

50376
1986
201-2

50376
1986
201-2

THESE

présentée

A l'Université des Sciences Techniques de Lille Flandres Artois

Lille 1

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physique des Matériaux

par

Didier SEBILLEAU

Etude par photoémission angulaire des niveaux 4f du tungstène
et du tantale : profils de raies et anisotropie azimutale

Volume 2

soutenue le 21 octobre 1986 devant la Commission d'Examen

M.	F. GAUTIER	Président
Melle	M.C. DESJONQUERES)	Rapporteurs
MM.	J.E. INGLESFIELD)	
	G. ALLAN	Examineurs
	J.L. FARVACQUE	
	J. LECANTE	
	Y. PETROFF	



SCD LILLE 1



D 030 321866 2

50376
1986
201-2

50376
1986
201-2

CHAPITRE III

EFFETS DE DIFFRACTION DANS L'ETAT FINAL : PHOTODIFFRACTION

1 - DÉFINITION, MÉTHODES ET INTÉRÊT

C'est en 1977 semble-t-il, dans un article de Smith et al. / 102 /, qu'apparaît pour la première fois le terme de "diffraction de photoélectrons" pour désigner une méthode d'analyse angulaire (azimutale en l'occurrence) des photoélectrons émis par une substance. Dorénavant, pour plus de simplicité, nous utiliserons le néologisme "photodiffraction" qui est entré dans le langage courant.

Vu sa relative jeunesse, le sujet est en constante évolution, mais on peut d'ores et déjà distinguer trois types principaux de photodiffraction :

- la photodiffraction azimutale (qui est celle que nous étudierons expérimentalement)
- la photodiffraction polaire
- la photodiffraction normale.

Les deux premiers types de photodiffraction correspondent à l'étude des variations d'intensité d'un pic de photoémission en fonction de Ψ ou de θ (voir figure 6). La photodiffraction normale quant à elle consiste à suivre l'évolution, sur une gamme d'énergie plus ou moins grande, de l'intensité de pics correspondants à des photoélectrons émis normalement à l'échantillon.



Dans le cas de la photoémission de coeur, les renseignements que l'on peut tirer de l'analyse de ces variations d'intensité tiennent à la nature même du phénomène de photodiffraction qui peut être considéré comme un processus à deux étapes :

- excitation atomique
- effets de diffraction de l'état final.

Il est clair que si les effets liés à l'excitation du photoélectron et donc à la nature de l'état initial sont petits, le second processus nous renseigne sur la géométrie des couches traversées par les photoélectrons. Par exemple, la position d'un site d'adsorption ou pour une surface propre à l'éventualité d'une reconstruction.

Toutefois, même dans le cas où l'état initial n'introduit aucune anisotropie, on peut quand même avoir de gros problèmes dans l'analyse des données. C'est notamment le cas en photodiffraction polaire où, faisant varier θ , on fait varier l'angle entre le potentiel vecteur et la direction de sortie des photoélectrons, ce qui modifie le courant (celui-ci est proportionnel à $|\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle|^2$) et rajoute donc sur le spectre des modulations parasites à celles dues aux effets de diffraction de la fonction d'onde de l'état final / 103 /. La même chose peut arriver en photodiffraction azimutale si l'on n'y prend garde : en effet, on a deux façons de faire varier φ , soit on fait tourner l'analyseur, soit on fait tourner l'échantillon. Comme l'ont discuté Smith et al. / 102 /, il faut absolument proscrire la première méthode qui elle aussi fait varier l'angle entre \vec{A} et \vec{k} (voir figure 6).

En conclusion de ce bref paragraphe introductif, on peut dire que parmi les trois types de photodiffraction présentés, il est préférable d'éviter la photodiffraction polaire qui complique l'analyse et le traitement des résultats.

2 - PETIT HISTORIQUE DE LA PHOTODIFFRACTION

Il peut sembler un peu abusif de parler d'historique pour quelque chose d'aussi récent. Toutefois, l'analyse de la dépendance angulaire de l'émission photoélectrique n'est pas nouvelle puisque la première du genre date de 1916 / 104 /. Ce travail et ceux qui ont suivi sont restés purement descriptifs. Il a fallu attendre 1970 et l'article de Siegbahn et al. / 105 / pour, d'une part, voir apparaître une étude systématique - en l'occurrence des diagrammes en θ - et une tentative d'explication à l'aide de réflexions de Bragg. C'est probablement là qu'il faut placer la naissance véritable de la photodiffraction. Rappelons que cette même année Mahan souligne, comme on l'a vu au premier chapitre, l'importance que peuvent présenter les anisotropies angulaires en photoémission. L'année suivante, Fadley et Bergström / 106 / publient une analyse des variations de la distribution en fonction de θ de l'intensité émise par les niveaux 4f de l'or, variations qu'ils attribuent à des effets de diffraction des photoélectrons. Ce sont là les deux seuls articles traitant véritablement, et dans l'étude expérimentale et dans l'explication, de photodiffraction avant 1974, tous les autres se bornant à constater que les spectres en énergie se déforment quand on fait varier soit θ soit φ .

