessaires pour établir le lien entre l'image et les propriétés électroniques et structurales du système. L'objectif de ce projet de recherche est de développer un module d'imagerie STM de synthèse permettant d'apporter des modifications chimiques à l'objet en étude et d'en observer les effets sur l'image STM. Les modifications (intrusions) considérées sont perturbatives, donc le système modifié demeure relativement près du système de référence dont l'image est connue. Dans l'approche que nous avons retenue, le courant tunnel est évalué par une technique d'Hamiltonien de transfert en tenant compte de différentes géométries de la pointe. La structure électronique est évaluée par la méthode semi-empirique de Hückel étendue avec des paramètres ajustés à des calculs exploitant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Selon la taille du système, nous avons proposé une représentation en matrices denses ou creuses, qui sont diagonalisées partiellement par les bibliothèques LAPACK ou ARPACK dans une fenêtre d'énergie correspondant aux conditions expérimentales. La dernière étape consistait à déterminer les quantités mises à jour lors de l'intrusion chimique, et de ne recalculer que celles-ci. Tout d'abord, les pilotes maîtres de LAPACK ont été modifiés pour traiter une diagonalisation partielle, obtenant ainsi des gains de performance de 20 à 90% sur cette étape limitante. L'algorithme de Lanczos permet quant à lui de traiter des systèmes de taille jusqu'à 4 fois plus élevée et d'accélérer la diagonalisation des matrices creuses de dimension  $N \geq 1000$ . Si on compare l'approche perturbative de Bardeen développée dans ce travail pour une pointe générale au formalisme rigoureux de Landauer-Büttiker pour un échantillon

de tétracyanoéthylène (TCNE) sur le Cu(100), on note une diminution du temps de calcul d'un facteur 18000 (de 80 h à 16 s), alors que la forme et la position des principaux contrastes de l'image sont les mêmes. Lors d'une modification chimique étudiée par exemple sur le benzène, seuls quelques éléments de la matrice Hamiltonienne doivent être mis à jour, ce qui se traduit par la diminution d'un ordre de grandeur de la complexité algorithmique. On obtient le même résultat lors de l'évaluation de la densité d'états électronique locale. La diagonalisation devient donc l'étape limitante lors de l'intrusion. Les améliorations apportées au microscope permettent maintenant d'aborder sur un ordinateur personnel des systèmes de grande taille de façon intrusive. L'étape suivante sera d'approfondir l'intrusion physique, c'est-à-dire d'introduire des modifications structurales dans les systèmes à l'étude, et de considérer plus rigoureusement les électrodes semi-infinies dans un formalisme de transmission.

## ABSTRACT

Scanning tunneling microscopy (STM) remains an essential technique in nanoscience. It has the potential to view nanoscopic objects at the atomic level, as well as to move and provoke reactions among different species. Although we can now obtain images with high resolution within a reasonable time, modeling tools are still needed to establish the link between the STM image and the electronic and structural properties of the system. The aim of this research project is to develop an STM imaging module to consider chemical modifications of the object under study and to observe the resulting effects on the STM image. We consider only perturbative modifications (intrusions) so that the modified system remains relatively close to the reference system for which the STM image is known. In the approach we have chosen, the tunneling current is evaluated by a transfer Hamiltonian technique that takes into account different tip geometries. The electronic structure is obtained by the extended Hückel semi-empirical method with parameters accurately fitted to density functional theory (DFT) calculations. Depending on the system size, we proposed a dense or sparse matrices memory storage, which are partially diagonalized by the ARPACK and LAPACK libraries in an energy window corresponding to the experimental conditions. The last step was to determine the updated quantities after a chemical intrusion, and to compute only them. First, the LAPACK master drivers have been modified to perform a partial diagonalization, achieving performance gains of 20 to 90% for this limiting step. The Lanczos algorithm allows the treatment of system sizes up to 4 times higher and speeds up the diagonalization of sparse matrices of dimension  $N \geq 1000$ . By comparing the Bardeen perturbative approach developed in this work for a general tip with the rigorous Landauer-Büttiker formalism for a tetracyanoethylene (TCNE) on Cu(100) sample, there is a reduction in computing time by a 18000 factor (from 80 h to 16 s), while the shape and position of the main image contrasts are the

same. In a study of a chemical modification on benzene, only a few elements of the Hamiltonian matrix must be updated, resulting in the decrease of the algorithmic complexity by an order of magnitude. We obtain the same result when computing the local electronic density of states. Diagonalizing thus becomes the limiting step after the intrusion. Improvements made on the microscope now allow an intrusive approach to STM synthesis of large molecular systems on a personal computer. The next step will be to consider physical intrusion, namely to introduce structural changes in the systems under study, as well as to adapt this procedure to a more rigorous treatment of semi-infinite contacts in a transmission formalism.

## TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ . . . . .	iv
ABSTRACT . . . . .	vi
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	viii
LISTE DES FIGURES . . . . .	x
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES . . . . .	xiii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Microscopie à effet tunnel . . . . .	1
1.2 Contexte d'utilisation . . . . .	3
1.3 Intérêt de la modélisation STM . . . . .	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	7
2.1 Premières images STM modélisées . . . . .	7
2.2 Évolution des approches numériques . . . . .	8
2.3 Importance de la composition chimique . . . . .	13
2.4 Objectifs . . . . .	19
CHAPITRE 3 THÉORIE . . . . .	21
3.1 Vue d'ensemble . . . . .	21
3.2 Méthode des liaisons fortes . . . . .	23
3.2.1 Méthode de Hückel étendu . . . . .	23
3.2.2 Fonctions de base . . . . .	24
3.2.3 Formation des matrices . . . . .	26



3.2.4	Élargissement des pics . . . . .	27
3.3	Diagonalisation . . . . .	28
3.3.1	Méthode directe . . . . .	29
3.3.2	Méthode itérative . . . . .	31
3.4	Courant tunnel . . . . .	34
3.4.1	Méthode de Bardeen . . . . .	35
3.4.2	Facteurs de Fermi . . . . .	39
3.4.3	Calcul de $M_{st}$ . . . . .	42
3.4.4	Approximation de Tersoff-Hamann . . . . .	47
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION . . . . .		50
4.1	Mise à jour d'une image . . . . .	50
4.2	Validation . . . . .	53
4.2.1	Qualité de l'image . . . . .	53
4.2.2	Performances . . . . .	57
4.2.3	Mode intrusif . . . . .	60
4.2.4	Taille du système . . . . .	62
CHAPITRE 5 CONCLUSION . . . . .		65
RÉFÉRENCES . . . . .		68

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma du montage expérimental d'un STM . . . . .	2
Figure 1.2	Corail quantique circulaire constitué de 48 adatoms de fer positionnés avec la pointe d'un STM . . . . .	4
Figure 2.1	Première image STM modélisée. LDOS calculée des surfaces $(2 \times 1)$ $(3 \times 1)$ de Au(110) . . . . .	8
Figure 2.2	Images STM topographiques d'une molécule de benzène adsorbée sur le Pt(111) . . . . .	10
Figure 2.3	Images et spectres STM d'une surface reconstruite $(7 \times 7)$ de Si(111) par la méthode de Bardeen . . . . .	12
Figure 2.4	Profils STM topographiques $z(x)$ de différents adatoms sur le Pt . . . . .	14
Figure 2.5	Images STM topographiques d'une molécule de CO adsorbée sur le Pt(111) . . . . .	15
Figure 2.6	Images STM topographiques de benzène- $d_6$ , d'un produit de dissociation du benzène et de pyridine . . . . .	16
Figure 2.7	Monométhylazulènes sur le Pt(111) : modèle théorique et images STM . . . . .	17
Figure 2.8	Images STM topographiques de nanotubes de carbone fonctionnalisés sur HOPG . . . . .	18
Figure 3.1	Vue d'ensemble des principales étapes de synthèse d'images STM . . . . .	22
Figure 3.2	Discrétisation du plan et de la région d'intégration de Bardeen	43
Figure 3.3	Modélisation sphérique de la pointe dans l'approximation de TH . . . . .	47
Figure 4.1	Différents cas d'intrusion sur un nanotube de carbone . . . . .	51

Figure 4.2	Modèle structural optimisé d'une chaîne de TCNE sur une surface de Cu(100) fortement reconstruite . . . . .	54
Figure 4.3	Images STM topographiques d'une chaîne de TCNE sur le Cu(100) . . . . .	55
Figure 4.4	Images STM théoriques à hauteur constante du benzène, de la pyridine et du benzyne . . . . .	61

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Harmoniques sphériques $Y_m^l(\hat{r})$ jusqu'aux orbitales $f$ . . . .	25
Tableau 4.1	Profilage de la synthèse des images du TCNE/Cu(100) . . .	58
Tableau 4.2	Diagonalisation de $S^{-1}H$ pour des CNT (5,5) de différentes tailles . . . . .	63

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

$c_{1,2}$ :	coefficients associés aux termes d'une fonction double- $\zeta$
$\mathbf{C}_i$ :	position de l'atome $i$
$E_0$ :	centre de la fenêtre d'énergie
$E_F$ :	énergie (niveau) de Fermi <sup>1</sup>
$E_i$ :	énergies correspondant aux $\Psi_i(\mathbf{r})$
$f(E)$ :	distribution de Fermi-Dirac
$F_{st}(V)$ :	facteur de Fermi
$H$ :	matrice Hamiltonienne
$H_{ii}$ :	éléments diagonaux (énergies de site)
$I_0$ :	courant constant du mode topographique
$I(\mathbf{r}, V)$ :	courant tunnel
$k_B T$ :	énergie thermique
$K_{ij}$ :	constante d'Hückel adimensionnelle généralisée
$M_{st}(\mathbf{r})$ :	intégrale de Bardeen
$n$ :	nombre de vecteurs propres contenus dans la fenêtre d'énergie
$N$ :	nombre de fonctions de base
$N_{atm}$ :	nombre d'atomes
$n_e$ :	nombre total d'électrons de valence
$n_{nz}$ :	nombre d'éléments non-nuls d'une matrice creuse
$n_x, n_y, n_z, n_V$ :	nombre de points des grilles discrétisées en $x, y, z, V$
$n_X, n_Y$ :	taille en $X$ et en $Y$ de la grille discrétisée de $\mathcal{S}$
$n, l, m$ :	nombres quantiques principal, secondaire et magnétique
$p$ :	nombre de nouvelles fonctions de base après une intrusion
$res$ :	résolution latérale du microscope

---

<sup>1</sup>On appose les indices  $s$  et  $t$  pour désigner respectivement l'échantillon et la pointe lorsqu'applicable. De plus, la notation primée  $\xi'$  sert à indiquer la nouvelle valeur de  $\xi$  après une intrusion.

$\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ :	position de l'apex de la pointe par rapport à l'échantillon (pixel)
$\mathbf{R}_{ij}$ :	distance interatomique $\mathbf{C}_i - \mathbf{C}_j$
$\mathbf{R} \equiv (X, Y, Z)$ :	position d'un point de $\mathcal{S}$ par rapport à l'apex de la pointe
$S$ :	matrice de recouvrement
$\mathcal{S}$ :	surface de séparation
$V$ :	voltage appliqué entre l'échantillon et la pointe
$V_0$ :	voltage appliqué pendant la convergence topographique
$V_i$ :	vecteurs propres de $S^{-1}H$
$[V_a, V_b]$ :	fenêtre d'énergie relative à $E_F$ sans élargissement des pics
$[V_1, V_2]$ :	plage spectroscopique
$x$ :	taux de remplissage d'une matrice creuse
$[x_1, x_2], [y_1, y_2]$ :	zone de balayage latéral de la pointe
$x_t, y_t$ :	portée en $X$ et en $Y$ des $(\partial)\Psi_i$ de la pointe
$Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})$ :	harmoniques sphériques
$[z_1, z_2]$ :	plage de balayage vertical et de recherche topographique
$\gamma$ :	élargissement en énergie d'un état
$\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta V$ :	résolution des grilles discrétisées en $x, y, z, V$
$\zeta_{1,2}$ :	constantes d'écrantage des $\psi_i$
$\mu$ :	position de $\mathcal{S}$ en $z$ entre l'échantillon ( $\mu = 0$ ) et la pointe ( $\mu = 1$ )
$\rho_i(E, \mathbf{r})$ :	densité d'états locale associée à un état $i$ élargi
$\rho_i(E)$ :	densité d'états associée à un état $i$ élargi
$\rho(E, \mathbf{r})$ :	densité d'états locale
$\rho(E)$ :	densité d'états
$\psi_i(\mathbf{r})$ :	fonctions de base (orbitales atomiques)
$\Psi_i(\mathbf{r})$ :	fonctions d'onde (orbitales moléculaires)

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

#### 1.1 Microscopie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel (STM) [1,2] est une technique fondamentale en science des surfaces permettant d'obtenir des images de résolution atomique d'objets nanoscopiques. Son fonctionnement se base sur le balayage d'une sonde locale métallique (pointe) au-dessus d'un substrat conducteur ou semi-conducteur (échantillon) entre lesquels une tension  $V$  est appliquée et un courant tunnel  $I$  est mesuré selon la position  $\mathbf{r}$  de l'apex de la pointe (pixel).

La figure 1.1 montre un schéma du montage expérimental permettant de réaliser de telles mesures. Notons que les actuateurs piézoélectriques de la pointe permettent généralement une résolution latérale de l'ordre de  $\Delta x = \Delta y \simeq 1 \text{ \AA}$  et une résolution verticale de  $\Delta z \simeq 0.1 \text{ \AA}$  [3]. Le tout est également muni d'un système d'isolation des vibrations mécaniques, possiblement d'une chambre à vide et d'un contrôleur de température. Le STM peut opérer sous vide, dans un gaz ou dans un liquide [4].

Bien que le courant tunnel dépende en fait du couplage complexe entre les densités d'états de l'échantillon et de la pointe dans la barrière tunnel (§2.2), on peut l'associer approximativement à la topographie  $z'(x, y)$  de la surface :

$$I(\mathbf{r}, V) \sim V \exp [ - \alpha(z - z') ] \quad (1.1)$$

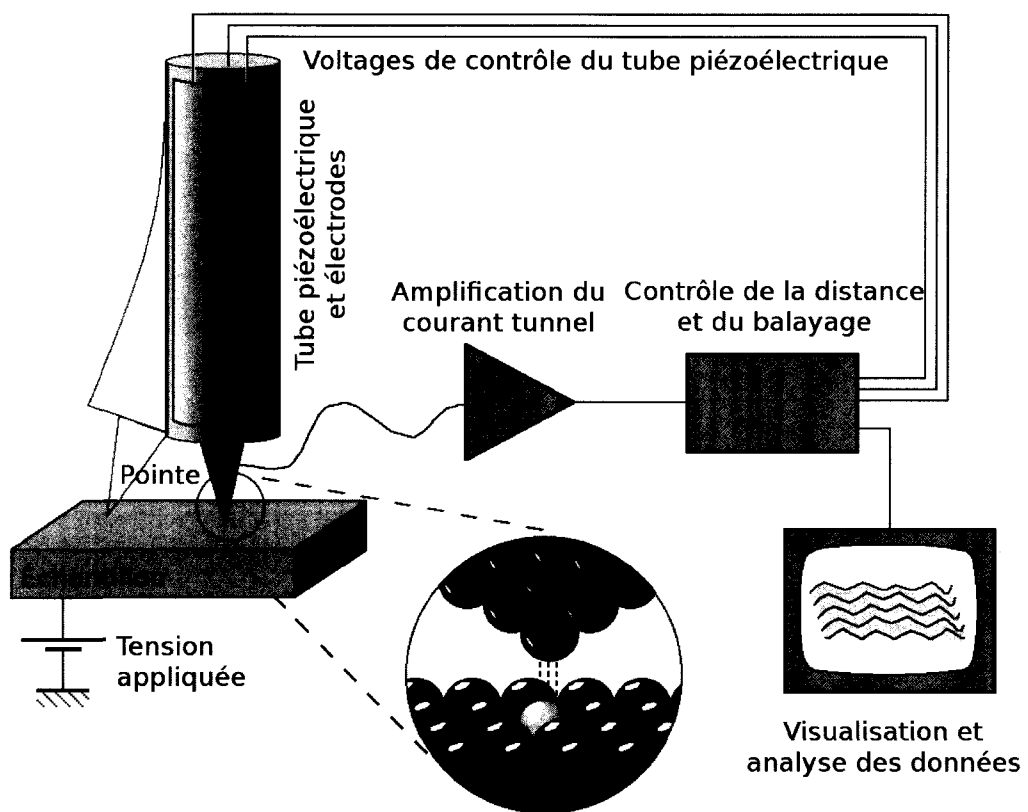


Figure 1.1 Schéma du montage expérimental d'un STM (adapté de [5]).



où  $\alpha$  est relié au travail de sortie de l'échantillon.

En réalité, toute l'information physique sur le système à l'étude est incluse dans la relation  $I(\mathbf{r}, V)$ . Toutefois, différents modes expérimentaux permettent d'avoir accès à des informations spécifiques :

1. Le mode à hauteur  $z$  constante mesure les variations du courant tunnel sur une surface plane. Plus rapide, il entraîne cependant un risque de collision entre la pointe et une surface fortement corruguée ;
2. Le mode à courant  $I$  constant, ou mode topographique, mesure en chaque pixel la hauteur  $z_0$  de la pointe pour laquelle  $I = I_0$  pour obtenir une topographie de la surface approximative  $z_0 \simeq z'(x, y) + C$  ;
3. Le mode spectroscopique mesure en un ou plusieurs pixels  $\mathbf{r}$  la variation du courant  $dI/dV$  sur une plage de voltage spectroscopique  $V \in [V_1, V_2]$  spécifiée, donnant ainsi accès à la structure électronique de l'échantillon (§2.1) ;
4. Le mode *current-imaging-tunneling spectroscopy* (CITS) [6] combine des mesures spectroscopiques  $I(V)$  en chaque pixel d'une image topographique ;
5. Le mode *inelastic electron tunneling spectroscopy* (IETS) [7, 8] mesure les variations de la conductance différentielle  $d^2I/dV^2$  sur une plage spectroscopique, pour donner accès au spectre vibrationnel des molécules à la jonction STM.

## 1.2 Contexte d'utilisation

Les champs d'application du STM couvrent l'étendue des sciences naturelles c'est-à-dire la physique, la chimie et la biologie [9].

Le STM permet de mettre en évidence des phénomènes physiques ayant lieu aux interfaces. Premièrement, le STM est une des seules techniques de caractérisation

pouvant imager *in situ* les phénomènes de croissance et d'adsorption avec une résolution atomique [10–13]. Par ailleurs, une technique associée au STM consiste à sonder la structure électromagnétique de l'échantillon par l'émission de photons à l'interface tunnel [14, 15]. Le STM peut également imager les états de surface associées à des excitations collectives [16] ou encore les patrons d'interférence causés par des impuretés [17, 18].

Le STM ne se limite pas à l'observation passive des nanostructures mais peut également manipuler des atomes et des molécules individuellement pour un modelage de la matière de type *bottom-up* [19]. Un exemple célèbre de cette possibilité est la construction d'un corail quantique circulaire constitué de 48 adatoms de fer positionnés un à un sur le Cu(111) avec une pointe STM [20]. La figure 1.2 montre les patrons d'interférence dus au confinement des électrons dans un puits circulaire effectif (Fig. 1.2(a)) ainsi que quelques-unes des étapes ayant mené à cette construction (Fig. 1.2(b)).

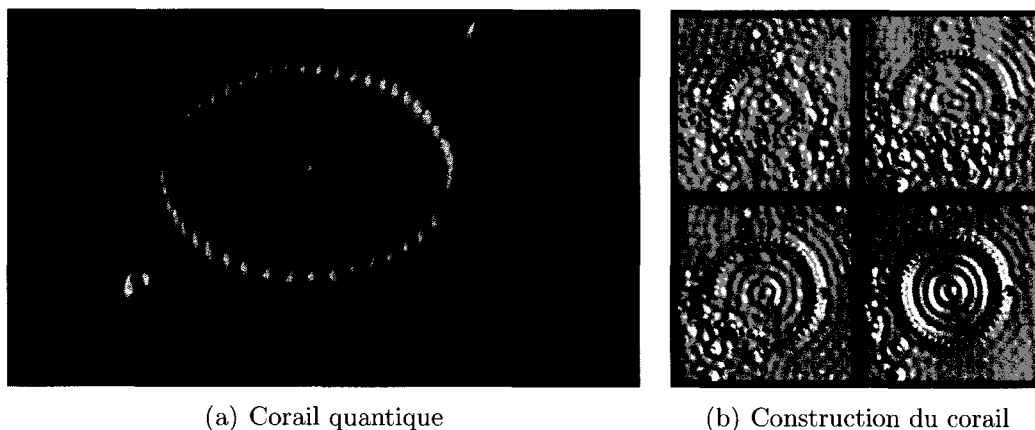


Figure 1.2 Corail quantique circulaire de rayon  $71.3 \text{ \AA}$  constitué de 48 adatoms de fer positionnés un à un sur le Cu(111) avec la pointe d'un STM à basse température. (a) Image STM spectroscopique montrant les résonances discrètes associées au puits circulaire effectif et (b) images partielles montrant la construction du corail [20].

De plus, le STM peut induire des chaînes de réactions chimiques complexes par

la mise en contact de différentes espèces et par l'envoi d'impulsions de courant tunnel à des endroits précis [21]. La capacité du microscope à distinguer entre les différents composés de la réaction s'avère alors cruciale (§2.3). Cette même technique a été appliquée pour manipuler la conformation de composés organiques [22] ce qui montre l'adéquation du STM pour caractériser certains processus biologiques élémentaires [23].

### 1.3 Intérêt de la modélisation STM

En dépit de la résolution atomique offerte par le STM, l'interrelation complexe entre les structures moléculaires de l'échantillon et de la pointe, leurs structures électroniques et le courant tunnel mesuré rend difficile une interprétation directe des images obtenues. C'est ici que la modélisation numérique de l'instrument entre en jeu.

Comme nous le verrons au §3, il est possible de calculer une image théorique lorsque les modèles atomiques de l'échantillon et de la pointe sont supposés connus. L'approche usuelle consiste donc à proposer différents modèles atomiques plausibles de façon à maximiser l'accord entre les images expérimentales et simulées [24–26]. La notion d'intrusion réfère alors au fait d'apporter une modification mineure au système pour ensuite observer les effets sur l'image STM résultante. Cela permet en général de tirer des conclusions sur la structure précise des constituants notamment leur composition chimique, la géométrie et le site d'adsorption, la reconstruction de la surface, la terminaison de la pointe (apex), l'angle de la pointe, etc. [27]

Voici cependant les principales limitations physiques de la modélisation STM à ce jour :

1. Les images simulées étant statiques, nous négligeons ainsi communément

toute déformation, dissociation, manipulation ou autre réaction induite par l'effet électrostatique de la pointe ou du courant tunnel ;

2. Les structures électroniques étant obtenues en général par DFT, un effort spécial doit être apporté pour traiter les corrélations électron-électron et électron-phonon ou les effets électromagnétiques [14].

## CHAPITRE 2

### REVUE DE LITTÉRATURE

#### 2.1 Premières images STM modélisées

L'approximation de Tersoff-Hamann (TH) [28] est historiquement le premier modèle descriptif simplifié du STM. Celui-ci permet de relier le courant tunnel  $I(\mathbf{r}, V)$  à la densité d'états locale (LDOS) de l'échantillon isolé  $\rho_s(E_F^{(s)}, \mathbf{r})$  au niveau de Fermi sur l'apex de la pointe. Cette interprétation simple des images STM est valide en régime perturbatif lorsque la pointe est faiblement couplée au substrat ( $z > 5 \text{ \AA}$ ) ce qui assure que la chute de potentiel  $eV$  se produise à l'interface tunnel, et pour une pointe électroniquement *plate* ( $\gamma_t \gg E_t - E_F^{(t)}$ ) et de symétrie sphérique  $s$  ( $\Psi_t(\mathbf{R}) \simeq \Psi_t(\hat{\mathbf{R}})$ ) (§3.4.4). La figure 2.1 montre l'application de cette méthode aux surfaces  $(2 \times 1)$  et  $(3 \times 1)$  de Au(110) [29]. Les corrugations obtenues concordent quantitativement avec les résultats expérimentaux de Binnig *et al.* [30] en plus de donner une idée du mécanisme d'action et de la résolution de l'instrument. Malgré les approximations drastiques de cette approche, celle-ci est encore abondamment utilisée aujourd'hui en conjonction avec des méthodes de structures électroniques modernes [31, 32].

Il est possible de généraliser l'expression TH du courant tunnel pour des états de la pointe  $\Psi_t(\mathbf{R})$  de moments angulaires  $l > 0$  bien définis. Cette nouvelle interprétation contient alors des termes de dérivées partielles  $\partial^l \Psi_s / \partial \mathbf{r}^l$  [33] et permet d'expliquer les contrastes d'images STM de résolution atomique [34]. Pour

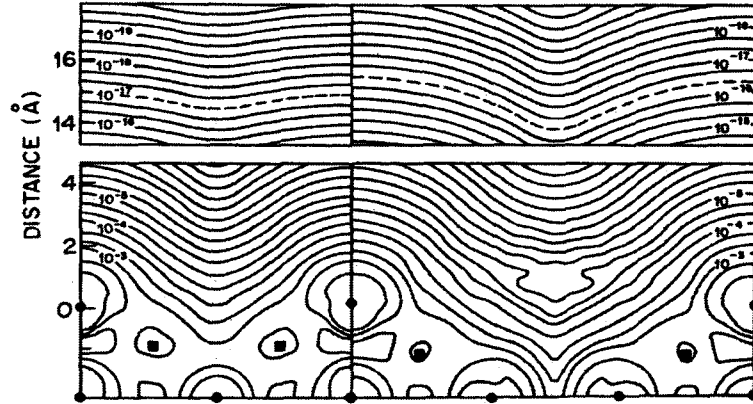


Figure 2.1 Première image STM modélisée. LDOS  $\rho_s(E_F^{(s)}, \mathbf{r})$  calculée des surfaces  $(2 \times 1)$  (gauche) et  $(3 \times 1)$  (droite) de Au(110) dans une base d'ondes planes [29]. La position des atomes est dénotée par des cercles (dans le plan) et des carrés (hors du plan) solides. Les courbes de niveau de  $\rho_s(E_F^{(s)}, \mathbf{r})$  sont notées en  $a_0^{-3} eV^{-1}$ , où  $a_0$  est la rayon de Bohr.

modéliser des pointes de géométries arbitraires toutefois, l'application directe du formalisme perturbatif de Bardeen [35] ne résulte pas en une expression simplifiée de type TH mais dépend plutôt du couplage complexe entre les états  $\Psi_s$  de l'échantillon et  $\Psi_t$  de la pointe [36] : des simulations numériques détaillées seront nécessaires pour aller plus loin.

## 2.2 Évolution des approches numériques

Parallèlement aux approches perturbatives analytiques basées sur la fonction d'onde de l'échantillon et de la pointe, se développe la théorie de l'*Elastic Scattering Quantum Chemistry* (ESQC) [37, 38]. Celle-ci propose une modélisation atomique complète des électrodes et de la surface par l'usage de *couches principales* (PL) dans un modèle de liaisons fortes et effectue un traitement numérique complet

de la transmission à l'interface tunnel par la technique des matrices de transfert. L'implémentation de cette méthode étant simplifiée par des états électroniques conducteurs équivalents dans les deux massifs, les électrodes sont donc restreintes à des matériaux et à des orientations cristallographiques identiques, de même qu'à de faibles tensions appliquées ( $eV \ll E_i - E_F$ ).

Une des premières images STM synthétisées à l'aide de la théorie de l'ESQC concerne le benzène ( $C_6H_6$ ). Molécule abondamment étudiée depuis lors autant du côté expérimental que théorique sur des substrats de Cu [31, 32, 39–41], de Ag [42], de Rh [37, 43, 44], à l'intérieur de fils moléculaires [45] ou encore en îlots [41], c'est encore le cas original du substrat de Pt(111) qui illustre le mieux l'importance du site d'adsorption sur les contrastes STM observés.

La figure 2.2 montre les images STM expérimentales (Fig. 2.2(a)) obtenues par Weiss et Eigler [46] conjointement aux images théoriques (Fig. 2.2(b)) obtenues par la méthode ESQC [47] du benzène sur le Pt(111). Par comparaison des contrastes, on peut associer les trois images expérimentales obtenues respectivement aux sites d'adsorption "hollow", "top" et "bridge", toute orientation azimuthale confondue. Ces résultats indiquent également une prédominance d'occupation des sites "bridge", résultat qui a été vérifié plus tard par la mesure des spectres vibrationnels du système [44].

Vers la fin des années 1990, le développement du formalisme de Landauer-Büttiker [48] à l'aide des fonctions de Green généralisées appliqué à un schéma de transport électronique général [49, 50] a permis de parer aux limitations de l'ESQC en plus d'offrir la possibilité d'incorporer les interactions électron-phonon au modèle du STM. Le courant tunnel se retrouve alors exprimé en fonction de la transmission

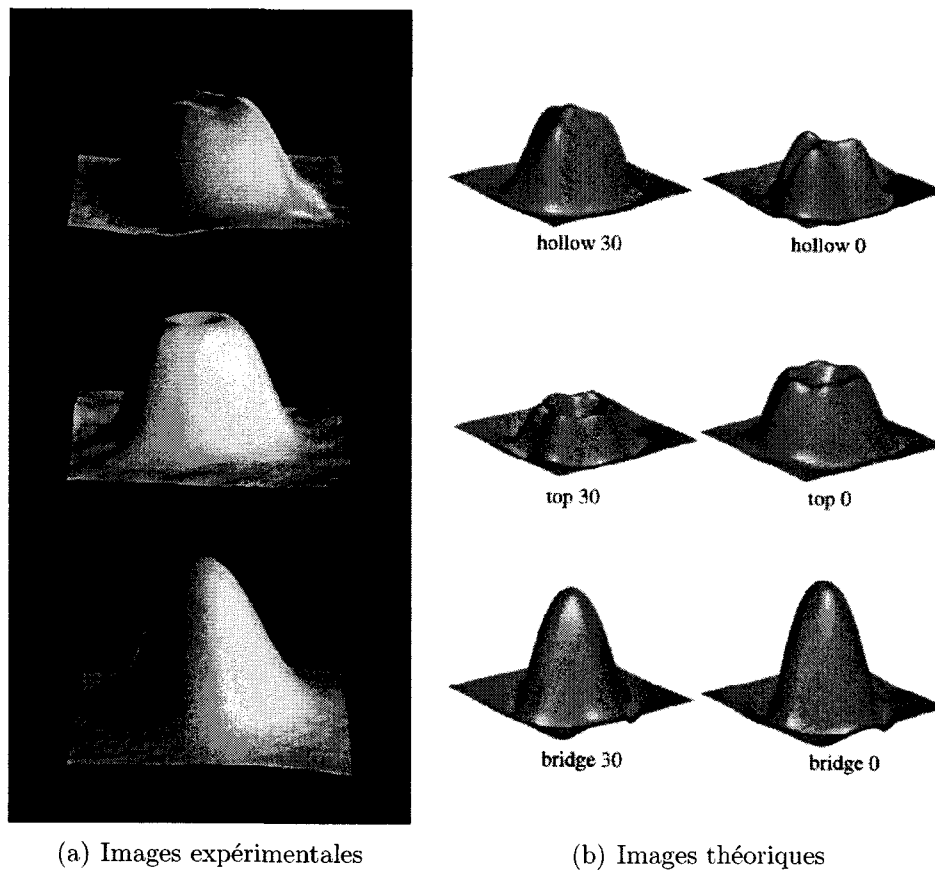


Figure 2.2 Images STM topographiques ( $V/I_0 = 0.1 - 1 \text{ G}\Omega$ ) d'une molécule de benzène adsorbée sur le Pt(111) obtenue (a) expérimentalement [46] et (b) par une modélisation théorique ESQC pour deux orientations azimuthales du benzène (0 et  $30^\circ$ ) sur les sites d'adsorption "hollow", "top" et "bridge" [47].



de Landauer [51] :

$$I(\mathbf{r}, V) = \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} [f_s(E_F^{(s)} + \epsilon) - f_t(E_F^{(t)} - eV + \epsilon)] T(\epsilon) d\epsilon \quad (2.1)$$

où  $T(\epsilon)$  représente la probabilité de transmission d'un électron d'une électrode à l'autre et où  $\epsilon$  est l'énergie définie par rapport à  $E_F^{(s)}$ . La méthode donne par ailleurs des résultats semblables à la théorie de l'ESQC.

Récemment, nous avons assisté à la recrudescence de la méthode perturbative de Bardeen en raison de son adéquation au régime tunnel du STM [52, 53], de la précision des structures électroniques *ab initio* obtenues par DFT, de l'efficacité du calcul de la convolution des orbitales et du développement de la puissance des ordinateurs disponibles. En général, on obtient des résultats satisfaisants avec des surfaces de séparation planes [54], même si les fonctions d'onde obtenues par DFT sont réputées mauvaises loin de la surface dans la barrière tunnel<sup>1</sup>. Afin d'augmenter la qualité des fonctions d'onde sur la surface de séparation  $\mathcal{S}$  et dans le cas de surfaces fortement corruguées, Paz *et al.* emploient plutôt des isosurfaces de la densité électronique de l'échantillon comme surface de séparation [25, 55] moyennant un léger coût de performance.

Un exemple d'application frappant de la méthode de Bardeen s'observe lors de la simulation des images STM et des spectres CITS de la surface reconstruite ( $7 \times 7$ ) de Si(111) [25]. La figure 2.3 montre la comparaison des images expérimentales (haut) et théoriques (bas). Bien que les états obtenus par DFT ne soient pas correctement placés en énergie ce qui cause les incohérences sur la tension appliquée  $V$ , la similarité des patrons de contrastes obtenus démontre la pertinence de la méthode de Bardeen. De plus, les images calculées avec des pointes de Si et de W

---

<sup>1</sup>Ceci est dû à deux raisons principales : i) la faible contribution à l'énergie totale de l'extrémité de la fonction d'onde dans la barrière et ii) le faible degré de liberté variationnel à cet endroit, particulièrement dans une base d'orbitales atomiques [55].

permettent de conclure à la contamination de la pointe expérimentale par le Si. Cela est un bon exemple où l'imagerie STM numérique permet de différencier non seulement entre différents modèles de la surface, mais aussi de la pointe.

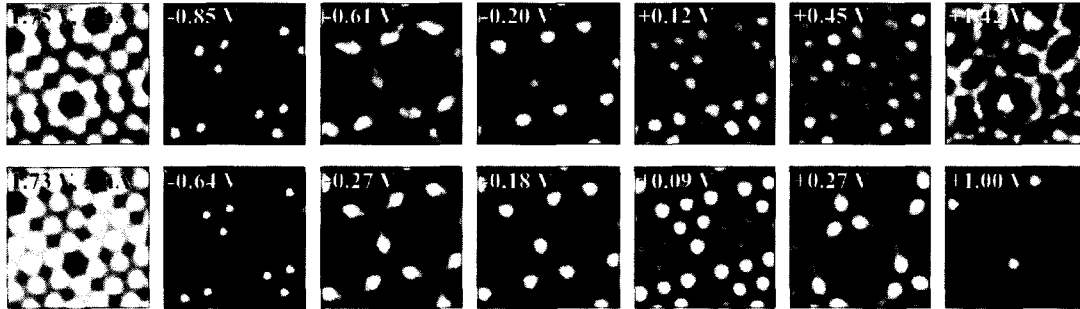


Figure 2.3 Images STM expérimentales (haut) et calculées par la méthode de Bardeen dans une base double- $\zeta$  DZP (bas) d'une surface reconstruite ( $7 \times 7$ ) de Si(111) [25]. La colonne de gauche présente les images topographiques  $z_0(I_0 = 2 \text{ nA}, V \simeq 1.75 \text{ V})$ ; les images de droites présentent les spectres CITS  $\partial I(z_0)/\partial V$  en fonction de la tension appliquée.

Finalement, le formalisme de Keldysh [56] et des fonctions de Green hors-équilibre (NEGF) [57] permet de modéliser le transport électronique en tenant compte de l'état interne du canal conducteur [58]. Originellement combinée aux méthodes semi-empiriques [59–64], le réel avantage de l'approche NEGF réside dans la possibilité de modéliser le système ouvert hors-équilibre électrode-canal-électrode de façon auto-consistante en passant par des logiciels de chimie quantique *ab initio* existants [65,66]. On doit d'abord adapter la DFT aux systèmes semi-infinis comportant une charge effective fractionnaire [67,68]. Cette approche permet en outre d'obtenir un profil du potentiel électrostatique  $V(z)$  plus réaliste que l'approximation linéaire usuelle [69] en plus de traiter les interactions électron-électron et électron-phonon par une fonctionnelle d'échange-corrélation au choix. Des prédictions théoriques STM ont été issues du formalisme NEGF-DFT [70, 71], mais elles sont souvent limitées à des profils  $I(x)$  ou à des spectres  $I(V)$  plutôt qu'à des images complètes pour des raisons pratiques.

En somme, les approches numériques permettant de synthétiser des images STM à haute résolution se divisent présentement selon deux philosophies prédominantes [54] :

1. Celles qui mettent l'emphase sur le processus physique de la diffusion électronique, mais où la structure électronique est obtenue de façon rudimentaire notamment par la théorie de Hückel étendu ;
2. Celles qui préconisent un traitement perturbatif de la diffusion à partir de structures électroniques *ab initio* très précises, notamment de type DFT.

à l'exception de quelques approches temps réel où les méthodes perturbatives (TH, Bardeen) ont été appliquées avec succès à des structures électroniques semi-empiriques [72, 73] ou encore à des descriptions incomplètes des électrodes dans des modèles atomiques réduits [73, 74] (§3.2.4). Ce type d'approximation serait impraticable dans un modèle de transmission où les électrodes jouent un rôle central.

### 2.3 Importance de la composition chimique

Cette section recense des exemples d'expériences STM où la composition chimique de l'échantillon joue un rôle important sur les contrastes obtenus. Idéalement la cohérence des formes et des tailles suffit à identifier les molécules anticipées sur le substrat [75, 76], mais dans le cas de réactions ou de mélanges complexes, l'identification des espèces en jeu s'avère plus ardue [77–82].

Un premier exemple où la composition chimique joue un rôle évident sur l'image STM sont les adatoms. Nous voyons à la figure 2.4 que la dépression de la densité d'états locale  $\rho(\mathbf{r}, E_F)$  près des adatoms les plus électronégatifs (N et O) cause un creux plutôt qu'une bosse sur l'image topographique résultante [83]. La forme et la hauteur des profils permettent en général d'identifier les adatoms sur les surfaces

métalliques [84]. Les images peuvent aussi varier d'un site d'adsorption à l'autre pour un même atome [85].

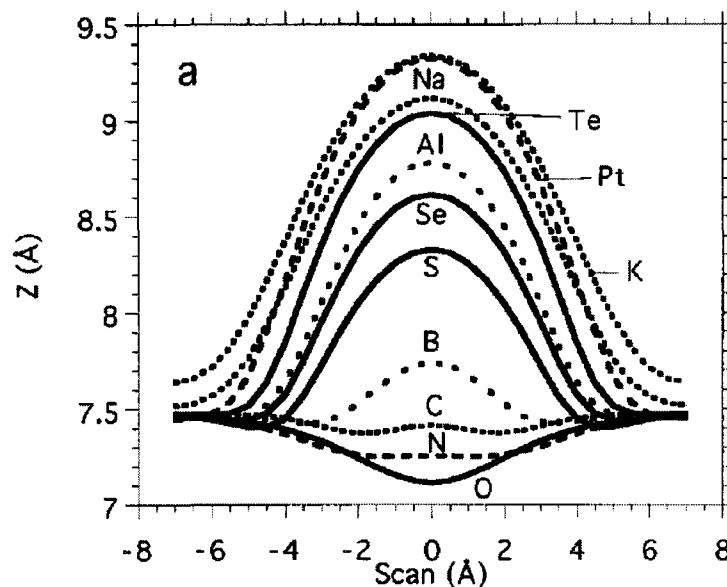


Figure 2.4 Profils STM topographiques  $z(x)$  de différents adatoms sur le Pt ( $I_0 = 1$  nA,  $V_0 = 10$  mV). La première couche de Pt correspond à  $z = 0$  [86].

Examinons maintenant un cas d'imagerie STM moléculaire où le site d'adsorption joue un rôle sur les contrastes observés : le CO sur Pt(111) (figure 2.5). La figure 2.5(a) montre deux images STM expérimentales ayant la forme d'une bosse (haut) et d'un sombrero (bas) [19] que l'on peut associer aux images théoriques obtenues par la méthode ESQC respectivement pour les sites d'adsorption "top" et "bridge" (Fig. 2.5(b)) [87]. L'identification du site d'adsorption peut également être expliquée par l'interférence, constructive ou destructive dépendamment du site d'adsorption, entre le courant métal-pointe et le courant passant par la molécule de CO [87]. Notons tout de même que cette modélisation théorique a pu être confirmée grâce à la connaissance précise de la géométrie d'adsorption du CO sur le Pt obtenue par la technique de *low energy electron diffraction* (LEED) [88].

Le retrait ou la substitution d'un atome ou d'un groupe d'atomes sont des évé-

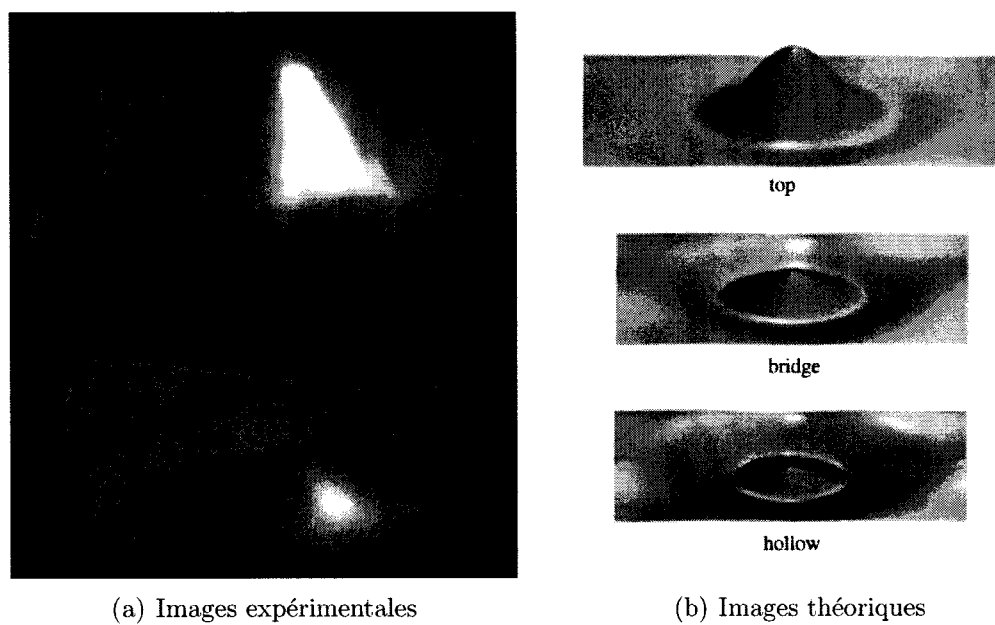


Figure 2.5 Images STM topographiques ( $V = 10$  mV,  $I_0 = 1$  nA) d'une molécule de CO adsorbée sur le Pt(111) obtenue (a) expérimentalement [19] et (b) par une modélisation théorique ESQC pour les sites d'adsorption "top", "bridge" et "hollow" [87].

nements pouvant être observés par STM à l'échelle d'une seule molécule [89]. Par exemple, Lauhon et Ho [39] ont produit des images de benzène- $d_6$  ( $C_6D_6$ ), d'un produit de dissociation du benzène induit par une impulsion de courant tunnel (dis- $C_6H_6$ ) et de pyridine ( $C_5H_5N$ ) sur le Cu(100). La figure 2.6 montre les images STM topographiques expérimentales. Notons qu'à partir de ce travail, les produits de déshydrogénation du benzène ont pu être identifiés : il s'agit du phényle ( $C_6H_5$ ) et du benzyne ( $C_6H_4$ ) [32, 90]. Nous pouvons donc conclure que le retrait d'un seul atome d'hydrogène du benzène ou encore la substitution d'un groupement C-H par un atome de N sont observables par STM. Des études entreprises sur le fluorobenzène ( $C_6H_5F$ ) [31], le chlorobenzène ( $C_6H_5Cl$ ) [91] et l'iodobenzène ( $C_6H_5I$ ) [92] démontrent l'importance de substitutions similaires.