1974 est une date essentielle puisque c'est celle de la parution du premier des deux articles de Liebsch / 107 / (l'autre datant de 1976 / 108 /) qui allaient véritablement donner les bases théoriques de la photodiffraction. Un autre article extrêmement important est sorti en 1976, c'est celui de Lee / 109 / qui marque la naissance du modèle de diffusion simple qui sera développé au paragraphe 5. Il serait fastidieux et parfaitement inutile de citer tous les travaux parus sur ce sujet depuis cette date. Notons toutefois que dans un article de revue très récent, Margoninski / 110 / s'est livré à un décompte des travaux publiés à partir de 1974, ce qui lui a permis de dater à l'année 1978 le véritable début de la photodiffraction avec cinq articles émanant de trois groupes différents : le groupe Fadley à Hawaï, le groupe Shirley à Berkeley et le groupe Smith-Woodruff partagé entre Murray-Hill (USA) et Coventry (GB). Parmi ces cinq articles, nous en citerons plus particulièrement trois qui ont eu une très grande importance. Woodruff et al. / 111 / ont été les premiers à souligner

que les structures des diagrammes azimutaux dépendaient et de l'énergie des photons incidents et de l'angle polaire θ . Ceci a eu pour conséquence immédiate de rendre inadéquate l'explication simple que notamment Smith et Traum / 112 / et Kono et al. / 113 / avaient donné de ces structures, à savoir le reflet immédiat (par superposition du diagramme $I = f(\varphi)$ représenté en coordonnées polaires et de la structure cristalline) de l'environnement atomique. Le mois suivant paraît un article de Kevan et al. / 114 / qui prouve de façon très nette la sensibilité de la photodiffraction normale à la géométrie de la surface, en l'occurrence par le biais de la distance adsorbat-substrat. Comparant leurs résultats à des calculs théoriques préliminaires de Li et Tong qui allaient paraître l'année suivante / 115 /, ils déterminent de façon précise la distance Se-Ni pour le système $C(2 \times 2)Se + Ni(100)$ et déduisent ainsi le site d'adsorption. De plus, ils constatent des correspondances troublantes entre la position des structures de leurs spectres et des pics correspondant aux faisceaux (00) et (01) de DEL. Ce qui les amène à discuter de la nature des ressemblances - et des différences - qui existent entre ces deux méthodes.

Le second article de Kono et al. / 116 / cette année-là revêt une importance toute particulière pour le travail qui va être exposé dans ce chapitre. C'est là, en effet, la première utilisation d'un modèle théorique de diffusion simple - modèle où l'on considère que le photoélectron n'est diffusé au maximum que par un atome du cristal avant d'atteindre l'analyseur - pour reproduire les spectres expérimentaux de photodiffraction. Le modèle n'est certes pas nouveau : utilisé déjà avec succès pour l'étude de la dépendance angulaire de l'émission Auger par McDonnell et al. / 117 / il avait été développé sous deux formes quelque peu différentes par Liebsch / 107 / et Lee / 109 /. Mais c'est la première fois qu'il était confronté à la réalité expérimentale. Notons enfin pour en terminer avec cet article que Kono et al. confirment l'un des résultats de Woodruff et al. / 111 /, à savoir la dépendance non seulement de la largeur, mais aussi de la position, des pics en fonction de l'angle polaire θ et de ce fait reviennent sur leur interprétation initiale / 113 / des diagrammes azimutaux, la jugeant trop simplificatrice.

Pour bien montrer l'importance et la rapidité du tournant qu'à constitué l'année 1978 dans la genèse et le développement de la photo-

diffraction, notons que sur les cinq articles sortis dans l'année, moins de deux mois et demi séparent les quatre derniers au nombre desquels se trouvent les trois dont nous avons souligné l'importance

C'est à cette année 1978 que nous arrêterons notre historique de la photodiffraction, estimant qu'à la lumière de tous les articles dont nous venons de parler, cette dernière a définitivement accédé au rang de méthode de spectroscopie.