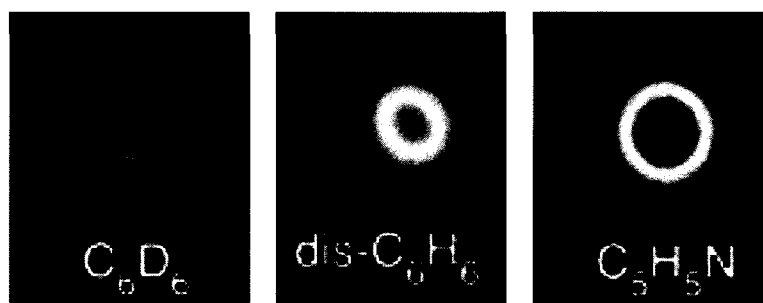


Figure 2.6 Images STM topographiques ( $I_0 = 1$  nA,  $V = 0.25$  V) de benzène- $d_6$  ( $C_6D_6$ ), d'un produit de dissociation du benzène (dis- $C_6H_6$ ) et de pyridine ( $C_5H_5N$ ) sur le Cu(100) [39].

Un autre exemple illustrant l'importance de la structure chimique sont les isomères de monométhylazulènes (MA) ( $C_{11}H_{10}$ ) 1-MA, 2-MA et 6-MA. Différant uniquement par la position de leur groupement méthyle ( $CH_3$ ), ils sont néanmoins résolus par STM [93]. La figure 2.7 présente les modèles moléculaires de ces trois isomères ainsi que des graphiques de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO)  $\rho_{LUMO}(\mathbf{r})$  et de la densité de trous  $\rho_h(\mathbf{r})$  obtenus par la méthode de Hückel étendu (Fig. 2.7(a)-(c)), suivis des images STM expérimentales d'un mélange de 1-MA et de 2-MA (Fig. 2.7(d)) et de 6-MA (Fig. 2.7(e)). Cette modélisation théorique sim-

plifiée (§2.1) permet d'associer l'emplacement du groupement méthyle à la forme des images obtenues. Qui plus est, les images STM expérimentales permettent de distinguer les isomères de naphthalène et d'azulène ( $C_{10}H_8$ ) de façon analogue [93].

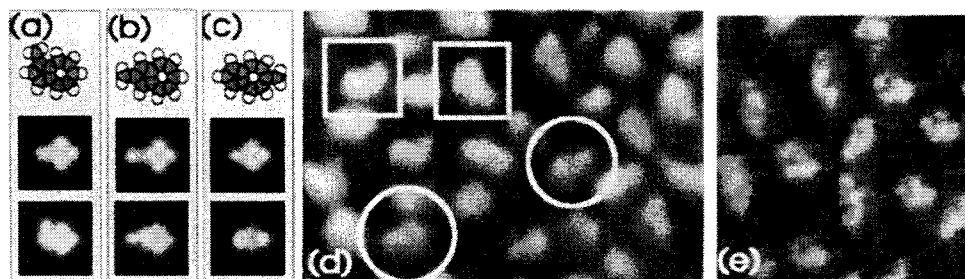


Figure 2.7 Monométhylazulènes (MA) sur le Pt(111) : modèle moléculaire (haut), graphiques de  $\rho_{LUMO}(\mathbf{r})$  obtenu par Hückel étendu de la molécule isolée (milieu) et de la densité de trous  $\rho_h(\mathbf{r})$  (bas) pour les molécules de (a) 1-MA ( $z = 2 \text{ \AA}$ ), (b) 2-MA ( $z = 2 \text{ \AA}$ ) et (c) 6-MA ( $z = 0.5 \text{ \AA}$ ). Images STM expérimentales (d) d'un mélange de 1-MA (carrés) et 2-MA (cercles) et (e) de 6-MA [93].

Les nanotubes de carbone (CNT) sont connus pour la modulation de leurs propriétés électroniques lors de l'introduction de défauts ponctuels [94–96]. Le bris de périodicité engendre alors des fluctuations à la fonction d'onde que l'on peut observer par STM [97,98]. La fonctionnalisation des nanotubes est illustrée à la figure 2.8 par des images STM topographiques d'un amas de CNT purs (Fig. 2.8(a)-(b)) et fonctionnalisés par des initiateurs ATRP (Fig. 2.8(c)-(d)) sur HOPG, images à partir desquelles on peut identifier plusieurs groupes fonctionnels [99]. Dans un autre cas d'imagerie STM à haute résolution, une équipe a réussi à distinguer entre eux plus d'une dizaine de groupes fonctionnels sur des chaînes d'alkanes [100].

Tout compte fait, nous avons démontré la pertinence de la composition chimique sur les images STM selon les différents cas d'intrusion suivants :

1. La substitution d'un atome ou d'un groupement ;
2. Le retrait d'un atome ou d'un groupement ;
3. La fonctionnalisation d'un site ;

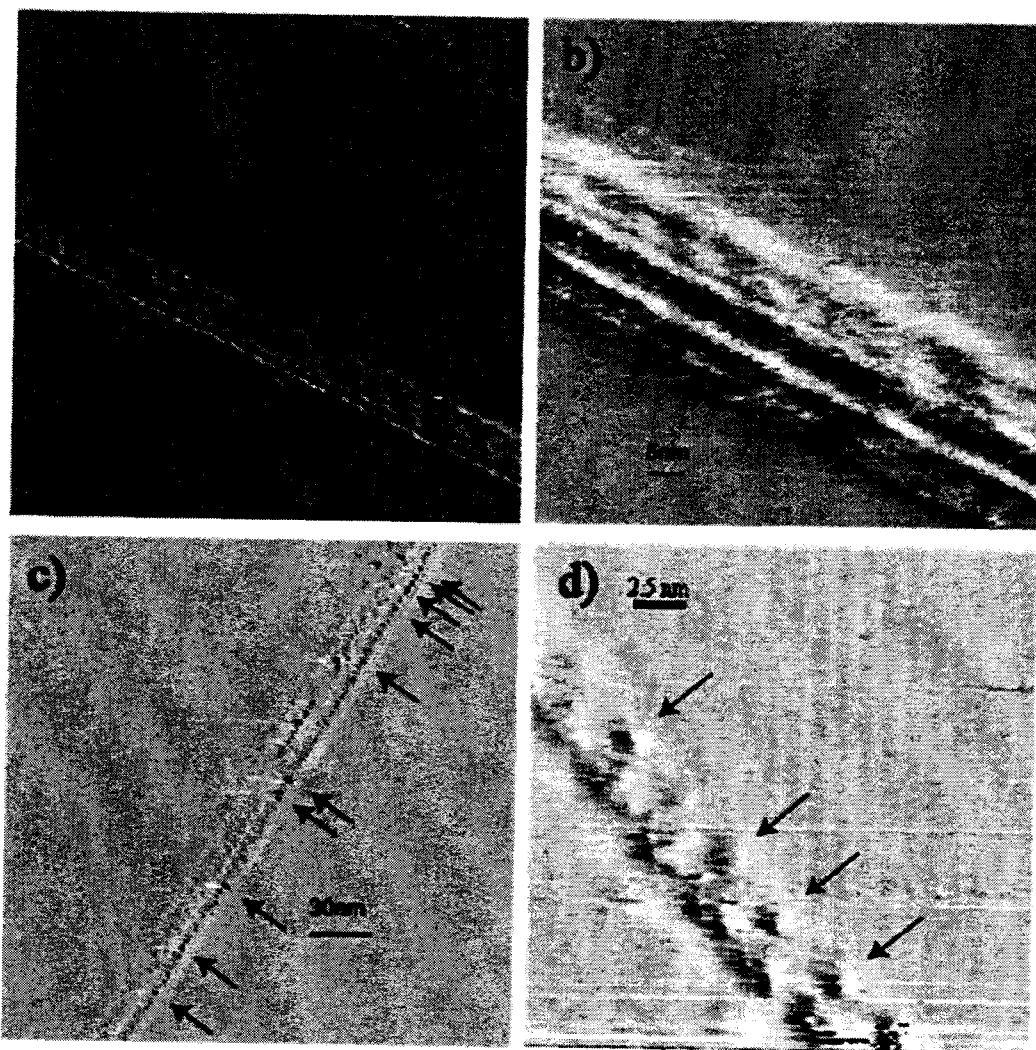


Figure 2.8 Images STM topographiques expérimentales ( $I_0 = 1.5$  nA) d'un amas de nanotubes de carbone (a)-(b) purs ( $V = 20$  mV) et (c)-(d) fonctionnalisés par des initiateurs ATRP ( $V = 25$  mV) sur HOPG [99]. Les flèches pointent vers la plupart des groupes fonctionnels.



#### 4. La restructuration moléculaire.

Ces transformations sont en général applicables autant à l'échantillon qu'à la pointe [27].

### 2.4 Objectifs

Le problème inverse en microscopie à effet tunnel consiste à obtenir la représentation atomique d'un échantillon à partir d'images STM expérimentales sans autres sources d'informations. Ce problème difficile est d'un grand intérêt pour la technologie et la science des surfaces de même que pour la communauté scientifique. On l'attaque habituellement (1) en proposant différents modèles plausibles de l'échantillon et de la pointe, (2) en générant les images STM correspondant aux conditions expérimentales par une approche numérique appropriée, puis (3) en comparant les images synthétisées aux images expérimentales. Ce projet de recherche tentera de résoudre l'étape (2) le plus efficacement possible dans le contexte où les différents modèles atomiques proposés diffèrent entre eux par une légère perturbation chimique. Cela nous permettra d'étudier l'effet d'une modification (intrusion) chimique sur l'image STM résultante, un premier pas vers la résolution du problème inverse.

Pour y arriver, nous emploierons des méthodes de chimie quantique, plus particulièrement :

1. La théorie de Hückel étendue avec des paramètres régressés précisément sur des calculs DFT pour la structure électronique ;
2. Des modèles atomiques réduits permettant de tenir compte de l'effet des contacts de façon perturbative ;
3. Des méthodes de diagonalisation directe et itérative permettant de s'adapter

- à la taille du problème et de restreindre le calcul aux valeurs propres d'intérêt ;
4. La théorie de la "diffusion" électronique perturbative de Bardeen, incluant le cas particulier de l'approximation de Tersoff-Hamann pour le courant tunnel ;
  5. Une implémentation optimale de l'intégrale de Bardeen sur une surface de séparation  $\mathcal{S}$  plane ;
  6. L'optimisation de la mise à jour d'une image STM lors d'une intrusion.

Le choix de l'élément 4 de la liste précédente provient de l'importance relative de la pointe dans la distinction d'espèces chimiques dans les mesures STM à haute résolution, de son adéquation au régime du STM, de son efficacité numérique et de la possibilité de l'appliquer à nos modèles atomiques réduits (élément 2) (§2.2).

L'élément 6 de la liste précédente provient du fait que plusieurs éléments du calcul et structures de données intermédiaires peuvent être réutilisés lorsque le nouveau système après l'intrusion demeure près du système de référence (§4.1).

En somme, notre approche intrusive se veut le fruit d'une combinaison innovatrice de ces éléments. Les approches numériques de la littérature qui s'y rapprochent le plus à notre connaissance sont celles de Hallmark et Chiang [73] avec les éléments 1, 2 et 4 (TH seulement) et de Faglioni *et al.* [74] avec les éléments 2, 4 et 5 de la liste précédente. Mentionnons finalement que nous n'effectuerons pas de traitement auto-cohérent ou de relaxation nucléaire au cours de ce travail.

## CHAPITRE 3

### THÉORIE

#### 3.1 Vue d'ensemble

Ce chapitre décrit l'approche générale (Figure 3.1) utilisée dans ce travail pour la production d'images STM adaptée à l'imagerie intrusive. Cette approche comprend deux étapes principales, soit le calcul de la structure électronique et l'évaluation du courant tunnel. Pour déterminer la structure électronique, nous construisons d'abord un modèle atomique représentant la structure de l'échantillon, nous recueillons les paramètres semi-empiriques nécessaires, nous peuplons les matrices hamiltoniennes et de recouvrement de la méthode des liaisons fortes, puis nous diagonalisons le système dans une fenêtre d'énergie spécifique.

À cette étape, nous pouvons optionnellement visualiser les états de surface ou leur densité d'états afin de juger de la ressemblance avec un calcul *ab initio* plus complet, s'il s'agit d'un premier calcul. Dépendamment du modèle théorique utilisé pour l'évaluation du courant tunnel, nous répétons ensuite cet exercice pour la pointe. À noter que les structures électroniques de la pointe et de l'échantillon sont calculées de façon indépendantes, puisque tout au long du travail nous considérons le régime perturbatif. Dans ce régime, la distance pointe-échantillon demeure suffisamment grande pour que le couplage de leurs électrons soit considéré comme une perturbation. De plus, le peuplement des matrices, la détermination de la fenêtre d'énergie et la diagonalisation diffèrent sensiblement selon qu'on utilise des matrices denses ou creuses et qu'on procède à une diagonalisation directe ou itérative, mais le résultat utile de cette première étape est néanmoins le même : les énergies

et les fonctions d'onde des états de surface.

L'évaluation du courant tunnel diffère selon le modèle théorique et la méthode de calcul employés. De façon générale, nous calculons d'abord les facteurs de Fermi pour quantifier la contribution de chaque orbitale au courant tunnel ou à sa dérivée ( $dI/dV$ ) selon sa position en énergie ; ensuite, nous évaluons les fonctions d'onde ou leur dérivée ( $d\psi/dz$ ) sur une grille régulière dans l'espace réel ; enfin, nous effectuons numériquement certaines intégrales, combinaisons linéaires ou autres opérations.

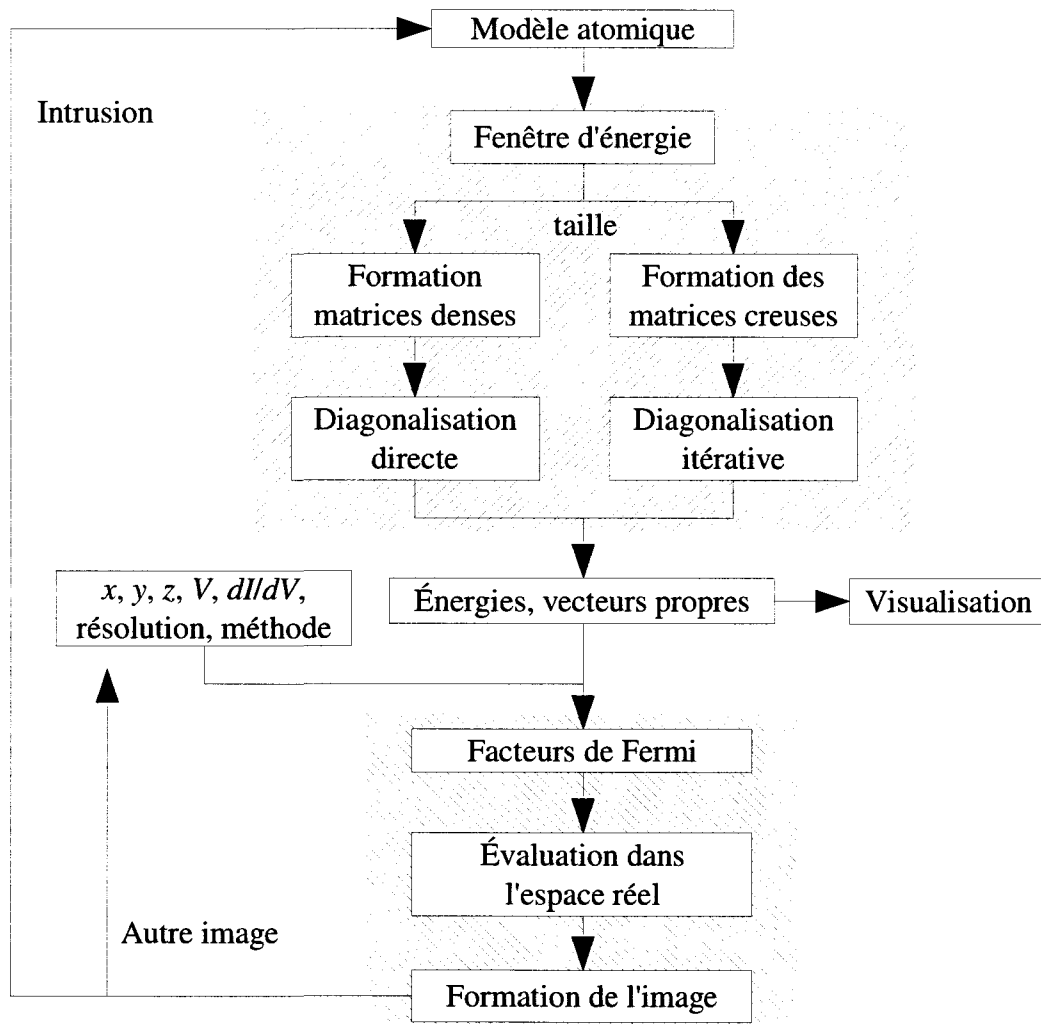


Figure 3.1 Vue d'ensemble des principales étapes de synthèse d'images STM

## 3.2 Méthode des liaisons fortes

### 3.2.1 Méthode de Hückel étendu

Notre approche de détermination de la structure électronique se base sur la méthode semi-empirique de Hückel étendu [101]. Originellement développée pour les molécules conjuguées, cette méthode décrit correctement la géométrie des orbitales moléculaires mais prédit leurs énergies seulement semi-quantitativement ; dû à sa simplicité et à sa rapidité, elle est souvent utilisée dans les modèles de transport électronique [60, 64]. En régressant les paramètres semi-empiriques sur des calculs *ab initio* exploitant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on peut obtenir un accord quantitatif sur les énergies [49, 102]. Le succès de cette approche peut être partiellement expliqué à partir de la DFT [103].

La méthode de Hückel étendu décrit les électrons de valence de composés chimiques par des combinaisons linéaires de  $N$  orbitales atomiques (LCAO) non-orthogonales  $\psi_i$ . On cherche les énergies  $E_i$  et les vecteurs propres  $V_{ij}$  décrivant les  $N$  orbitales moléculaires  $\Psi_i$  :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^N V_{ij} \psi_j \quad (3.1)$$

Avec la méthode variationnelle linéaire, l'équation de Schrödinger se réduit à un problème matriciel aux valeurs propres généralisé :

$$HV = SEV \quad (3.2)$$

où :

$$S_{ij} \equiv \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (3.3)$$

avec la condition de normalisation donnée par :

$$V^T S V = I \quad (3.4)$$

Afin de réduire au minimum les intégrales à calculer, les éléments de la matrice Hamiltonienne  $H$  sont supposés proportionnels à l'intégrale de recouvrement  $S_{ij}$  et à l'énergie de site  $H_{ii}$  moyenne :

$$H_{ij} = K_{ij} \left( \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) S_{ij} \quad (3.5)$$

où  $K_{ij}$  est la constante de Hückel adimensionnelle traditionnellement posée à 1.75.

Dans le but de se rapprocher d'un calcul auto-consistant, deux modifications peuvent être apportées à la méthode de Hückel étendu standard :

1. La constante de Hückel  $K_{ij}$  peut maintenant varier pour chaque paire d'orbitale atomiques ( $K_{ij} \equiv \frac{K_i + K_j}{2}$ ), ce qui permet d'augmenter la flexibilité de la paramétrisation [102]. Évidemment, on revient au cas standard simplement en posant les  $K_i$  égaux.
2. La méthode du "  $H_{ij}$  pondéré" permet de considérer les mélanges d'orbitales contre-intuitifs [104] :

$$K'_{ij} = K_{ij} + \alpha + \alpha^2(1 - K_{ij}) \text{ où } \alpha \equiv \left( \frac{H_{ii} - H_{jj}}{H_{ii} + H_{jj}} \right)^2 \quad (3.6)$$

### 3.2.2 Fonctions de base

Dans ce travail, les fonctions de base utilisées pour représenter les orbitales atomiques sont des orbitales de type Slater (STO) simple ou double- $\zeta$  centrées sur un

Tableau 3.1 Harmoniques sphériques  $Y_m^l(\hat{\mathbf{r}})$  jusqu'aux orbitales  $f$ 

$s$	$Y_0^0$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$f_{y(y^2-3x^2)}$	$Y_{-3}^3$	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}}y(y^2-3x^2)$
$p_y$	$Y_{-1}^1$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}y$	$f_{xyz}$	$Y_{-2}^3$	$\sqrt{\frac{105}{4\pi}}xyz$
$p_z$	$Y_0^1$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}z$	$f_{yz^2}$	$Y_{-1}^3$	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}y(5z^2-1)$
$p_x$	$Y_1^1$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}x$	$f_{z^3}$	$Y_0^3$	$\sqrt{\frac{7}{16\pi}}z(5z^2-3)$
$d_{xy}$	$Y_{-2}^2$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}xy$	$f_{xz^2}$	$Y_1^3$	$\sqrt{\frac{21}{32\pi}}x(5z^2-1)$
$d_{yz}$	$Y_{-1}^2$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}yz$	$f_{z(x^2-y^2)}$	$Y_2^3$	$\sqrt{\frac{105}{16\pi}}z(x^2-y^2)$
$d_{z^2}$	$Y_0^2$	$\sqrt{\frac{5}{16\pi}}(3z^2-1)$	$f_{x(x^2-3y^2)}$	$Y_3^3$	$\sqrt{\frac{35}{32\pi}}x(x^2-3y^2)$
$d_{xz}$	$Y_1^2$	$\sqrt{\frac{15}{4\pi}}xz$			
$d_{x^2-y^2}$	$Y_2^2$	$\sqrt{\frac{15}{16\pi}}(x^2-y^2)$			

atome  $i$  en  $\mathbf{C}_i$  avec la forme suivante :

$$\psi_i(\mathbf{C}_i + \mathbf{r}) = \beta Y_m^l(\hat{\mathbf{r}}) r^{n-1} (c_1 e^{-\zeta_1 r} + c_2 e^{-\zeta_2 r}) \quad (3.7)$$

où  $\mathbf{r}$  est la position mesurée par rapport au centre  $\mathbf{C}_i$ ,  $\hat{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{r}/r$ ,  $\beta$  est une constante de normalisation et les  $Y_m^l$  sont les harmoniques sphériques normalisées implémentées pour  $l = 0 \dots 3$  ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ ) et présentées au tableau 3.1.

Les fonctions de base à dépendance radiale exponentielle comme les STO ont l'avantage de bien représenter le comportement attendu de la fonction d'onde près des noyaux et dans le vide. Cela est d'autant plus important pour la modélisation des barrières tunnel où le potentiel à l'interface est approximativement constant. L'évaluation des intégrales impliquant des STO pour les calculs *ab initio* est possible [105, 106] mais plus laborieuse qu'avec des orbitales de type Gaussien (GTO) [107], ce qui limite leur utilisation. Dans la méthode de Hückel étendu toutefois, seule l'intégrale de recouvrement  $S$  est explicitement calculée.

Une liste générique de paramètres Hückel étendu pour des STO est disponible

pour tous les éléments du tableau périodique [108]. Dans ce travail, nous utilisons principalement des paramètres adaptés à différents environnements chimiques moléculaires [109].

### 3.2.3 Formation des matrices

En appliquant une ou plusieurs STO centrées sur chaque noyau du modèle atomique, on obtient une liste de  $N$  fonctions de base décrites par les paramètres :

$$C_x, C_y, C_z, n, m, l, c_1, c_2, \zeta_1, \zeta_2, H_{ii} \text{ et } K_i \quad (3.8)$$

et un nombre total  $n_e$  d'électrons de valence. La matrice de recouvrement  $S$  peut ensuite être construite en calculant l'intégrale (3.3) entre chaque paire d'orbitale.

La matrice de recouvrement est calculée par blocs  $(2l_1 + 1) \times (2l_2 + 1)$  entre chaque groupe d'orbitales atomiques  $\mathbf{C}_1, n_1, l_1$  et  $\mathbf{C}_2, n_2, l_2$ . On évalue d'abord les intégrales indépendantes de  $m$  pour  $l = 0 \dots 3$  ( $\sigma, \pi, \delta, \phi$ ) dans un système d'axe aligné sur les deux centres atomiques, en fonction uniquement de  $\mathbf{R}_{ij} \equiv \mathbf{C}_1 - \mathbf{C}_2$ ,  $\zeta_1^{(1)}$  et  $\zeta_1^{(2)}$  à l'aide des fonctions auxiliaires  $A$  et  $B$  [110], des fonctions spéciales utilisées depuis 1949 pour le calcul d'intégrales de recouvrement [111]. On retrouve ensuite les harmoniques sphériques du système d'axe initial par l'application d'une matrice de rotation [112].

Afin d'éviter les intégrales non-significatives, on néglige habituellement les termes où  $R_{ij} \geq 8 - 10 \text{ \AA}$ . De la même façon, lorsqu'on trouve une intégrale de recouvrement  $S_{ij} \leq 10^{-7}$ , on peut l'assimiler à 0 afin de diminuer le taux de remplissage des matrices creuses. Finalement, la matrice Hamiltonienne est assemblée à partir de (3.5) et (3.6).



Le calcul des éléments de matrice reste le même indépendamment du mode de stockage. Pour un stockage *dense*, les  $N^2$  entrées de  $S$  et de  $H$  sont enregistrées consécutivement en mémoire ; pour un stockage *creux*, seules les  $n_{nz} \equiv xN^2$  entrées non-nulles sont enregistrées par colonne avec leurs indices  $i, j$  [113], où  $x$  est le taux de remplissage. Dans un modèle de plus proches voisins lorsque  $N$  est suffisamment grand, on a habituellement  $n_{nz} = O(N)$  ce qui fait que le taux de remplissage  $x \sim 1/N$  diminue lorsque la taille du système augmente. En vertu de la relation (3.5), les matrices  $H$  et  $S$  ont exactement la même répartition d'entrées non-nulles et jouissent donc d'une représentation en mémoire similaire.

### 3.2.4 Élargissement des pics

Un modèle atomique complet de l'échantillon et de la pointe en régime perturbatif comprend une électrode semi-infinie raccordée à une surface. La surface réfère ici au système moléculaire constituant l'interface tunnel, mais inclut aussi souvent une partie de l'électrode pour tenir compte des effets possibles de reconstruction de la surface, de la courbure des bandes [66] et de l'environnement chimique local près de la molécule [59].

Le couplage de la surface à l'électrode est décrit rigoureusement par l'inclusion d'un terme d'auto-énergie  $\Sigma(E)$  dans l'Hamiltonien effectif  $H' = H + \Sigma(E)$  [114] dont les valeurs propres complexes  $E'_i = E_i + \delta E_i + i\gamma_i$  correspondent à un déplacement  $\delta E_i$  et à un élargissement  $\gamma_i$  en énergie des états discrets de la surface isolée  $E_i$ , où en général  $\gamma_i \simeq 0.1-1.0$  eV [64].

On peut approximer l'élargissement  $\gamma_i$  d'un état  $\Psi_i(\mathbf{r})$  au premier ordre de perturbation [60] par :

$$\gamma_i \propto |\Psi_i(\mathbf{r}_0)|^2 \quad (3.9)$$

où  $\mathbf{r}_0$  est situé sur un atome adjacent à l'électrode. Si on considère de plus que  $\delta E_i \ll E_i$ , alors la densité d'états locale (LDOS)  $\rho(E, \mathbf{r})$  peut être décrite par un élargissement gaussien  $\gamma_i$  des pics de la LDOS de la surface isolée :

$$\rho_i(E, \mathbf{r}) = \frac{1}{\gamma_i \sqrt{\pi}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \exp - \left( \frac{E - E_i}{\gamma_i} \right)^2 \quad (3.10)$$

$$\rho(E, \mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(E, \mathbf{r}) \quad (3.11)$$

L'élargissement  $\gamma_i$  est relié au temps de vie  $\tau_i$  du niveau  $i$ , qui représente le taux d'échappement dans l'électrode d'un électron dans le niveau  $i$  [114] :

$$\gamma_i = \frac{\hbar}{\tau_i} \quad (3.12)$$

Cette approche permet de décrire aussi bien le transport résonant ( $\gamma_i \ll |E_i - E_{i+1}|$ ) que le transport par bandes ( $\gamma_i \simeq |E_i - E_{i+1}|$ ) [66], et permet d'accélérer considérablement le calcul global (§4.2.2).

### 3.3 Diagonalisation

Cette section décrit les méthodes de diagonalisation qui peuvent être employées pour obtenir les états de surface qui contribuent au courant tunnel dans une fenêtre précise d'énergie. Cette fenêtre est située près du niveau de Fermi  $E_F$  et dépend des paramètres de calcul, du voltage appliqué  $V_0$ , de la plage spectroscopique demandée  $[V_1, V_2]$ , de l'élargissement des pics  $\gamma_s$  pour l'échantillon et  $\gamma_t$  pour la pointe et de la température  $T$  (§3.4) :

$$E_F^{(s)} + V_a - 3\gamma_s - 3k_B T \leq E_i^{(s)} \leq E_F^{(s)} + V_b + 3\gamma_s + 3k_B T \quad (3.13)$$

$$E_F^{(t)} - V_b - 3\gamma_t - 3k_B T \leq E_i^{(t)} \leq E_F^{(t)} - V_a + 3\gamma_t + 3k_B T \quad (3.14)$$

$$V_a = \min(V_0, V_1, V_2, 0) \quad (3.15)$$

$$V_b = \max(V_0, V_1, V_2, 0) \quad (3.16)$$

Dans l'approximation de Tersoff-Hamann (§3.4.4) en mode spectroscopique  $dI/dV$ , les bornes  $V_a$  (3.15) et  $V_b$  (3.16) deviennent plutôt :

$$V_a = \min(V_0, V_1, V_2) \quad (3.17)$$

$$V_b = \max(V_0, V_1, V_2) \quad (3.18)$$

étant donné que seuls les états ayant  $E_i^{(s)} \simeq E_F^{(s)} + eV$  contribuent alors à la conductance différentielle (équation 3.70).

L'inclusion des facteurs  $3\gamma$  et  $3k_B T$  dans les équations (3.13) et (3.14) nous assure que les états à l'extérieur de la fenêtre possèdent un facteur de Fermi  $F(V)$  (équation 3.39, §3.4.2) négligeable pour toutes les tensions  $V$  de la plage considérée.

### 3.3.1 Méthode directe

Nous détaillons ici la méthode de diagonalisation directe implémentée dans les bibliothèques LAPACK [115] et ATLAS [116]. Comme nous y manipulons directement la représentation en mémoire des matrices, leur mode de stockage doit être *dense*. Cette méthode résout le problème aux valeurs propres généralisé "symétrique-défini" (3.2) en tirant profit du fait que  $H$  et  $S$  sont symétriques et que  $S$  est définie positive.

Le problème généralisé est d'abord transformé en un problème standard en appliquant une factorisation de Cholesky [117] à la matrice de recouvrement  $S = GG^T$ ,

où  $G$  est une matrice triangulaire inférieure d'éléments diagonaux strictement positifs, pour obtenir  $C = G^{-1}H(G^T)^{-1}$  :

$$CX = EX \quad (3.19)$$

Ce problème aux valeurs propres standard a comme solution les vecteurs propres  $X$ . Nous retrouvons ensuite les vecteurs propres du problème initial par  $V = (G^T)^{-1}X$ . Nous nous appliquerons donc désormais à la résolution de (3.19).

La première étape consiste à effectuer une décomposition tridiagonale de Householder pour  $C$  :

$$Q^T C Q = T \quad (3.20)$$

où  $Q$  est orthogonale et  $T$  est tridiagonale. Notons que  $T$  et  $C$  ont les mêmes valeurs propres ; cependant celles de  $T$  se trouvent beaucoup plus facilement étant donné sa forme tridiagonale [117].

Si toutes les valeurs propres de  $C$  sont recherchées, on emploie généralement l'algorithme QR symétrique pour les obtenir itérativement. Étant donné notre intérêt pour une fenêtre de valeurs propres précise, nous utilisons plutôt une expansion polynomiale pour trouver les zéros de  $\det(T - EI)$  par la méthode de la bisection. En se basant sur la suite de Sturm, nous pouvons également déterminer une  $k$ -ième valeur propre d'indice arbitraire. Cette propriété utile permet de trouver rapidement le niveau de Fermi  $k(E_F)$  pour un système à  $n_e$  électrons paires :

$$k(E_F) = [(n_e - 1)/2] \quad (3.21)$$

où  $k = 0$  correspond à la plus petite valeur propre et où  $[x]$  désigne la partie entière de  $x$ . Une fois les valeurs propres trouvées, nous retrouvons chacun des vecteurs

propres non-normalisés  $X$  par l'itération inverse :

$$(C - E_i I)X = [1]_N \quad (3.22)$$

### 3.3.2 Méthode itérative

Nous expliquons maintenant la méthode de diagonalisation itérative de Lanczos implémentée dans la librairie ARPACK [118]. Cette méthode résoud le même problème aux valeurs propres généralisé "symétrique-défini" (3.2) en utilisant seulement l'action des matrices  $H$  et  $S$  sur un vecteur. Ce processus s'exécute rapidement en  $O(n_{nz})$  pour un mode de stockage *creux*.

La méthode de Lanczos consiste à trouver un sous-espace invariant de  $C$  (équation 3.19) contenant les vecteurs propres associés aux  $k$  valeurs propres extrêmes  $\lambda_i$  de  $C$ . Une suite de sous-espaces quasi-invariants sont examinés jusqu'à la convergence ; ils ont la forme de sous-espaces de Krylov  $K(C, q_1, k)$  générés par le vecteur initial  $q_1$  :

$$K(C, q_1, k) = [q_1, Cq_1, C^2q_1, \dots, C^{k-1}q_1] \quad (3.23)$$

de sorte que dans ce sous-espace, l'action de la matrice  $C^{(N \times N)}$  est représentée par une matrice réduite  $T^{(k \times k)}$  (équation 3.20) où  $Q^{(N \times k)}$  est une base orthogonale du sous-espace. Lorsque le sous-espace devient invariant, les valeurs propres de  $T$  correspondent aux valeurs propres cherchées de  $C$ .

En choisissant  $Q$  convenablement par tridiagonalisation de  $K$ ,  $T$  devient tridiagonale et les colonnes de  $Q$  sont appelées les vecteurs de *Lanczos*. Les valeurs propres se trouvent encore plus rapidement, par exemple par la méthode QR ou par bisection [119]. De plus, il est possible d'établir une relation de récurrence entre les éléments de la diagonale  $\alpha_i$  et de la sous-diagonale  $\beta_i$  de  $T$  lors de l'ajout d'une

dimension au sous-espace de Krylov  $K(C, q_1, k + 1)$  :

$$Cq_k = \beta_{k-1}q_{k-1} + \alpha_k q_k + \beta_k q_{k+1} \quad (3.24)$$

pour générer efficacement  $Q$  et  $T$ . On remarque de plus que seule l'action de  $C$  intervient dans (3.24).

Cette relation de récurrence permet donc en principe d'orthogonaliser  $q_{k+1}$  par rapport à tous les autres  $q_i$  avec seulement deux orthogonalisations directes, un avantage indéniable par rapport à la factorisation QR obtenue par la méthode de Gram-Schmidt pour laquelle on doit orthogonaliser explicitement chaque nouveau vecteur par rapport aux  $k$  premiers. Néanmoins, en pratique, les vecteurs de Lanczos ont tendance à perdre de leur orthogonalité [117] ce qui oblige à réorthogonaliser par rapports aux  $q_i$  et donc à limiter la taille  $k$  du sous-espace.

La méthode de Lanczos avec redémarrage consiste à examiner itérativement un nouveau sous-espace engendré par un vecteur optimal appartenant au sous-espace précédent. Il est aussi possible de redémarrer implicitement la méthode à chaque itération [120].

Pour résoudre un problème généralisé comme l'équation (3.2) il faut remplacer le produit matrice-vecteur  $Cq_k$  par le produit  $S^{-1}Hq_k$ . De plus, en réalisant le déplacement spectral *shift-invert*  $C' = (C - E_0I)^{-1}$  les valeurs propres extrêmes  $\lambda'$  de  $C'$  deviennent les valeurs propres  $\lambda$  de  $C$  les plus près de  $E_0$  que l'on choisit typiquement au centre de la fenêtre d'énergie (équations 3.15-3.18) près de  $E_F$ . Ces valeurs propres sont reliées par :

$$\lambda' = \frac{1}{\lambda - E_0} \quad (3.25)$$

Après déplacement spectral, le produit  $C'q_k$  devient donc pour le problème géné-

ralisé :

$$C'q_k = (H - E_0S)^{-1}Sq_k = x \quad (3.26)$$

ce qui revient à un produit matrice-vecteur suivi d'une résolution d'un système d'équations à chaque cycle.

Le système d'équations (3.26) est résolu par une factorisation LU directe de  $H - E_0S$  tel qu'implémentée dans la librairie SuperLU [113]. L'avantage de cette factorisation par rapport à une méthode itérative réside dans la possibilité de réutiliser les matrices  $L$  et  $U$  pour résoudre plusieurs systèmes linéaires avec différents termes de droite  $Sq_k$ . Notons que la factorisation LU contrairement à la factorisation tridiagonale de Householder (3.20) ne cause pas une augmentation systématique du taux de remplissage des matrices, d'où l'adéquation au mode de stockage *creux*. Notons également que la matrice  $H - E_0S$  possède exactement la même répartition d'éléments non-nuls que  $H$  et  $S$  favorisant ainsi sa formation.

Une difficulté associée à la diagonalisation itérative provient du fait que la fenêtre d'énergie d'intérêt (équations 3.15-3.18) est définie autour de la  $k(E_F)$ -ième (équation 3.21) plus petite valeur propre. Or, contrairement à la méthode directe qui tridiagonalise complètement  $C$  et qui permet de sélectionner les valeurs propres par indice et par valeur, la méthode de Lanczos à redémarrage implicite impose la taille  $k$  des sous-espaces de Krylov et le déplacement spectral  $E_0$ . Ceci nous oblige à évaluer le niveau de Fermi  $E_F$  par l'une des stratégies suivantes :

1. Approximer  $E_F$  par celui du substrat métallique massif, sachant que ceux-ci se confondent dès que le modèle atomique contient quelques couches de métal ;
2. Approximer  $E_F$  par celui d'un système semblable connu, par exemple après une intrusion ;
3. Approximer la densité d'états du modèle atomique par une répartition uni-

forme des énergies de site atomiques  $H_{ii}$  afin d'étalir une correspondance entre les valeurs propres et leurs indices.

4. Prévoir une fenêtre plus large afin de traiter  $E_F$  comme un paramètre ajustable lors de la génération des images [62,121];

La troisième stratégie s'avère également utile pour estimer le nombre  $k$  d'états nécessaire pour couvrir l'étendue de la fenêtre d'énergie, nombre qu'on multiplie ensuite par un facteur de sécurité de 2-3.

### 3.4 Courant tunnel

Cette section décrit le formalisme et les algorithmes utilisés pour l'évaluation du courant tunnel dans le régime de faible conductance au premier ordre des perturbations dépendantes du temps.

De façon générale, le courant  $I(x, y, z, V)$  dépend de quatre variables indépendantes, mais des ensembles de données multi-dimensionnels adaptés à l'information recherchée peuvent être générés efficacement. En outre, dépendamment de la méthode employée, plusieurs calculs intermédiaires et structures de données internes peuvent être réutilisées sans alourdir les calculs. De plus, la flexibilité dans la définition des plages pour  $x$ ,  $y$ ,  $z$  et  $V$  permet d'émuler tous les modes d'imagerie du circuit de contrôle d'un STM (§1.1), à savoir :

**Les variables  $x$  et  $y$**  spécifient la zone balayée par la sonde du microscope, qui peut prendre plusieurs dimensions : 0 (aucun balayage), 1 (balayage linéaire) ou 2 (balayage d'une surface rectangulaire).

**La variable  $z$**  est contrôlé selon plusieurs modes. Le premier mode permet d'obtenir une image en mode courant, c'est-à-dire à  $z$  constant spécifié. Le deuxième mode permet d'obtenir une série d'images en mode courant sur une plage



en  $z$  spécifiée. Le troisième mode est le mode topographique à  $I_0$  constant spécifié. L'algorithme de convergence topographique du courant utilise des intervalles de hauteur  $\Delta z$  à l'intérieur desquels on suppose  $I(z) \sim \exp(-az)$ . Étant donné la dépendance quasi-exponentielle du courant, le mode topographique fonctionne bien même avec de très grands pas  $\Delta z$ . À la limite, on n'évalue  $I$  qu'une seule fois par pixel. C'est le quatrième mode, nommé pseudo-topographique.

**La variable  $V$**  est contrôlée par une valeur unique  $V_0$  ou par une plage de valeurs spécifiée  $[V_1, V_2]$ . En mode topographique, la hauteur de la pointe ne varie pas avec  $V$ , mais est plutôt déterminée pour un  $V_0$  spécifié. Cela permet d'émuler le mode *current-imaging-tunneling spectroscopy* (CITS) [6] du STM, qui consiste à enregistrer des courbes  $I(V)$  en chaque pixel d'une image topographique.

**Le mode spectroscopique  $dI/dV$**  est un simple drapeau qui peut être activé ou non. Le mode spectroscopique permet de sonder les états électroniques de l'échantillon en fonction du voltage appliqué.

### 3.4.1 Méthode de Bardeen

La méthode des Hamiltoniens de transfert, originellement développée par Bardeen [35], consiste à exprimer au premier ordre des perturbations dépendantes du temps la probabilité de transition élastique entre les états  $\Psi_s$  de l'échantillon et les états  $\Psi_t$  de la pointe *isolés* lorsque ceux-ci sont joints dans une barrière tunnel. L'expression

du processus prend la forme de la règle d'or de Fermi [122] :

$$I(\mathbf{r}, V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(E_F^{(s)} + \epsilon) \rho_t(E_F^{(t)} - eV + \epsilon) \times [f_s(E_F^{(s)} + \epsilon) - f_t(E_F^{(t)} - eV + \epsilon)] |M_{st}(\mathbf{r})|^2 d\epsilon \quad (3.27)$$

où  $\epsilon$  est une variable d'intégration définie par rapport aux niveaux de Fermi  $E_F^{(s)}$  et  $E_F^{(t)}$ ,  $f_{s,t}(E)$  est la fonction de distribution de Fermi :

$$f_{s,t}(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F^{(s,t)})/k_B T]} \quad (3.28)$$

L'opérateur densité de courant joue le rôle de l'Hamiltonien d'interaction menant à l'intégrale de Bardeen :

$$M_{st} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_s^* \nabla \Psi_t - \Psi_t \nabla \Psi_s^*) d\mathbf{S} \quad (3.29)$$

Les principales hypothèses et conditions d'application pour arriver à ce résultat correspondent assez bien au régime du STM [3, 9, 123, 124], à savoir :

1. Les interactions chimiques et physiques entre la pointe et l'échantillon ne causent pas de déformations structurales ou géométriques aux modèles atomiques.
2. Faible conductance :  $V$  et  $I$  doivent être suffisamment faibles pour que les électrodes soient en équilibre thermique et que  $V$  entraîne un décalage de leurs potentiels chimiques tel que :

$$eV = E_F^{(t)} - E_F^{(s)} \quad (3.30)$$

On peut ainsi négliger l'effet des électrons et celui du confinement sur les états électroniques.

3. Les effets inélastiques et le couplage électrons-phonons sont négligés ; ceux-ci contribuent en général pour 10% des contrastes observés expérimentalement.
4. Traitement perturbatif : cela signifie que la distance pointe-échantillon  $z$  soit assez grande ( $> 5 \text{ \AA}$ ). En particulier, les hypothèses suivantes sont vérifiées :
  - (a) Les potentiels de l'échantillon  $U_s$  et de la pointe  $U_t$  sont constants dans la zone de la barrière tunnel de sorte que l'on puisse écrire  $U_s \simeq U_t \simeq 0$ .
  - (b) Le potentiel du système combiné  $U$  est la somme des potentiels isolés :
 
$$U = U_s + U_t.$$

Cette approche simplifiée permet de reproduire fidèlement les principaux contrastes STM [25, 52–55]. La relaxation de la contrainte 4 est possible par l'utilisation du formalisme de Landauer-Büttiker et des fonctions de Green généralisées [37, 38, 49, 50] qui permet de traiter les réflexions multiples et l'interférence entre les canaux de transmission. Il est également possible d'aller au-delà de l'approximation 3 avec cette dernière approche. Finalement, on peut en plus surmonter la contrainte 2 par des calculs *ab initio* combinés au formalisme de Keldysh et des fonctions de Green hors-équilibre (NEGF) [70, 71]. L'approximation 1 demeure en général exploitée pour des raisons pratiques.

Nous allons démontrer la méthode de Bardeen en suivant l'argument original [35] ; des arguments similaires se retrouvent dans [3]. On peut également la dériver à partir d'un traitement au premier ordre de la transmission évaluée dans l'espace réel en négligeant les réflexions multiples [125].

La règle d'or de Fermi est normalement employée pour traiter la transition entre deux états propres de l'Hamiltonien non-perturbé  $H_0$  sous l'effet d'une perturbation variable  $H'(t)$ . Dans le cas qui nous intéresse, c'est-à-dire la transition d'un électron dans un état donné  $\Psi_s$  de l'échantillon jusqu'à un continuum d'états  $\Psi_t$  de la pointe,

on peut obtenir un résultat analogue en posant :

$$H_0 = H_s \equiv -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_s \quad (3.31)$$

$$H'(t) = U_t \quad (3.32)$$

On forme une solution dépendante du temps comme une combinaison linéaire de l'état initial  $\Psi_s$  et des états finaux  $\Psi_t$  :

$$\Psi = a(t)\Psi_s e^{-i\omega_s t} + \sum_t b_t(t)\Psi_t e^{-i\omega_t t} \quad (3.33)$$

en notant que  $a(0) = 1$  et que  $b_t(0) = 0$ ;  $\Psi(0) = \Psi_s$  est donc bien un état propre de  $H_0$ . En insérant (3.33) dans l'équation de Schrödinger dépendante du temps,

$$H\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (3.34)$$

on obtient le résultat usuel du taux de transition  $\omega_{st}$  au premier ordre de perturbation :

$$\omega_{st} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{|b_t(t)|^2}{t} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_s - E_t) |M_{st}|^2 \quad (3.35)$$

où :

$$M_{st} = \int \Psi_t^* U_t \Psi_s d^3\mathbf{r} \quad (3.36)$$

En considérant que l'intégrale (3.36) peut être évaluée sur un volume  $\Omega_t$  semi-infini du côté de la pointe car  $U_t$  est négligeable ailleurs, et que les seules intégrales qui nous intéressent ont  $E_s \simeq E_t$ ,  $M_{st}$  devient alors :

$$M_{st} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Omega_T} (\Psi_t^* \nabla^2 \Psi_s - \Psi_s \nabla^2 \Psi_t^*) d^3\mathbf{r} \quad (3.37)$$

Le théorème de la divergence permet de transformer cette intégrale triple en intégrale double sur une surface  $\mathcal{S}$  quelconque qui sépare la pointe de l'échantillon, pour re-

trouver l'équation (3.29). De plus, en partant de l'équation (3.35) et en ajoutant un facteur 2 pour le spin, la charge de l'électron  $e$  et les probabilités d'occupation appropriées, on retrouve l'équation (3.27).

### 3.4.2 Facteurs de Fermi

L'expression intégrale du courant tunnel (3.27) peut être décomposée en plusieurs contributions discrètes associées aux états propres du modèle atomique avec un élargissement des pics tel que (3.11) :

$$I(\mathbf{r}, V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{s,t} F_{st}(V) |M_{st}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.38)$$

où  $F_{st}(V)$  est le *facteur de Fermi* entre deux états d'énergie  $E_s$  et  $E_t$  pour un  $V$  donné :

$$F_{st}(V) = \frac{1}{\gamma_s \gamma_t \pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ - \left( \frac{E_F^{(s)} + \epsilon - E_s}{\gamma_s} \right)^2 - \left( \frac{E_F^{(t)} - eV + \epsilon - E_t}{\gamma_t} \right)^2 \right] \times [f_s(E_F^{(s)} + \epsilon) - f_t(E_F^{(t)} - eV + \epsilon)] d\epsilon \quad (3.39)$$

De façon générale pour que deux états contribuent significativement au courant tunnel, ceux-ci doivent avoir un bon recouvrement dans l'espace réel ( $|M_{st}|^2$ ) et dans l'espace des états ( $F_{st}$ ). Le facteur de Fermi est un indicateur de la possibilité de transition élastique entre deux états pour un voltage donné.

Un autre avantage de cette représentation est qu'un calcul spectroscopique  $dI/dV$  peut être évalué conjointement au calcul d'image :

$$dI/dV(\mathbf{r}, V) = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{s,t} F'_{st}(V) |M_{st}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.40)$$

Normalement, la température du STM est suffisamment basse pour que  $k_B T \ll \gamma_s + \gamma_t$  et qu'on puisse la négliger complètement ( $T \simeq 0$ ). Le facteur de Fermi devient alors :

$$F_{st}(V) = \frac{1}{\gamma_s \gamma_t \pi} \int_0^{eV} \exp \left[ - \left( \frac{E_F^{(s)} + \epsilon - E_s}{\gamma_s} \right)^2 - \left( \frac{E_F^{(t)} - eV + \epsilon - E_t}{\gamma_t} \right)^2 \right] d\epsilon \quad (3.41)$$

Le produit de ces deux fonctions gaussiennes peut être recentré en un troisième point :

$$F_{st}(V) = \frac{1}{\gamma_s \gamma_t \pi} \int_0^{eV} \exp \left( - a \left( \epsilon - \frac{b}{2a} \right)^2 + c + \frac{b^2}{4a} \right) d\epsilon \quad (3.42)$$

où,

$$a = \frac{1}{\gamma_s^2} + \frac{1}{\gamma_t^2}, \quad b = \frac{2\epsilon_s}{\gamma_s^2} + \frac{2\epsilon_t}{\gamma_t^2}, \quad c = -\frac{\epsilon_s^2}{\gamma_s^2} - \frac{\epsilon_t^2}{\gamma_t^2} \quad (3.43)$$

$$\epsilon_s = E_s - E_F^{(s)}, \quad \epsilon_t = E_t + eV - E_F^{(t)} \quad (3.44)$$

pour ensuite être intégré à l'aide de la fonction *erreur*  $\text{erf}(x)$  :

$$F_{st}(V) = \underbrace{\frac{1}{2\gamma_s \gamma_t \sqrt{\pi}} \exp\left(c + \frac{b^2}{4a}\right)}_A \underbrace{\frac{1}{\sqrt{a}} \text{erf} \sqrt{a} \left( eV - \frac{b}{2a} \right) - \text{erf} \sqrt{a} \frac{b}{-2a}}_B \quad (3.45)$$

L'expression (3.45) illustre les deux conditions nécessaires sur  $F_{st}(V)$  pour que l'énergie des états soit favorable à une transition élastique :

- $A$  représente l'alignement en énergie des deux états;
  - $B$  détermine l'aire sous la courbe de  $\rho_s(E)\rho_t(E)$  présente dans la fenêtre d'énergie.
- En mode spectroscopique (équation 3.40), nous évaluons  $F'_{st}(V)$  avec la règle d'intégration de Leibniz car  $V$  apparaît dans (3.42) à la fois dans l'intégrande et dans la

borne supérieure d'intégration :

$$F'_{st}(V) = \frac{d}{dV} \int_0^{eV} f(\epsilon, V) d\epsilon = \underbrace{\int_0^{eV} \frac{\partial f(\epsilon, V)}{\partial V} d\epsilon}_C + \underbrace{ef(eV, V)}_D \quad (3.46)$$

pour donner :

$$\frac{1}{e}C = \left( \frac{b}{a\gamma_t^2} - \frac{2\epsilon_t}{\gamma_t^2} \right) F_{st}(V) + \frac{1}{a\gamma_t^3\gamma_s\pi} e^{c+\frac{b^2}{4a}} \left( -e^{e^{-a(\frac{b}{2a})^2 - a(eV - \frac{b}{2a})^2}} \right) \quad (3.47)$$

$$\frac{1}{e}D = \frac{1}{\gamma_s\gamma_t\pi} \exp \left( -a(eV - \frac{b}{2a})^2 + c + \frac{b^2}{4a} \right) \quad (3.48)$$

Les deux termes  $C$  et  $D$  de l'expression (3.46) renseignent sur les deux origines possibles d'un accroissement de  $F_{st}(V)$  :

- $C$  représente une augmentation due à un meilleur alignement en énergie des deux états causé par le changement du voltage appliqué ;
- $D$  représente une augmentation due à l'élargissement de la fenêtre dans une zone où  $f(\epsilon, V)$  est significatif.

Une limite importante pour le STM est le régime des *bandes plates* qui survient lorsque l'élargissement des pics de la pointe est suffisamment grand ( $\gamma_t \gg \gamma_s$ ,  $\gamma_t \gg \epsilon_t$ ) ;  $\rho_t(E)$  est alors approximativement constant et (3.43) devient :

$$a \simeq \frac{1}{\gamma_s^2}, \quad b \simeq \frac{2\epsilon_s}{\gamma_s^2}, \quad c \simeq -\frac{\epsilon_s^2}{\gamma_s^2} \quad (3.49)$$

et les équations (3.47-3.48) deviennent :

$$\frac{1}{e}C \simeq 0 \quad (3.50)$$

$$\frac{1}{e}D \simeq \frac{1}{\gamma_s\gamma_t\pi} \exp - \left( \frac{E_s - E_F^{(s)} - eV}{\gamma_s} \right)^2 \simeq \rho_t\rho_s(E_F^{(s)} + eV) \quad (3.51)$$

Dans le régime des bandes plates, on peut donc tirer les conclusions suivantes :

- La condition d'élasticité étant pratiquement relaxée, l'alignement des états n'est plus important ;
- La variation du courant correspond essentiellement à la densité d'états de l'échantillon  $\rho_s(E_F^{(s)} + eV)$  à la frontière de la fenêtre d'énergie.

Dans la limite des faibles tensions  $eV \ll \gamma_s$ ,  $F'_{st}(V)$  devient approximativement indépendant de  $V$  :

$$F'_{st}(V) \simeq e\rho_t\rho_s(E_F^{(s)}) \quad (3.52)$$

$$F_{st}(V) \simeq eV\rho_t\rho_s(E_F^{(s)}) \quad (3.53)$$

Le courant tunnel est donc directement relié à la densité d'états de l'échantillon au niveau de Fermi.

### 3.4.3 Calcul de $M_{st}$

Cette section expose les différentes méthodes numériques du calcul de l'intégrale de Bardeen (3.29) : par discrétisation du plan, par convolution rapide, par expansion en fonctions gaussiennes, par la méthode des dérivées analytiques et par réduction au recouvrement.

#### *Discrétisation du plan*

La discrétisation du plan consiste à choisir comme surface de séparation  $\mathcal{S}$  le plan  $xy$  situé dans la région tunnel en  $Z = (\mu - 1)z$ , où  $0.2 \leq \mu \leq 0.8$ . En explicitant la translation  $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$  des orbitales  $\Psi_t$  lors du balayage de la pointe, l'intégrale de Bardeen devient le produit de convolution :

$$M_{st}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-y_t}^{y_t} \int_{-x_t}^{x_t} (\Psi_s(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \frac{\partial \Psi_t}{\partial z}(\mathbf{R}) - \Psi_t(\mathbf{R}) \frac{\partial \Psi_s}{\partial z}(\mathbf{R} + \mathbf{r})) dX dY \quad (3.54)$$



où  $\mathbf{R} \equiv (X, Y, Z)$  et où  $\Psi_t(\mathbf{R})$  et  $\partial\Psi_t/\partial z(\mathbf{R})$  sont jugés négligeables loin de l'apex lorsque  $|X| > x_t$  ou que  $|Y| > y_t$ . Ces distances déterminent la zone rectangulaire où  $\Psi_s(\mathbf{R} + \mathbf{r})$  et  $\partial\Psi_s/\partial z(\mathbf{R} + \mathbf{r})$  sont requis pour cette image :

$$x_1 - x_t \equiv x_{s1} \leq X + x \leq x_{s2} \equiv x_2 + x_t \quad (3.55)$$

$$y_1 - y_t \equiv y_{s1} \leq Y + y \leq y_{s2} \equiv y_2 + y_t \quad (3.56)$$

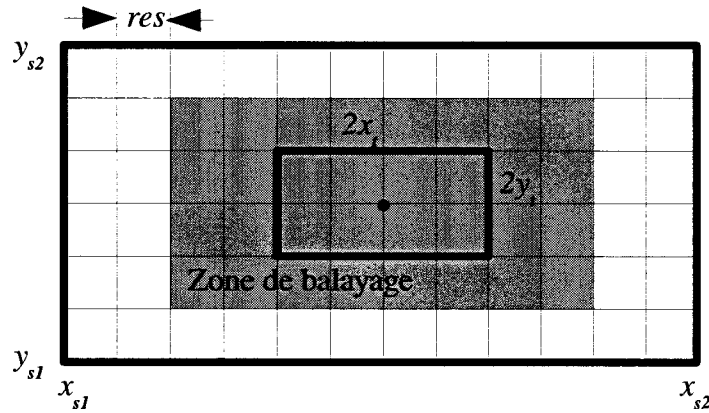


Figure 3.2 Discretisation du plan et de la région d'intégration de Bardeen

Les valeurs de  $\Psi$  et de  $\partial\Psi/\partial z$  pour l'échantillon et la pointe sont donc évaluées dans leur rectangle respectif (Figure 3.2) pour chaque valeur de  $z$  à partir des orbitales atomiques  $\psi_i$  (équation 3.1) et de  $\partial\psi_i/\partial z$  :

$$\frac{\partial\Psi_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^N V_{ij} \frac{\partial\psi_j}{\partial z} \quad (3.57)$$

dont la forme est connue (3.7). Ainsi, pour un point  $\mathbf{R}$  donné, toutes les orbitales moléculaires sont obtenues à partir de  $N$  évaluations dans l'espace réel.

Notons qu'un pas de discrétisation uniforme  $\Delta x = \Delta y = res$  est utilisé pour

rapporter l'intégration sous forme convolutionnelle discrète :

$$M_{st}(\mathbf{i}) = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{2x_t y_t}{n_X n_Y} \sum_{I,J} \Psi_s(\mathbf{I} + \mathbf{i}) \frac{\partial \Psi_t}{\partial z}(\mathbf{I}) - \Psi_t(\mathbf{I}) \frac{\partial \Psi_s}{\partial z}(\mathbf{I} + \mathbf{i}) \quad (3.58)$$

où  $\mathbf{I} \equiv (I, J, 0)$  et  $\mathbf{i} \equiv (i, j, k)$  sont les indices des grilles discrétisées de la pointe et de la zone de balayage (Figure 3.2) respectivement.

En mode topographique, nous cherchons  $z_0$  tel que  $I(z_0) = I_0$ . Une recherche numérique du zéro devra donc être appliquée pour chaque pixel  $(x, y)$  et l'évaluation répétée de  $I(z)$  nous obligera à évaluer les fonctions d'onde et leur dérivée sur toute la surface de séparation  $\mathcal{S}$  plusieurs fois par pixel. De façon à réutiliser ce calcul parmi les différents pixels, une grille en  $z$  pourra être établie à l'avance; connaissant le comportement approximativement exponentiel de  $I(z)$ , la courbe interpolée devrait se confondre avec la courbe réelle pour un nombre d'intervalles  $n_z$  restreint. Ceci impose de connaître à l'avance la distance pointe-échantillon minimale et maximale tolérée.

Nous déterminons ensuite le zéro de  $I(z) - I_0$  par la méthode de la bisection, qui consiste à séparer successivement l'intervalle  $[z_1, z_2]$  en deux et à conserver le sous-intervalle qui contient  $z_0$ . Cette méthode possède un critère d'arrêt simple  $|z_1 - z_2| = \Delta z$  pour une fonction à domaine  $z$  discret.

### ***Convolution rapide***

La méthode de convolution rapide s'inspire du fait que l'équation (3.58) peut être évaluée optimalement lorsque les  $(\partial)\Psi$  sont exprimées dans une base d'ondes planes.

Par le théorème de convolution, on peut écrire :

$$\mathcal{F}\{M_{st}(\mathbf{i})\} = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{2x_t y_t}{n_X n_Y} \left[ \mathcal{F}\{\Psi_s(\mathbf{I})\} \mathcal{F}\left\{\frac{\partial \Psi_t}{\partial z}(\mathbf{I})\right\} - \mathcal{F}\{\Psi_t(\mathbf{I})\} \mathcal{F}\left\{\frac{\partial \Psi_s}{\partial z}(\mathbf{I})\right\} \right] \quad (3.59)$$

où  $\mathcal{F}\{f\}$  est la transformée de Fourier rapide (FFT) discrète bidimensionnelle de  $f$  calculée en  $O(N \log N)$  où  $N = (n_x + n_X)(n_y + n_Y)$  par la librairie FFTW [126] comparativement à  $O(n_x n_X n_y n_Y)$  pour la méthode de discrétisation du plan. L'évaluation des fonctions d'onde dans l'espace réel et l'application de (3.38) demeure toutefois inchangée.

Notons que les convolutions rapides non-circulaires requièrent habituellement un remplissage par des zéros des domaines de définition afin d'éviter les effets indésirables de l'extension périodique des FFT. Dans notre cas, cette opération n'est pas nécessaire puisque la pointe recouvre une extension périodique seulement pour des pixels hors de l'image qui ne sont pas considérés (zone blanche de la figure 3.2).

La convolution rapide permet donc de trouver les  $M_{st}(\mathbf{i})$  pour tous les pixels  $(x, y)$  en une étape. Par conséquent, tous les  $I(z)$  doivent essentiellement être calculés en mode topographique ; la méthode de la bisection y perd donc son avantage et on privilégie plutôt une recherche globale.

### ***Expansion en fonctions gaussiennes***

La méthode de l'expansion en fonctions gaussiennes consiste à développer la base de Slater (STO) (équation 3.7) en base gaussienne (STO-nG) [127, 128] pour laquelle l'intégrale de Bardeen a une forme analytique connue [107]. Cette méthode requiert d'évaluer la matrice de couplage des orbitales atomiques à chaque pixel :

$$\tau_{st}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_s(\mathbf{R} + \mathbf{r}) \frac{\partial \psi_t}{\partial z}(\mathbf{R}) - \psi_t(\mathbf{R}) \frac{\partial \psi_s}{\partial z}(\mathbf{R} + \mathbf{r}) dX dY \quad (3.60)$$

pour finalement donner :

$$M_{st}(\mathbf{r}) = V_s^T \tau(\mathbf{r}) V_t \quad (3.61)$$

### *Méthode des dérivées analytiques*

La méthode des dérivées analytiques [33] consiste à décomposer les  $\Psi_t(\mathbf{R})$  de la pointe isolée en harmoniques sphériques  $Y_m^l(\hat{\mathbf{R}})$  sur la surface de séparation :

$$\Psi_t(\mathbf{R}) = \sum_{m,l} C_m^l f(R) Y_m^l(\hat{\mathbf{R}}) \quad (3.62)$$

avec  $\mathbf{R} = 0$  sur l'apex. En supposant que chacun des composants obéit à l'équation de Schrödinger dans le vide, on peut montrer que les éléments de matrice  $M_{st}^{lm}$  sont proportionnels à une dérivée partielle de la fonction d'onde de l'échantillon évaluée sur l'apex de la pointe. Par exemple :

$$M_{st}^{00} \propto \Psi_s(\mathbf{r}), \quad M_{st}^{10} \propto \frac{\partial \Psi_s}{\partial z}(\mathbf{r}), \quad M_{st}^{21} \propto \frac{\partial^2 \Psi_s}{\partial z \partial x}(\mathbf{r}) \quad (3.63)$$

L'application quantitative de cette méthode est difficile à cause de l'expansion (3.62); elle est surtout utile pour comprendre l'effet d'une pointe de moment cinétique bien défini [34].

### *Réduction au recouvrement*

Finalement, la méthode de réduction au recouvrement consiste à exprimer le gradient d'une STO par une série finie de STO de moments cinétiques différents [129] afin de résoudre l'équation (3.60) de façon analogue à une intégrale de recouvrement. Cette méthode est peu utilisée compte tenu de la nécessité d'évaluer  $N_s N_t$  intégrales non-triviales à chaque pixel d'image.

### 3.4.4 Approximation de Tersoff-Hamann

Le premier modèle descriptif du STM remonte au travail pionnier de Tersoff et Hamann (TH) [28, 29] qui donnent une interprétation simple du courant tunnel :

$$I(\mathbf{r}) \propto V \sum_s |\Psi_s(\mathbf{r})|^2 \delta(E_s - E_F^{(s)}) \propto V \rho_s(E_F^{(s)}, \mathbf{r}) \quad (3.64)$$

$$dI/dV(\mathbf{r}) \propto \rho_s(E_F^{(s)}, \mathbf{r}) \quad (3.65)$$

à savoir que la conductance tunnel différentielle est proportionnelle à la LDOS de l'échantillon au niveau de Fermi au centre de l'apex. Dans ce modèle, les images topographiques sont simplement des isosurfaces de  $\rho(E_F, \mathbf{r})$ . Dû à sa simplicité, ce résultat demeure à la base de la compréhension des images STM ; il est inclus dans plusieurs logiciels exploitant la DFT [124].

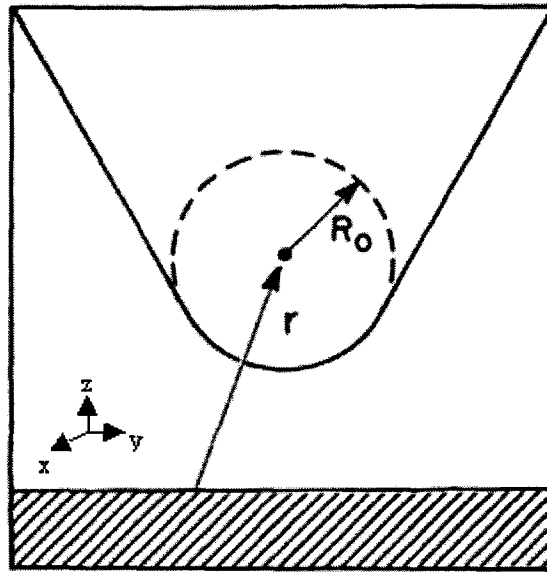


Figure 3.3 Modélisation sphérique de la pointe dans l'approximation de TH (adapté de [28]). Les orbitales de la pointe sont supposées de type  $s$  dans la barrière avec un rayon de courbure  $R_0$ . La pointe est positionnée en  $\mathbf{r}$  par rapport à l'origine de l'échantillon (hachuré).

Pour obtenir ce résultat, on suppose premièrement que les états de la pointe ont une symétrie sphérique (type  $s$ ). Dans la barrière tunnel, ils ont donc la forme asymptotique suivante (Figure 3.3) :

$$\Psi_t(\mathbf{R}) \simeq \frac{1}{kR_0} e^{-k(R-R_0)} \quad (3.66)$$

où  $R_0$  est le rayon de courbure de la pointe et  $k$  la longueur d'évanescence des fonctions d'onde dans le vide. Sur la surface de séparation, la transformée de Fourier de  $\Psi_t$  devient :

$$\mathcal{F}\{\Psi_t(\mathbf{R})\}(\mathbf{q}) = \frac{1}{2\pi} k^{-2} (1 + q^2/k^2)^{-1/2} \quad (3.67)$$

En supposant que les  $\Psi_s$  suivent la même évanescence en  $z$  dans la barrière et par l'équation (3.59), l'intégrale de Bardeen peut être assimilée à un flou exponentiel de  $\Psi_s$  sur la surface de séparation; autrement dit le microscope supprime les composants de Fourier de  $\Psi_s$  plus élevés que :

$$b \gg \pi \sqrt{\frac{2k}{R_0 + Z}} \quad (3.68)$$

ce qui donne une idée de la résolution de l'instrument. De plus, en raison de la forme asymptotique des  $\Psi_s$  dans la barrière, le flou exponentiel sur la surface  $\mathcal{S}$  est équivalent à l'évaluation de  $\Psi_s$  sur l'apex [28]. On retrouve donc l'élément de matrice :

$$M_{st}(\mathbf{r}) = A\Psi_s(\mathbf{r}) \quad (3.69)$$

qui est en fait le cas particulier  $l = m = 0$  de la méthode des dérivées analytiques (§3.4.3).

Si de plus on considère la limite des faibles températures et le régime des *bandes*

plates, en insérant (3.51) et (3.69) dans (3.40) on obtient :

$$dI/dV(\mathbf{r}, V) \propto \sum_s \rho_s(E_F^{(s)} + eV, \mathbf{r}) \equiv \rho(E_F^{(s)} + eV, \mathbf{r}) \quad (3.70)$$

$$I(\mathbf{r}, V) \propto \int_0^{eV} \rho(E_F^{(s)} + \epsilon, \mathbf{r}) d\epsilon \quad (3.71)$$

qui se réduit à (3.64-3.65) dans la limite des faibles tensions (équations 3.52-3.53).

Peu après la publication du travail original de Tersoff et Hamann, des efforts ont été entrepris pour améliorer la description de la structure électronique de la pointe [36]. En particulier, les surfaces semi-conductrices [130] et les pointes à densité d'état  $\rho_t(E_F)$  à prédominance  $d$  [34] sont mal décrites par le modèle primitif de TH.

La génération d'une image TH s'effectue en calculant séparément les facteurs de Fermi  $F_s(V)$  ou  $F'_s(V)$  puis les  $M_s(\mathbf{r}) = A\Psi_s(\mathbf{r})$  pour chaque pixel d'image par l'équation (3.1); cette opération globale s'effectue donc en  $O(n_x n_y n_z N_s)$  si l'évaluation des  $\psi_i(\mathbf{r})$  (équation 3.7) est dominante.

Étant donné que l'évaluation de  $M_s(\mathbf{r})$  ne nécessite pas de collaboration entre les pixels voisins, la méthode de Newton non contrainte en  $z$  est bien adaptée au mode topographique. Au lieu d'un développement linéaire habituel entre  $z_1$  et  $z_2$  toutefois, une interpolation exponentielle de  $I(z)$  est mieux adaptée au comportement attendu de la courbe et améliore la convergence vers  $z_0$ .

## CHAPITRE 4

### RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 4.1 Mise à jour d'une image

Cette section décrit les méthodes retenues pour mettre à jour une image STM lors d'une modification chimique de l'objet observé en trois étapes, à savoir la construction des matrices, la diagonalisation et l'évaluation du courant tunnel. Ce processus permet d'étudier l'effet d'une intrusion sur l'image STM de façon optimale.

Notre approche intrusive se base sur la réutilisation maximale des structures de données produites lors du calcul précédent avec la contrainte que la position des atomes inchangés demeure fixe après l'intrusion. De plus, nous ne sommes pas restreints à un traitement spécial pour le retrait, l'ajout, la modification de l'espèce chimique ou le déplacement des atomes dans le modèle. Autrement dit, la modification chimique apportée est spécifiée uniquement par un nouveau modèle atomique et de nouveaux paramètres semi-empiriques.

Lors de la construction des matrices  $H$  et  $S$ , il s'agit d'associer les fonctions de base inchangées aux fonctions de l'ancien modèle lorsqu'elles existent. Pour être considérées identiques, deux fonctions de base doivent avoir les mêmes paramètres qui sont définis dans l'équation (3.8). De plus, pour qu'un élément de matrice  $W_{ij}$  soit inchangé, les fonctions  $\psi_i$  et  $\psi_j$  doivent être identiques à celles utilisées dans le modèle précédent. On procède donc à la réorganisation de  $W \rightarrow W'$  selon les différents cas d'intrusion présentés à la Figure 4.1 :



1. L'introduction d'une lacune (Fig. 4.1(a)) entraîne le retrait de  $q$  fonctions de base centrées sur cet élément ;
2. La fonctionnalisation d'un site (Fig. 4.1(b)) entraîne l'ajout de  $p$  fonctions de base associées au nouvel élément ;
3. La substitution d'un atome par un atome différent (Fig. 4.1(c)) entraîne le retrait de  $q$  et l'ajout de  $p$  fonctions de base, où possiblement  $p = q$  si les éléments sont dans des colonnes rapprochées du tableau périodique.

En général, la modification chimique de la surface aura donc pour effet d'ajouter  $p$  nouvelles lignes et  $p$  nouvelles colonnes à  $W$ .

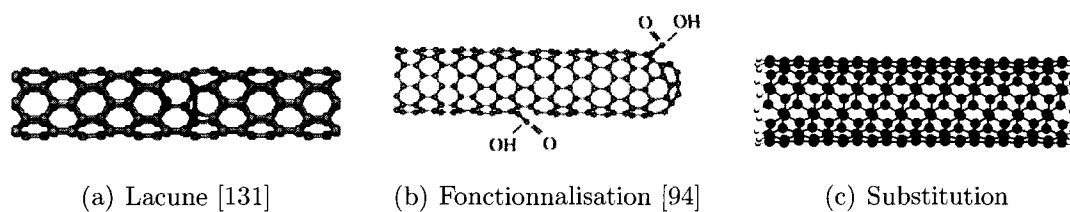


Figure 4.1 Différents cas d'intrusion sur un nanotube de carbone

Ainsi, la nouvelle matrice  $S'$  est reconstruite entièrement en mémoire en sélectionnant les valeurs pertinentes de l'ancienne matrice. Ce processus *ex situ* simplifie la réorganisation et le redimensionnement  $N \rightarrow N'$  de  $S$  tout en étant optimal si on suppose les transferts de mémoire négligeables par rapport au calcul des éléments  $S_{ij}$ . L'Hamiltonien  $H'$  est ensuite reconstruit à partir de l'équation (3.5) par un processus similaire. La première étape de formation des matrices passe donc de  $O(N^2)$  à  $O(pN)$  et devient habituellement négligeable en temps de calcul. Notons finalement que l'insertion d'une lacune ne demande aucun calcul significatif à cette étape.

Lors de la diagonalisation, nous voulons obtenir les énergies  $E'$  et les vecteurs propres  $V'$  du nouveau système dans la fenêtre d'énergie (3.13-3.14). Cependant, aucune relation simple n'existe entre les  $E, V$  et les  $E', V'$ . Une façon d'accélérer

la convergence de la diagonalisation par une méthode itérative lorsque  $S^{-1}H \simeq (S')^{-1}H'$  consiste à employer un vecteur propre du système précédent  $q_1 = V(E_F)$  avec l'espoir que le sous-espace de Krylov  $K(C', V(E_F), k')$  soit alors déjà quasi-invariant. Cette stratégie ne réduit toutefois pas l'ordre de la méthode et la diagonalisation demeure donc une étape limitante.

Finalement, le courant tunnel doit être réévalué en chaque pixel  $\mathbf{r}$  de l'image en raison de la difficulté à déterminer une zone localisée où l'intrusion aura un impact majeur. Il est possible par exemple que les états  $\Psi'_i(E_F)$  soient entièrement localisés sur l'impureté éliminant ainsi les autres caractéristiques de l'image. La modification chimique d'un système peut aussi entraîner des modifications à longue portée de la structure électronique (§1.2). L'évaluation du courant comprend donc les opérations suivantes :

1. Évaluer les fonctions de base  $\psi_s$  ( $\psi_t, \partial\psi_s/\partial z, \partial\psi_t/\partial z$ ) sur une grille dans l'espace réel ;
2. Former les  $\Psi_s$  ( $\Psi_t, \partial\Psi_s/\partial z, \partial\Psi_t/\partial z$ ) à l'aide des équations (3.1) et (3.57) ;
3. Évaluer les produits de convolution  $M_{st}(\mathbf{r})$  (formalisme de Bardeen) ;
4. Former l'image à l'aide des  $M_{st}(\mathbf{r})$  et  $F_{st}(V)$  de l'équation (3.38).

Les fonctions entre parenthèses sont uniquement requises pour la méthode de Bardeen. Rappelons également que l'évaluation des fonctions dans l'espace réel s'effectue sur l'apex de la pointe avec la technique de TH et sur la surface de séparation entre la pointe et la surface pour la méthode de Bardeen.

Les opérations 2 et 4 de la liste précédente dépendent des nouveaux coefficients  $V'_{ij}$  et  $M'_{st}(\mathbf{r})$  ; un nouveau calcul complet s'impose donc. Comme ce sont des combinaisons linéaires, ces étapes sont souvent négligeables en temps de calcul (si  $n_s \ll 40$ ). De plus, l'opération 3 est triviale dans le cas de TH (équation 3.69) et relativement efficace dans le cas de Bardeen par la technique de convolution rapide. En raison de

la forme des fonctions de base en  $e^{-\zeta r}$  (équation 3.7), l'opération 1 demeure donc en général une étape limitante pour un premier calcul d'image.

Lors de l'intrusion, nous pouvons alléger significativement l'évaluation des  $(\partial)\psi_i$  dans l'espace réel en conservant en mémoire les grilles des  $N'_s - p$  fonctions de base inchangées. Évidemment, cette stratégie suppose que la grille de la nouvelle image soit confondue avec celle de la précédente. L'opération 1 passe alors de  $O(Nn_xn_yn_z)$  à  $O(pn_xn_yn_z)$  ce qui la rend habituellement négligeable. Le gain observé en vitesse à cette étape d'évaluation du courant varie en général entre 40 et 95%; celui-ci est limité par les opérations de combinaisons linéaires et les produits de convolution.

En résumé, les étapes de construction des matrices et d'évaluation du courant tunnel diminuent d'un ordre de complexité lors d'une intrusion où un petit nombre  $p$  de nouvelles fonctions de base sont ajoutées. La diagonalisation demeure néanmoins l'étape limitante de la mise à jour d'une image.

## 4.2 Validation

### 4.2.1 Qualité de l'image

Cette section présente les résultats de nos calculs TH et Bardeen sur un système de tétracyanoéthylène (TCNE) sur une surface de Cu(100) (Figure 4.2). L'adsorption de ce fort accepteur d'électrons sur un métal induit une forte reconstruction de la surface et un transfert de charge partiel [132] que nous chercherons à représenter à l'aide de notre modèle. Par comparaison avec une image STM expérimentale et avec une simulation STM basée sur le formalisme plus rigoureux de Landauer-Büttiker, nous établirons la validité de notre approche en terme de représentation physique pour ce cas précis.

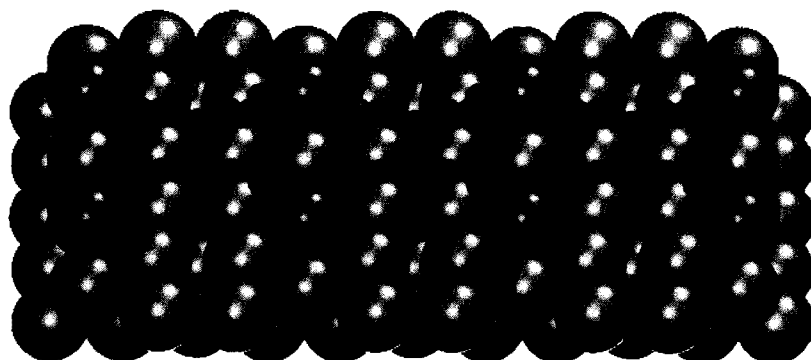


Figure 4.2 Modèle structural optimisé d'une chaîne de TCNE ( $C_6N_4$ ) sur une surface de Cu(100) fortement reconstruite. Ce modèle atomique réduit contient trois molécules de TCNE (vert et bleu) sur deux couches de Cu (cyan) dont les atomes les plus surélevés sont mis en évidence (ocre).

La figure 4.3(a) montre l'image STM expérimentale d'une chaîne de TCNE obtenue avec une pointe de Pt/Ir en mode topographique ( $V_0 = 1$  mV,  $I_0 = 5$  nA) [133]. Parmi les contrastes expérimentaux observés, on peut distinguer les caractéristiques suivantes :

1. Une protrusion centrale allongée autour du lien C=C et accompagnée de quatre renflements courts près des groupes CN ;
2. Des protrusions arrondies (parfois absentes) de part et d'autre de la chaîne ;
3. Des tranchées sombres à proximité des protrusions arrondies.

Cette image laisse supposer que les protrusions circulaires et les tranchées sont reliées soit à une forte reconstruction de la surface, soit à la formation de nanostructures TCNE-Cu provoquée par la diffusion d'adatoms de cuivre. Il est très difficile de discriminer à priori entre ces deux hypothèses sur la base des résultats STM.

La figure 4.3(b) [132] provient d'un calcul STM basé sur une version parallélisée [134] du formalisme de Landauer-Büttiker (LB) et des fonctions de Green [49, 50]

avec un Hamiltonien Hückel étendu [109]. Le modèle atomique utilisé dans cette simulation a été obtenu à la suite d'un calcul DFT-LDA dans lequel l'adsorption du TCNE sur le Cu(100) a donné lieu à une très forte reconstruction de la surface de Cu(100). La pointe utilisée dans cette simulation STM est composée de Pt(111). La présence des trois caractéristiques de la liste précédente et la correspondance entre la distance perpendiculaire calculée avec la DFT entre les protrusions circulaires ( $7.7 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ) et celle de l'image expérimentale ( $7.3 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ) ont permis de conclure à une forte reconstruction de la surface de cuivre plutôt qu'au mécanisme de diffusion d'adatoms. Cet exemple a permis de démontrer la pertinence de l'imagerie STM de synthèse pour discriminer entre différentes structures et différents mécanismes de surface pouvant apparaître.

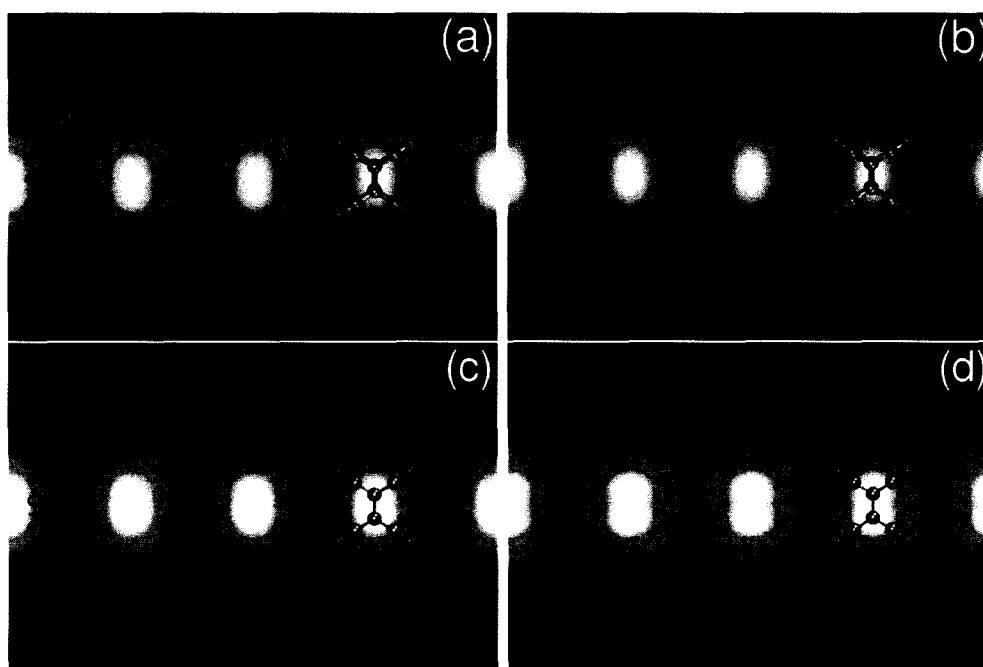


Figure 4.3 Images STM topographiques d'une chaîne de TCNE (a) obtenue expérimentalement avec une pointe de Pt/Ir ( $V_0 = 1 \text{ mV}$ ,  $I_0 = 5 \text{ nA}$ ) [133], (b) calculée sur une surface de Cu(100) fortement reconstruite avec une pointe de Pt(111) ( $V_0 = 1 \text{ mV}$ ,  $I_0 = 15 \text{ nA}$ ) avec l'approche de LB [132], (c) calculée sous les mêmes conditions par la méthode de Bardeen et (d) en employant l'approximation de TH.

La figure 4.3(c) montre le résultat d'un calcul de type Bardeen que nous avons ef-

fectué avec la méthode de convolution rapide pour le même système avec la surface reconstruite, les mêmes paramètres Hückel étendu et la même pointe Pt(111) que dans le cas 4.3(b). Néanmoins, le modèle atomique des électrodes de l'échantillon et de la pointe est limité à deux couches d'une surface reconstruite ( $\gamma_s = 0.1$  eV,  $\gamma_t = 0.5$  eV). Malgré l'absence des tranchées sombres autour des atomes surélevés de Cu de la surface reconstruite, la présence de la protrusion centrale, des renflements courts et longs et la distance perpendiculaire entre les protrusions arrondies ( $7.3 \pm 0.3$  Å) démontrent la qualité de notre approche perturbative qui demeure qualitativement semblable aux calculs sophistiqués qui demandent beaucoup plus de ressources informatiques [49, 50].

Les différences entre notre approche (Bardeen) et la méthode LB utilisée pour produire l'image 4.3(b) se situent à deux niveaux :

1. Nous faisons une description incomplète de la structure électronique des électrodes du substrat et de la pointe ;
2. Nous évaluons la "diffusion" électronique seulement au premier ordre dans la barrière tunnel à l'aide de l'équation (3.27).

Comme les tranchées sombres sont associées à des zones de densité électronique réduite [132] et que celles-ci n'apparaissent pas non plus sur notre image TH, nous pouvons conclure qu'une lacune significative de notre approche provient de notre description limitée des électrodes associées à la pointe et au substrat.

Finalement, la figure 4.3(d) montre le résultat d'un calcul TH appliqué au même modèle atomique que précédemment. On remarque la présence de la protrusion centrale, des renflements courts et des protrusions arrondies. La distance perpendiculaire entre les atomes de Cu surélevés ( $7.3 \pm 0.3$  Å) est semblable à la grandeur expérimentale. La densité d'états locale  $\rho(E_F^{(s)}, \mathbf{r})$  calculée positionne donc correctement les protrusions principales. Les contrastes en haut et en bas de la protrusion

centrale sont toutefois moins clairement représentés. Ce désaccord peut s'expliquer par l'asymétrie de la bande  $d$  de la pointe de Pt/Ir [135] dont on ne tient pas compte ici. En effet, si on refait le calcul avec la méthode de Bardeen mais en supprimant la contribution de la bande  $d$  de la pointe, on obtient un résultat semblable au calcul TH de la figure 4.3(d).

### 4.2.2 Performances

Cette section fournit des mesures et des analyses des performances de notre module d'imagerie intrusive. Nous comparerons ensuite notre technique (§4.1) aux approches de Landauer-Büttiker parallélisée [134], de Bardeen avec une surface de séparation adaptée [25, 55] et finalement de Bardeen à l'aide des fonctions de Green [52–54].

La synthèse des images du TCNE/Cu(100) de la section précédente (Figure 4.3) a nécessité 9.90 s pour TH (Fig. 4.3(d)) et 16.02 s pour Bardeen (Fig. 4.3(c)) en utilisant un seul processeur, comparativement à environ 80 heures de calcul cumulées sur une grappe de 14 processeurs par le code de transmission de LB (Fig. 4.3(b)) [134]. Compte tenu de la qualité des prédictions offertes par la méthode de Bardeen (§4.2.1), les performances observées sont donc très intéressantes.

Nous présentons maintenant le profilage détaillé de notre code sur ce même banc d'essai. Le tableau 4.1 montre le temps d'exécution des opérations principales de formation des matrices, de diagonalisation et de calcul du courant pour les deux approches développées.

Notons premièrement que les deux premières étapes pour la méthode de Bardeen comprennent aussi le calcul de la pointe qui est néanmoins négligeable par rapport au calcul du substrat ( $N_t = 90 \ll N_s = 1497$ ). De plus, la première étape de

Tableau 4.1 Profilage de la synthèse des images du TCNE/Cu(100)

Étape	Opération	TH ( $\pm 0.01$ s)	Bardeen ( $\pm 0.01$ s)
Matrices	a) Formation	0.32	0.33
Diagonalisation	a) Tridiagonalisation	5.30	5.30
	b) Bissection	0.88	0.88
Courant	a) Évaluation des $(\partial)\psi_i$	1.60	4.46
	b) Formation des $(\partial)\Psi_i$	1.75	4.07
	c) Convolutions	-	0.77
	d) Formation de l'image	0.05	0.21
<b>Total</b>		9.90	16.02

formation des matrices est déjà peu significative en temps de calcul ; comme sa complexité en  $O(N^2)$  croît moins vite que les étapes subséquentes, nous allons la négliger dans les prochaines discussions.

L'étape de diagonalisation comprend la tridiagonalisation  $O(N^3)$  et la recherche des valeurs propres par la méthode de la bissection  $O(Nn_s)$  où  $n_s$  ( $n_t$ ) est le nombre de valeurs propres de l'échantillon (pointe) contenues dans la fenêtre d'énergie. Comme seulement  $n_s = 36$  des 1497 valeurs propres ont été calculées, l'opération de bissection a été pratiquement anéantie en temps de calcul par rapport aux pilotes maîtres de LAPACK originaux en  $O(N^2)$  (23.30 s) qui représentent habituellement de 20 à 90% du temps de la diagonalisation. Étant donné la croissance cubique de l'opération de tridiagonalisation ce gain devient éventuellement plus faible lorsque  $N$  augmente.

La dernière étape d'évaluation du courant varie sensiblement en mode TH ou Bardeen. Pour les opérations (a) et (b) reportées au tableau 4.1, la différence provient principalement des dérivées partielles et des orbitales de la pointe qui sont évaluées sur la surface de séparation. Puisque l'opération (a) croît comme  $O(Nn_xn_yn_z)$  et (b) comme  $O(Nn_s n_x n_y n_z)$ , et que  $n_s$  augmente généralement avec  $N$ , les évaluations dans l'espace réel sont limitantes seulement pour des systèmes de taille petite à



moyenne. Dès que  $n_s$  dépasse quelques dizaines, l'opération (b) devient alors limitante. Notons que  $n_z$  peut représenter aussi bien le nombre de hauteurs constantes demandées que la taille de la grille de convergence topographique en  $z$  pour la méthode de la bisection ou encore le nombre d'itérations moyen pour la méthode de Newton.

L'opération (c) de convolution rapide n'a évidemment de sens que pour la méthode de Bardeen. À ce stade, cette opération est déjà relativement performante et croît comme  $O(n_s n_t n_x n_y n_z)$  donc n'est jamais limitante. Notons que le temps nécessaire pour effectuer cette opération a été minimisé en utilisant la méthode de convolution rapide (0.77 s) par rapport à la discrétisation du plan en  $O(n_s n_t n_x n_y n_z n_X n_Y)$  (26.09 s).

La dernière opération (d) qui combine les intégrales de Bardeen  $M_{st}(\mathbf{r})$  et les facteurs de Fermi  $F_{st}(V)$  pour former l'image augmente en  $O(n_s n_t n_V n_x n_y n_z)$ , où  $n_V$  est le nombre de voltages demandés (ici  $n_V = 1$ ) et où  $n_t = 1$  pour TH. Comme prévu, le temps nécessaire pour effectuer cette opération n'est pas significatif.

L'optimisation de la mise à jour d'une image permet d'enrayer les opérations (a) des étapes concernant les matrices et le courant lors d'une intrusion mineure où la plupart des fonctions de base demeurent inchangées ( $p \ll N$ ) (§4.1). Dans le cas du TCNE/Cu(100), nous pouvons réduire les temps de calcul à 8.14 s (TH) et 11.39 s (Bardeen) pour des gains respectifs de 17.8 et 28.9% par rapport au calcul complet de l'image.

En somme, l'usage de l'équation (3.11) plutôt que de traiter des électrodes périodiques par les fonctions de Green [52–54] permet les optimisations suivantes pour les méthodes de Bardeen et de TH :

1. Les résonances du massif dans la barrière  $\Psi(E, \mathbf{r})$  sont construites à partir

de la forme des états de surface  $\Psi_i(\mathbf{r})$  proches en énergie et indépendants de  $E$  (§3.2.4). Cela permet une seule évaluation de  $M_{st}(\mathbf{r})$  par paire d'états de surface ;

2. Les  $M_{st}$  n'ont pas à être calculés lorsque  $\Psi_s$  ou  $\Psi_t$  sont localisés loin de la barrière, ou encore lorsque les facteurs de Fermi  $F_{st}(V)$  sont négligeables pour tout  $V$  considéré.

De plus, nous avons choisi une surface de séparation dans le plan  $xy$  plutôt que sur des isosurfaces de la LDOS de l'échantillon [25, 55] traitées par convolutions rapides tridimensionnelles, pour les raisons suivantes :

1. Les convolutions sont pratiquement identiques lorsque la surface de séparation est située entre l'échantillon et la pointe en  $Z = (\mu - 1)z$ , où  $0.2 \leq \mu \leq 0.8$  ;
2. La dépendance topographique  $I(z)$  converge habituellement sur des grilles en  $z$  contenant aussi peu que 2-3 éléments.

Pour terminer, nous aimerions mentionner que la parallélisation du code est facilement envisageable en notant d'abord la dépendance entre les tâches successives à l'exception de l'opération (a) dans l'évaluation du courant qui peut être exécutée dès le début. Comme mentionné, l'opération (a) de construction des matrices est négligeable ; la diagonalisation peut être parallélisée par l'emploi de la librairie ScaLAPACK [136] pour un stockage *dense* et de P-ARPACK [137] et SuperLU\_DIST [138] pour un stockage *creux*. La dernière étape peut être soit entièrement parallélisée sur  $z$ , ou soit parallélisée sur les pixels  $x, y$  avec un MPI\_Gather [139].

### 4.2.3 Mode intrusif

Dans cette section, nous mettrons à l'épreuve notre module d'imagerie intrusive dans le cas de deux intrusions chimiques sur le benzène ( $C_6H_6$ ), à savoir la substitution d'un groupement C-H pour un atome de N pour donner la pyridine ( $C_5H_5N$ )

et le retrait de deux atomes de H contigus pour donner le benzyne ( $C_6H_4$ ). Nous comparerons nos résultats aux images expérimentales (figure 2.6) [39] et à une approche LB [134], en plus d'analyser le gain de performance obtenu par notre méthode de mise à jour (§4.1).

La figure 4.4 montre les images STM à hauteur constante du benzène (Fig. 4.4(a)), de la pyridine (Fig. 4.4(b)) et du benzyne (Fig. 4.4(c)) calculées à l'aide de notre implémentation de TH sur les molécules isolées. Notons qu'un calcul complet de l'image après une intrusion donne des résultats identiques, absents sur la figure. La dernière image du benzène fut obtenue en position "on-top" sur le Cu(100) avec une pointe de Pt(111) à l'aide de l'approche LB (Fig. 4.4(d)) [140]. Les mêmes paramètres Hückel étendu ont été utilisés pour ces quatre images.

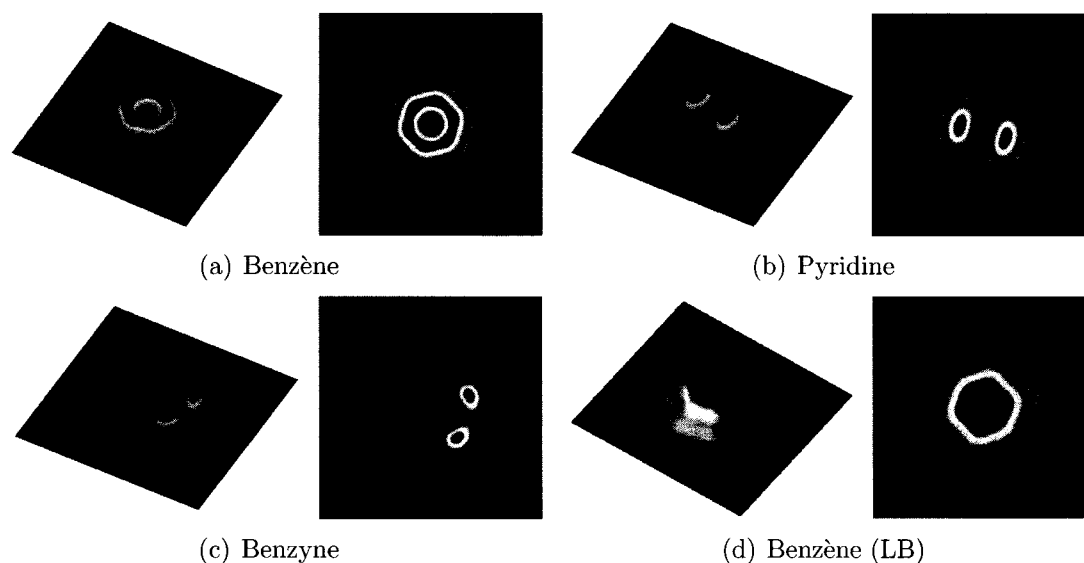


Figure 4.4 Images STM ( $V = 0.3$  V) à hauteur constante (a) du benzène ( $C_6H_6$ ), (b) de la pyridine ( $C_5H_5N$ ) et (c) du benzyne ( $C_6H_4$ ) calculées par notre implémentation de TH sur les molécules isolées. (d) Image du benzène adsorbé en position "on-top" sur le Cu(100) obtenu avec une pointe de Pt(111) et l'approche de LB [140].

Nous observons premièrement une ressemblance qualitative satisfaisante entre les deux images théoriques du benzène, ce qui indique la faible distortion des orbitales

moléculaires du benzène lorsque celui-ci est adsorbé sur le Cu(100). De plus, les trois images TH correspondent bien à la forme des plus hautes orbitales moléculaires occupées (HOMO) des molécules isolées correspondantes [141], ce qui valide notre implémentation. Notons que la structure aromatique  $\pi$  du benzène, composée à partir des orbitales atomiques parallèles C( $2p_z$ ), n'est pas affectée lors de la double déshydrogénation ; la HOMO du benzyne reflète toutefois la formation d'une liaison triple déformée dans le plan  $xy$  (Fig. 4.4(c)). Les différences entre nos images théoriques et les images expérimentales de la figure 2.6 [39] proviennent du mode à hauteur  $z$  constante et de la pointe sphérique de faible rayon  $R_0$  employées dans les simulations, facteurs ayant tous deux comme effet d'accentuer les contrastes des images simulées.

Notre calcul TH du benzène est effectué en seulement 60 ms sur un seul processeur, tandis que le calcul LB demande environ 1 h cumulée sur une grappe de 14 processeurs. Comme ce premier calcul est passé presque exclusivement à l'opération (a) dans le calcul du courant, les mises à jour de l'image pour  $p = 4$  (0) nouvelles fonctions de base sur un total de  $N' = 29$  (28) pour la pyridine (benzyne) s'effectuent plus rapidement que la précision des appels de chronométrage (10 ms). Ce gain de performance s'explique par le petit nombre de combinaisons linéaires ( $n'_s = 1$ ) nécessaires dans l'opération (b) de formation des fonctions d'onde moléculaires. En somme, des gains de performance substantiels sont possibles dans le contexte du problème inverse sur des systèmes moléculaires de faible taille.

#### 4.2.4 Taille du système

Cette section recense nos calculs effectués sur des nanotubes de carbone (CNT) (5,5) d'une longueur variant de 1.23 nm ( $N = 900$ ) à 184.5 nm ( $N = 135000$ ). Nous démontrerons l'efficacité de la méthode de diagonalisation itérative sur les

Tableau 4.2 Diagonalisation de  $S^{-1}H$  pour des CNT (5,5) de différentes tailles

Taille $N_{atm}$	Taux de remplissage $x$ (%)	Méthode directe ( $\pm 0.01$ s)	Méthode itérative ( $\pm 0.01$ s)
100	79.30	1.28	1.53
300	36.77	31.02	19.70
500	23.30	128.78	52.31
1500	8.18	3456.80	501.42
2500	4.96	28862.41	1281.03
5000	2.50	-	5682.04
10000	1.25	-	29634.59
15000	0.84	-	-

ressources utilisées et sur le temps d'exécution.

Le tableau 4.2 montre le taux de remplissage  $x$  des matrices  $S$  et  $H$  ainsi que le chronométrage de la diagonalisation directe et itérative dans une fenêtre d'énergie de  $[E_F, E_F + 0.3 \text{ eV}]$  ( $n_s = 7-1200$ ) pour des CNT (5,5) de 100 à 15000 atomes. Les électrons de valence du carbone y sont décrits par les orbitales  $2s$ ,  $2p$  et  $3d$  pour donner  $N = 9N_{atm}$ . Les tirets ('-') correspondent à la limite de la mémoire vive de la machine (12 Go). De plus, le niveau de Fermi obtenu par la méthode directe converge rapidement vers  $E_F = -11.468869 \text{ eV}$ ; ce paramètre est donc fourni à la méthode itérative lorsque  $N_{atm} > 2500$  tel qu'expliqué à la liste de la page 33.

On remarque premièrement que le nombre d'éléments non-nuls asymptotique est  $n_{nz} = xN^2 \simeq 126N$  correspondant au fait que chaque C a en moyenne 14 plus proches voisins où  $R_{ij} < 10 \text{ \AA}$  et  $S_{ij} > 10^{-8}$  dans un CNT (5,5). Ce besoin linéaire en mémoire permet donc de traiter des systèmes 4 fois plus gros que la méthode directe ( $O(N^2)$ ); la nécessité de conserver en mémoire les vecteurs de Lanczos ( $O(Nn_s)$ ), les indices des valeurs non-nulles et les matrices  $L$  et  $U$  empêchent des gains plus importants.

On remarque également que lorsque  $N \geq 1000$ , la méthode itérative ( $O(n_{nz}n_s) \simeq$

$O(N^2)$  car généralement  $n_s = O(N)$  lorsque la fenêtre est fixée) devient beaucoup plus performante que la méthode directe ( $O(N^3)$ ) qui est alors limitée par l'opération de tridiagonalisation (a). De plus, la méthode itérative gagne en performance lors d'une réduction de la fenêtre d'énergie, contrairement à la méthode directe qui est fixe lorsque  $N \geq 1000$ . Notons que les taux de remplissage des matrices  $L$  et  $U$  sont légèrement supérieurs mais du même ordre de grandeur que ceux de  $H - E_0S$  ce qui permet la résolution de l'équation (3.26) en  $O(N)$ .

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus dans [142] compte tenu du nombre de processeurs utilisés. En effet, les bibliothèques parallèles P-ARPACK [137] et SuperLU\_DIST [138] permettent de distribuer les matrices parmi les processeurs ce qui augmente la taille des systèmes traitables en plus d'accélérer le calcul.

## CHAPITRE 5

### CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons développé un module d'imagerie de synthèse STM intrusive et nous l'avons appliqué aux systèmes de TCNE/Cu(100), de benzène et de composés apparentés et de nanotubes de carbone. Nous avons obtenu des gains de performance de 10000 à 60000 par rapport à une approche plus sophistiquée de type Landauer-Büttiker semi-empirique [49, 50] tout en produisant des images qualitativement semblables dans la majorité des cas. Globalement, notre approche est le fruit d'une combinaison innovatrice de méthodes de physico-chimie quantique performantes permettant de considérer efficacement des systèmes moléculaires qui subissent une succession de transformations (intrusions) chimiques. Parmi celles identifiées au §2.3, on compte la substitution d'un atome ou d'un groupement, le retrait d'un atome ou d'un groupement et la fonctionnalisation d'un site.

Les pilotes maîtres de LAPACK ont d'abord été modifiés pour traiter une diagonalisation partielle, obtenant ainsi des gains de 20 à 90% sur cette étape limitante. L'algorithme itératif de Lanczos devient plus performant que la méthode directe lorsque  $N \geq 1000$  et permet de traiter des systèmes de taille jusqu'à 4 fois plus élevée grâce à une représentation *creuse* des matrices en mémoire.

L'évaluation du courant tunnel par la méthode perturbative de Bardeen reste appropriée à condition que la distance pointe-échantillon demeure suffisamment grande ( $z > 5 \text{ \AA}$ ). Par exemple, nous avons pu associer la présence, la forme et la position des protrusions principales sur les images STM d'une chaîne de TCNE sur le Cu(100) à une forte reconstruction de la surface de cuivre à l'aide de cette méthode. Après l'analyse de la densité d'états locale obtenue, nous croyons que

les lacunes de notre approche proviennent principalement de la description incomplète des électrodes de l'échantillon. Comme l'approximation de TH produit des protrusions bien positionnées mais de formes différentes, nous concluons qu'une description détaillée de la pointe joue un rôle significatif sur les images obtenues. Par ailleurs, notre implémentation de l'intégrale de Bardeen  $M_{st}(\mathbf{r})$  par convolution rapide est environ 30 fois plus efficace que la méthode de discrétisation du plan. L'efficacité de notre approche provient notamment du choix d'une surface de séparation  $\mathcal{S}$  plane et d'un traitement partiel des électrodes du substrat et de la pointe par des modèles atomiques réduits (§4.2.2).

Finalement, nous avons optimisé le processus de mise à jour d'une image suite à une intrusion chimique. Notre approche se base sur la réutilisation maximale des structures de données associées aux fonctions de base inchangées dans un modèle de liaisons fortes. Cela permet de réduire d'un ordre de grandeur la complexité algorithmique associée aux étapes de formation des matrices et d'évaluation des  $(\partial)\psi_i$  dans l'espace réel pour le calcul du courant. Les étapes de diagonalisation et de formation des  $(\partial)\Psi_i$  demeurent du même ordre ( $O(N^3)$  et  $O(Nn_s)$  respectivement) et par conséquent deviennent des étapes limitantes pour les systèmes de taille moyenne et grande ( $N \geq 500$  ou  $n_s \gg 10$ ). Toutefois, la connaissance du niveau de Fermi  $E_F$  peut permettre de passer d'une méthode de diagonalisation directe à une méthode itérative lors de la mise à jour, réduisant ainsi le coût associé à cette étape.

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre plus général du problème inverse en microscopie à effet tunnel. En permettant de considérer des évolutions mineures autour du point d'équilibre d'un système de référence, nous nous approchons de l'objectif de déterminer les paramètres structuraux de l'échantillon et de la pointe à partir d'une régression des images théoriques sur les images expérimentales. Une suite logique de ce travail consisterait à adapter le microscope numérique aux



systemes dynamiques pour permettre au systeme d'evoluer substantiellement par rapport à sa configuration d'origine afin d'observer des phenomenes plus generaux d'intrusion physique. Un autre aspect interessant à developper serait l'intrusion chimique et physique sur des systemes comprenant des contacts semi-infinis dans un formalisme de transmission.

## RÉFÉRENCES

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 49, no. 1, pp. 57–61, 1982.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "Tunneling through a controllable vacuum gap," *Applied Physics Letters*, vol. 40, p. 178, 1982.
- [3] C. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*. Oxford University Press, New York, 1993.
- [4] D. Cyr, B. Venkataraman, and G. Flynn, "STM investigations of organic molecules physisorbed at the liquid-solid interface," *Chemistry of Materials*, vol. 8, no. 8, pp. 1600–1615, 1996.
- [5] M. Schmid, "IAP/TU Wien STM Gallery." [http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM\\_Gallery/](http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/), 2005.
- [6] R. Feenstra and J. Stroscio, "Methods of tunneling spectroscopy," *Scanning Tunneling Microscopy*. Edited by W. J. Kaiser and J. A. Stroscio, Academic Press, San Diego, 1993.
- [7] B. Stipe, M. Rezaei, and W. Ho, "Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy," *Science*, vol. 280, no. 5370, p. 1732, 1998.
- [8] N. Lorente and M. Persson, "Theory of single molecule vibrational spectroscopy and microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 85, no. 14, pp. 2997–3000, 2000.
- [9] A. Foster and W. Hofer, *Scanning probe microscopy : Atomic scale engineering by forces and currents*. Springer, 2006.
- [10] J. Cerdá, A. Michaelides, M. Bocquet, P. Feibelman, T. Mitsui, M. Rose, E. Fomin, and M. Salmeron, "Novel water overlayer growth on Pd(111)

- characterized with scanning tunneling microscopy and density functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 93, pp. 116101–116101, 2004.
- [11] J. Kroger, N. Néel, H. Jensen, R. Berndt, R. Rurali, and N. Lorente, “Molecules on vicinal Au surfaces studied by scanning tunnelling microscopy,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, no. 13, p. 51, 2006.
- [12] J. Kröger, H. Jensen, R. Berndt, R. Rurali, and N. Lorente, “Molecular orbital shift of perylenetetracarboxylic-dianhydride on gold,” *Chemical Physics Letters*, vol. 438, no. 4-6, pp. 249–253, 2007.
- [13] C. Vericat, G. Andreasen, M. Vela, H. Martin, and R. Salvarezza, “Following transformation in self-assembled alkanethiol monolayers on Au(111) by in situ scanning tunneling microscopy,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, p. 6672, 2001.
- [14] R. Berndt, R. Gaisch, J. Gimzewski, B. Reihl, R. Schlittler, W. Schneider, and M. Tschudy, “Photon emission at molecular resolution induced by a scanning tunneling microscope,” *Science*, vol. 262, no. 5138, pp. 1425–1427, 1993.
- [15] R. Berndt, R. Gaisch, W. Schneider, J. Gimzewski, B. Reihl, R. Schlittler, and M. Tschudy, “Atomic resolution in photon emission induced by a scanning tunneling microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 74, no. 1, pp. 102–105, 1995.
- [16] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, and K. Kern, “Probing hot-electron dynamics at surfaces with a cold scanning tunneling microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 22, pp. 4516–4519, 1999.
- [17] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M. Crommie, and N. Wingreen, “Tunneling into a single magnetic atom : Spectroscopic evidence of the Kondo resonance,” *Science*, vol. 280, no. 5363, p. 567, 1998.

- [18] L. Gross, F. Moresco, L. Savio, A. Gourdon, C. Joachim, and K. Rieder, "Scattering of surface state electrons at large organic molecules," *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 056103, 2000.
- [19] J. Stroscio and D. Eigler, "Atomic and molecular manipulation with the scanning tunneling microscope," *Science*, vol. 254, no. 5036, pp. 1319–1326, 1991.
- [20] M. Crommie, C. Lutz, and D. Eigler, "Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface," *Science*, vol. 262, no. 5131, pp. 218–220, 1993.
- [21] S. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K. Rieder, "Inducing all steps of a chemical reaction with the scanning tunneling microscope tip : Towards single molecule engineering," *Physical review letters*, vol. 85, no. 13, pp. 2777–2780, 2000.
- [22] F. Moresco, G. Meyer, K. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, "Conformational changes of single molecules induced by scanning tunneling microscopy manipulation : A route to molecular switching," *Physical Review Letters*, vol. 86, no. 4, pp. 672–675, 2001.
- [23] Q. Chen and N. Richardson, "Enantiomeric interactions between nucleic acid bases and amino acids on solid surfaces," *Nature Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 324–328, 2003.
- [24] J. Dunphy, P. Sautet, D. Ogletree, and M. Salmeron, "Approach to surface structure determination with the scanning tunneling microscope : Multiple-gap imaging and electron-scattering quantum-chemistry theory," *Physical Review B*, vol. 52, no. 15, pp. 11446–11456, 1995.
- [25] Ó. Paz, I. Brihuega, J. Gómez-Rodríguez, and J. Soler, "Tip and surface determination from experiments and simulations of scanning tunneling microscopy and spectroscopy," *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 056103, 2005.

- [26] M. Hove, J. Cerdá, P. Sautet, M. Bocquet, and M. Salmeron, "Surface structure determination by STM vs LEED," *Progress in Surface Science*, vol. 54, no. 3-4, pp. 315–329, 1997.
- [27] M. Bocquet, J. Cerdá, and P. Sautet, "Transformation of molecular oxygen on a platinum surface : A theoretical calculation of STM images," *Physical Review B*, vol. 59, pp. 15437–15445, 1999.
- [28] J. Tersoff and D. R. Hamann, "Theory and application for the scanning tunneling microscope," *Physical Review Letters*, vol. 50, pp. 1998–2001, Jun 1983.
- [29] J. Tersoff and D. R. Hamann, "Theory of the scanning tunneling microscope," *Physical Review B*, vol. 31, pp. 805–813, Jan 1985.
- [30] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, "(111) facets as the origin of reconstructed au(110) surfaces," *Surface Science*, vol. 131, no. 1, pp. L379 – L384, 1983.
- [31] L. Zotti, G. Teobaldi, K. Palotas, W. Ji, H. Gao, and W. Hofer, "Adsorption of benzene, fluorobenzene and meta-di-fluorobenzene on Cu(110) : A computational study," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, no. 10, 2008.
- [32] N. Lorente, M. Hedouin, R. Palmer, and M. Persson, "Chemisorption of benzene and STM dehydrogenation products on Cu(100)," *Physical Review B*, vol. 68, p. 155401, 2003.
- [33] C. Chen, "Tunneling matrix elements in three-dimensional space : The derivative rule and the sum rule," *Physical Review B*, vol. 42, no. 14, p. 8841, 1990.
- [34] C. Chen, "Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 65, no. 4, pp. 448–451, 1990.

- [35] J. Bardeen, "Tunneling from a many-body point of view," *Physical Review Letters*, vol. 6, pp. 57–59, 1960.
- [36] J. Tersoff, "Method for the calculation of scanning tunneling microscope images and spectra," *Physical Review B*, vol. 40, no. 17, pp. 11990–11993, 1989.
- [37] P. Sautet and C. Joachim, "Calculation of the benzene on rhodium STM images," *Chemical Physics Letters*, vol. 185, no. 1-2, pp. 23–30, 1991.
- [38] P. Sautet and C. Joachim, "Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach," *Physical Review B*, vol. 38, no. 17, p. 12238, 1988.
- [39] L. Lauhon and W. Ho, "Single-molecule chemistry and vibrational spectroscopy : Pyridine and benzene on Cu(001)," *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 104, no. 11, pp. 2463–2467, 2000.
- [40] B. Rogers, J. Shapter, and M. Ford, "Ab initio study of benzene adsorption on the Cu(110) surface and simulation of STM images," *Surface Science*, vol. 548, no. 1-3, pp. 29–40, 2004.
- [41] S. Stranick, M. Kamna, and P. Weiss, "Nucleation, formation, and stability of benzene islands on Cu{111}," *Nanotechnology*, vol. 7, no. 4, pp. 443–446, 1996.
- [42] J. Pascual, J. Jackiw, K. Kelly, H. Conrad, H. Rust, and P. Weiss, "Local electronic structural effects and measurements on the adsorption of benzene on Ag(110)," *Physical Review B*, vol. 62, no. 19, pp. 12–12, 2000.
- [43] H. Ohtani, R. Wilson, S. Chiang, and C. Mate, "Scanning tunneling microscopy observations of benzene molecules on the Rh(111)-(3×3)(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 2CO) surface," *Physical Review Letters*, vol. 60, no. 23, p. 2398, 1988.
- [44] C. Morin, D. Simon, and P. Sautet, "Chemisorption of benzene on Pt(111), Pd(111), and Rh(111) metal surfaces : A structural and vibrational compari-

- son from first principles,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 18, pp. 5653–5665, 2004.
- [45] P. Sautet and C. Joachim, “Electronic interference produced by a benzene embedded in a polyacetylene chain,” *Chemical Physics Letters*, vol. 153, no. 6, pp. 511–516, 1988.
- [46] P. Weiss and D. Eigler, “Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images : Benzene on Pt{111},” *Physical Review Letters*, vol. 71, no. 19, pp. 3139–3142, 1993.
- [47] P. Sautet and M. Bocquet, “Shape of molecular adsorbates in STM images : A theoretical study of benzene on Pt(111),” *Physical Review B*, vol. 53, no. 8, pp. 4910–4925, 1996.
- [48] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, “Generalized many-channel conductance formula with application to small rings,” *Physical Review B*, vol. 31, no. 10, pp. 6207–6215, 1985.
- [49] J. Cerdá, M. Van Hove, P. Sautet, and M. Salmeron, “Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 24, pp. 15885–15899, 1997.
- [50] J. Cerdá, A. Yoon, M. Van Hove, P. Sautet, M. Salmeron, and G. Somorjai, “Efficient method for the simulation of STM images. II. Application to clean Rh(111) and Rh(111)+c(4 × 2)-2S,” *Physical Review B*, vol. 56, no. 24, pp. 15900–15918, 1997.
- [51] R. Landauer, “Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices,” *Philosophical magazine*, vol. 21, no. 172, pp. 863–867, 1970.
- [52] W. Hofer and J. Redinger, “Scanning tunneling microscopy of binary alloys : First principles calculation of the current for PtX(100) surfaces,” *Surface Science*, vol. 447, no. 1-3, pp. 51–61, 2000.

- [53] W. Hofer, "Challenges and errors : Interpreting high resolution images in scanning tunneling microscopy," *Progress in Surface Science*, vol. 71, no. 5-8, pp. 147-183, 2003.
- [54] W. Hofer, "A guide to simulation of STM images and spectra from first principles : bSKAN 3.6," 2005.
- [55] Ó. Paz and J. Soler, "Efficient and reliable method for the simulation of scanning tunneling images and spectra with local basis sets," *Physica status solidi (c)*, vol. 243, no. 5, pp. 1080-1094, 2006.
- [56] L. Keldysh, "Diagram technique for nonequilibrium processes," *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, vol. 47, no. 4, pp. 151-165, 1964.
- [57] S. Datta, "Nanoscale device modeling : The Green's function method," *Superlattices and Microstructures*, vol. 28, no. 4, pp. 253-278, 2000.
- [58] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Pres, 1995.
- [59] S. N. Yaliraki, M. Kemp, and M. A. Ratner, "Conductance of molecular wires : Influence of molecule-electrode binding," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 14, pp. 3428-3434, 1999.
- [60] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. Reifengerger, J. Henderson, and C. Kubiak, "Conductance spectra of molecular wires," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, p. 2874, 1998.
- [61] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, "Electronic conduction through organic molecules," *Phys. Rev. B*, vol. 53, pp. R7626-R7629, Mar 1996.
- [62] W. Tian, S. Datta, S. Hong, R. G. Reifengerger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, "Resistance of molecular nanostructures," *Physica E*, vol. 1, pp. 304-309, 1997.



- [63] S. Datta, D. Janes, R. Andres, C. Kubiak, and R. Reifenberger, "Molecular ribbons," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 13, pp. 1347–1354, 1998.
- [64] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. Henderson, and C. Kubiak, "Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 79, no. 13, pp. 2530–2533, 1997.
- [65] P. Damle, A. Ghosh, and S. Datta, "First-principles analysis of molecular conduction using quantum chemistry software," *Chemical Physics*, vol. 281, no. 2-3, pp. 171–187, 2002.
- [66] P. Damle, A. Ghosh, and S. Datta, "Unified description of molecular conduction : From molecules to metallic wires," *Physical Review B*, vol. 64, no. 20, pp. 201403–201403, 2001.
- [67] J. Taylor, H. Guo, and J. Wang, "Ab initio modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices," *Physical Review B*, vol. 63, no. 24, pp. 245407–245407, 2001.
- [68] M. Brandbyge, J. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, "Density-functional method for nonequilibrium electron transport," *Physical Review B*, vol. 65, no. 16, pp. 165401–165401, 2002.
- [69] V. Mujica, A. Roitberg, and M. Ratner, "Molecular wire conductance : Electrostatic potential spatial profile," *Journal of Chemical Physics*, vol. 112, p. 6834, 2000.
- [70] K. Bevan, D. Kienle, H. Guo, and S. Datta, "First-principles nonequilibrium analysis of STM-induced molecular negative-differential resistance on Si(100)," *Physical Review B*, vol. 78, p. 035303, 2008.

- [71] K. Bevan, F. Zahid, D. Kienle, and H. Guo, "First-principles analysis of the STM image heights of styrene on Si(100)," *Physical Review B*, vol. 76, no. 4, p. 45325, 2007.
- [72] T. Kawamoto, "STM images of molecules on a metallic surface : A fast calculation based on a self-consistent semiempirical molecular orbital method," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 21, pp. 4913–4916, 2004.
- [73] V. Hallmark and S. Chiang, "Predicting STM images of molecular adsorbates," *Surface science*, vol. 329, no. 3, pp. 255–268, 1995.
- [74] F. Faglioni, C. Claypool, N. Lewis, and W. Goddard III, "Theoretical description of the STM images of alkanes and substituted alkanes adsorbed on graphite," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 31, pp. 5996–6020, 1997.
- [75] P. Lippel, R. Wilson, M. Miller, C. Wöll, and S. Chiang, "High-resolution imaging of copper-phthalocyanine by scanning-tunneling microscopy," *Physical Review Letters*, vol. 62, no. 2, pp. 171–174, 1989.
- [76] P. Sautet and C. Joachim, "Interpretation of STM images : Copper-phthalocyanine on copper," *Surface Science*, vol. 271, no. 3, pp. 387–394, 1992.
- [77] J. Gimzewski and C. Joachim, "Nanoscale science of single molecules using local probes," *Science*, vol. 283, no. 5408, p. 1683, 1999.
- [78] W. Ho, "Inducing and viewing bond selected chemistry with tunneling electrons," *Accounts of Chemical Research*, vol. 31, no. 9, pp. 567–573, 1998.
- [79] P. Weiss, "Analytical applications of scanning tunneling microscopy," *Trends in Analytical Chemistry*, October 1993.
- [80] P. Sautet, "Images of adsorbates with the scanning tunneling microscope : Theoretical approaches to the contrast mechanism," *Chemical Reviews*, vol. 97, no. 4, pp. 1097–1116, 1997.

- [81] G. Briggs and A. Fisher, "STM experiment and atomistic modelling hand in hand : Individual molecules on semiconductor surfaces," *Surface Science Reports*, vol. 33, no. 1, p. 1, 1999.
- [82] A. Foster, W. Hofer, and A. Shluger, "Quantitative modelling in scanning probe microscopy," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, no. 5, pp. 427–434, 2001.
- [83] N. Lang, "Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscope," *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 11, pp. 1164–1167, 1986.
- [84] I. Tilinin, M. Rose, J. Dunphy, M. Salmeron, and M. Van Hove, "Identification of adatoms on metal surfaces by STM : Experiment and theory," *Surface science*, vol. 418, no. 3, pp. 511–520, 1998.
- [85] M. Salmeron, P. Sautet, and J. Dunphy, "The origin of STM contrast differences for inequivalent S atoms on a Mo(100) surface," *Surface Science*, vol. 364, no. 3, pp. 335–344, 1996.
- [86] P. Sautet, "Atomic adsorbate identification with the STM : A theoretical approach," *Surface Science*, vol. 374, no. 1, pp. 406–417, 1997.
- [87] M. Bocquet and P. Sautet, "STM and chemistry : A qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface," *Surface science*, vol. 360, no. 1-3, pp. 128–136, 1996.
- [88] M. Pedersen, M. Bocquet, P. Sautet, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher, "CO on Pt(111) : Binding site assignment from the interplay between measured and calculated STM images," *Chemical Physics Letters*, vol. 299, no. 5, pp. 403–409, 1999.
- [89] W. Ho, "Single-molecule chemistry," *Journal of Chemical Physics*, vol. 117, p. 11033, 2002.
- [90] H. Lesnard, M. Bocquet, and N. Lorente, "Dehydrogenation of aromatic molecules under a scanning tunneling microscope : Pathways and inelastic spec-

- troscopy simulations,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 14, pp. 4298–4305, 2007.
- [91] P. Sloan, M. Hedouin, R. Palmer, and M. Persson, “Mechanisms of molecular manipulation with the scanning tunneling microscope at room temperature : Chlorobenzene/Si(111)-(7 × 7),” *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 11, p. 118301, 2003.
- [92] P. Weiss, M. Kamna, T. Graham, and S. Stranicks, “Imaging benzene molecules and phenyl radicals on Cu{111},” *Langmuir*, vol. 14, no. 6, pp. 1284–1289, 1998.
- [93] V. Hallmark, S. Chiang, K. Meinhardt, and K. Hafner, “Observation and calculation of internal structure in scanning tunneling microscopy images of related molecules,” *Physical Review Letters*, vol. 70, no. 24, pp. 3740–3743, 1993.
- [94] K. Balasubramanian and M. Burghard, “Chemically functionalized carbon nanotubes,” *Small*, vol. 1, no. 2, 2005.
- [95] Y. He, C. Zhang, C. Cao, and H. Cheng, “Effects of strain and defects on the electron conductance of metallic carbon nanotubes,” *Physical Review B*, vol. 75, no. 23, 2007.
- [96] M. Strano, C. Dyke, M. Usrey, P. Barone, M. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. Hauge, J. Tour, and R. Smalley, “Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization,” *Science*, vol. 301, no. 5639, pp. 1519–1522, 2003.
- [97] S. Lemay, J. Janssen, M. van den Hout, M. Mooij, M. Bronikowski, P. Willis, R. Smalley, L. Kouwenhoven, and C. Dekker, “Two-dimensional imaging of electronic wavefunctions in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 412, no. 6847, pp. 617–620, 2001.

- [98] D. Carroll, P. Redlich, P. Ajayan, J. Charlier, X. Blase, A. De Vita, and R. Car, "Electronic structure and localized states at carbon nanotube tips," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 14, pp. 2811–2814, 1997.
- [99] L. Cahill, Z. Yao, A. Adronov, J. Penner, K. Moonosawmy, P. Kruse, and G. Goward, "Polymer-functionalized carbon nanotubes investigated by solid-state nuclear magnetic resonance and scanning tunneling microscopy," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 31, pp. 11412–11418, 2004.
- [100] C. Claypool, F. Faglioni, W. Goddard III, H. Gray, N. Lewis, and R. Marcus, "Source of image contrast in STM images of functionalized alkanes on graphite : A systematic functional group approach," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 31, pp. 5978–5995, 1997.
- [101] R. Hoffmann, "An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 39, p. 1397, 1963.
- [102] D. Kienle, J. Cerdá, and A. Ghosh, "Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. I. Carbon nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 043714, 2006.
- [103] W. Matthew, C. Foulkes, and R. Haydock, "Tight-binding models and density-functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 17, pp. 12520–12536, 1989.
- [104] M. Whangbo and R. Hoffmann, "Counterintuitive orbital mixing," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, p. 5498, 1978.
- [105] A. Bouferguene and M. Fares, "STOP : A Slater-type orbital package for molecular electronic structure determination," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 57, pp. 801–810, 1996.
- [106] J. Rico, R. Lopez, A. Aguado, I. Ema, and G. Ramirez, "Reference program for molecular calculations with Slater-type orbitals," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 19, no. 11, pp. 1284–1293, 1998.

- [107] P. Gill, "Molecular integrals over Gaussian basis functions," *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 25, pp. 141–163, 1994.
- [108] G. Landrum and W. Glassey, "YAeHMOP extended Hückel molecular orbital package ver 3.0." <http://sourceforge.net/projects/yaehmop>, 2001.
- [109] J. Cerdá and F. Soria, "Accurate and transferable extended Hückel-type tight-binding parameters," *Physical Review B*, vol. 61, no. 12, pp. 7965–7971, 2000.
- [110] I. Guseinov, A. Oezmen, U. Atav, and H. Yueksel, "Computation of overlap integrals over Slater-type orbitals using auxiliary functions," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 67, no. 4, pp. 199–204, 1998.
- [111] R. Mulliken, C. Rieke, D. Orloff, and H. Orloff, "Formulas and numerical tables for overlap integrals," *Journal of Chemical Physics*, vol. 17, p. 1248, 1949.
- [112] Z. Romanowski and S. Krukowski, "Numerical evaluation of overlap integrals between atomic orbitals," *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 848, no. 1-3, pp. 34–39, 2008.
- [113] J. W. Demmel, S. C. Eisenstat, J. R. Gilbert, X. S. Li, and J. W. H. Liu, "A supernodal approach to sparse partial pivoting," *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, vol. 20, no. 3, pp. 720–755, 1999.
- [114] S. Datta, *Quantum transport : Atom to transistor*. Cambridge University Press, 2005.
- [115] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, and D. Sorensen, *LAPACK Users' Guide*. Philadelphia, PA : Society for Industrial and Applied Mathematics, third ed., 1999.
- [116] R. C. Whaley and A. Petitet, "Minimizing development and maintenance costs in supporting persistently optimized BLAS," *Soft-*

- ware : Practice and Experience*, vol. 35, pp. 101–121, February 2005.  
<http://www.cs.utsa.edu/~whaley/papers/spercw04.ps>.
- [117] G. Golub and C. Van Loan, *Matrix computations*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore, 1996.
- [118] R. Lehoucq, D. Sorensen, and C. Yang, “ARPACK Users’ Guide : Solution of large-scale eigenvalue problems with implicitly restarted Arnoldi methods,” *SIAM, Philadelphia*, 1998.
- [119] I. Dhillon, *A new  $O(N^2)$  algorithm for the symmetric tridiagonal eigenvalue/eigenvector problem*. PhD thesis, University of California, Berkeley, 1997.
- [120] D. Calvetti, L. Reichel, and D. Sorensen, “An implicitly restarted Lanczos method for large symmetric eigenvalue problems,” *Electronic Transactions on Numerical Analysis*, vol. 2, pp. 1–21, 1994.
- [121] F. Zahid, M. Paulsson, and S. Datta, “Electrical conduction through molecules,” *Advanced Semiconductors and Organic Nano-Techniques*, 2003.
- [122] P. Dirac, “The quantum theory of the emission and absorption of radiation,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 114, no. 767, pp. 243–265, 1927.
- [123] A. D. Gottlieb and L. Wesoloski, “Bardeen’s tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy : A technical guide to the traditional interpretation,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 8, pp. R57–R65, 2006.
- [124] W. Hofer, A. Foster, and A. Shluger, “Theories of scanning probe microscopes at the atomic scale,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 4, pp. 1287–1331, 2003.
- [125] K. Palotas and W. Hofer, “Multiple scattering in a vacuum barrier obtained from real-space wavefunctions,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, no. 17, pp. 2705–2713, 2005.

- [126] M. Frigo and S. G. Johnson, "The design and implementation of FFTW3," *Proceedings of the IEEE*, vol. 93, no. 2, pp. 216–231, 2005. special issue on "Program Generation, Optimization, and Platform Adaptation".
- [127] W. Hehre, R. Stewart, and J. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals," *Journal of Chemical Physics*, vol. 51, p. 2657, 1969.
- [128] R. Stewart, "Small Gaussian expansions of atomic orbitals," *Journal of Chemical Physics*, vol. 50, p. 2485, 1969.
- [129] C. Roothaan, "A study of two-center integrals useful in calculations on molecular structure. I," *Journal of Chemical Physics*, vol. 19, p. 1445, 1951.
- [130] J. Tersoff, "Role of tip electronic structure in scanning tunneling microscope images," *Physical Review B*, vol. 41, no. 2, pp. 1235–1238, 1990.
- [131] Y. He, C. Zhang, C. Cao, and H.-P. Cheng, "Effects of strain and defects on the electron conductance of metallic carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 75, no. 23, p. 235429, 2007.
- [132] S. Bedwani, D. Wegner, M. Crommie, and A. Rochefort, "Strongly reshaped organic-metal interfaces : Tetracyanoethylene on Cu(100)," *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 21, 2008.
- [133] D. Wegner, R. Yamachika, Y. Wang, V. Brar, B. Bartlett, J. Long, and M. Crommie, "Single-molecule charge transfer and bonding at an organic/inorganic interface : Tetracyanoethylene on noble metals," *Nano Letters*, vol. 8, no. 1, pp. 131–135, 2008.
- [134] B. Janta-Polczynski, J. Cerdá, G. Éthier-Majcher, K. Piyakis, and A. Rochefort, "Parallel scanning tunneling microscopy imaging of low dimensional nanostructures," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 2, pp. 23702–23702, 2008.



- [135] D. Papaconstantopoulos, *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press, New York, 1986.
- [136] L. Blackford, A. Cleary, J. Choi, E. d’Azevedo, J. Demmel, I. Dhillon, J. Dongarra, S. Hammarling, G. Henry, A. Petitet, *et al.*, *ScaLAPACK User’s Guide*. Society for Industrial Mathematics, 1997.
- [137] K. Maschhoff and D. Sorensen, “P-ARPACK : An efficient portable large scale eigenvalue package for distributed memory parallel architectures,” *Lecture Notes in Computer Science*, vol. 1184, no. 478-486, p. 379, 1996.
- [138] X. Li and J. Demmel, “SuperLU\_DIST : A scalable distributed-memory sparse direct solver for unsymmetric linear systems,” *ACM Transactions on Mathematical Software*, vol. 29, no. 2, pp. 110–140, 2003.
- [139] M. Snir, S. Otto, D. Walker, J. Dongarra, and S. Huss-Lederman, *MPI : The complete reference*. The MIT Press, Cambridge, 1995.
- [140] B. Janta-Polczynski, “Imagerie de synthèse parallèle pour le microscope à effet tunnel,” Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2006.
- [141] S. Bachrach, *Computational organic chemistry*. John Wiley & Sons Inc., 2007.
- [142] X. Li, W. Gao, P. Husbands, C. Yang, and E. Ng, “The roles of sparse direct methods in large-scale simulations,” in *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 16, pp. 476–480, Institute of Physics Publishing, 2005.