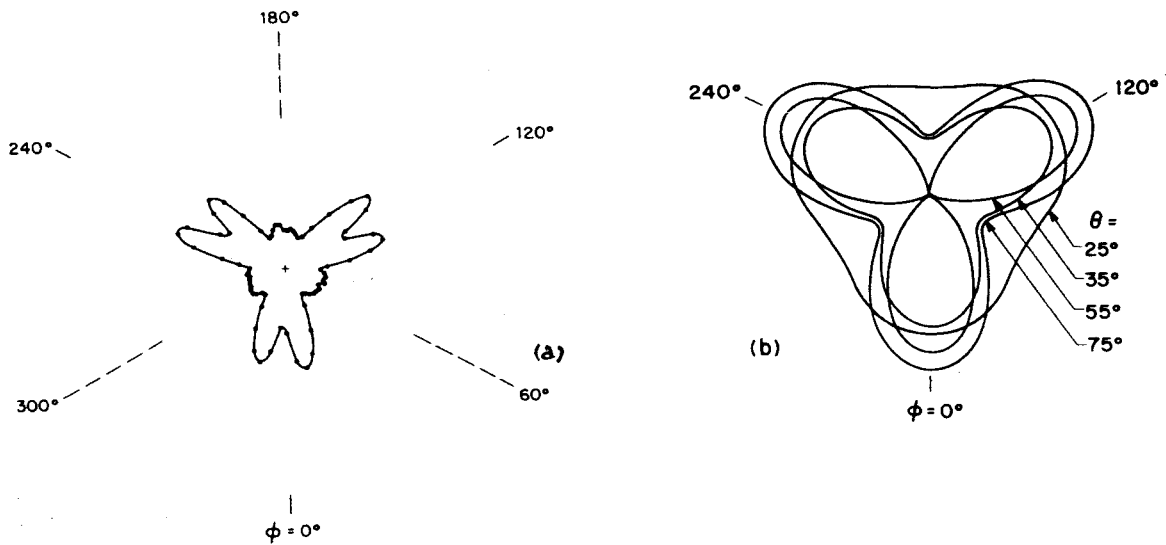
3 - PROBLÈMES D'INTERPRÉTATION DES SPECTRES

Dès le début, tant les expérimentateurs que les théoriciens qui ont étudié les variations angulaires des intensités des spectres de photoémission se sont trouvés confrontés à un épineux problème : quelle information va-t-on extraire exactement des spectres ? Car, comme l'écrivaient Smith et Traum / 112 / en 1975 : "on ne sait pas encore clairement dans quelle proportion l'anisotropie observée provient de propriétés de l'état final et d'effets orbitaux de l'état initial". Face à un tel problème, le plus simple est de commencer par étudier chaque contribution séparément, ou plus exactement de se placer dans des conditions où l'une des deux contributions peut être négligée devant l'autre. C'est ce qu'ont fait sur le plan théorique Liebsch / 107 / et Gadzuk / 118 /, le premier comme on l'a déjà vu ne s'occupant que des problèmes de diffraction de l'état final, et le second au contraire supposant que l'état final est une onde plane et n'étudiant que la distribution angulaire provenant de l'état initial. En ce qui nous concerne, nous sommes intéressés par l'obtention d'informations sur la structure des couches de surface et c'est donc l'état final qui va nous importer. Nous allons donc nous attacher dans la suite de ce paragraphe à voir comment on peut s'affranchir au maximum des effets d'état initial.

En ce qui concerne la photodiffraction normale, on fait varier l'énergie du photon. Or, si l'on regarde l'équation finale de l'appendice G, on constate que dans l'expression du photocourant, l'intégrale sur les fonctions radiales varie avec l'énergie au travers de k (alors qu'elle est constante en photodiffraction azimutale). Il se peut que pour certaines

valeurs de l'énergie, cette intégrale qui contient la fonction d'onde radiale de l'état initial $R_n^l(r)$ devienne très importante. C'est ce qu'ont effectivement montré Li et Tong / 120 / constatant qu'à basse énergie, pour certains niveaux de coeurs d'adsorbats, on observait un pic très intense à peu près insensible à la structure de surface. Ils en ont logiquement déduit qu'il correspondait à une émission atomique de l'adsorbat, c'est-à-dire à une émission directe extrêmement intense qui "noyait" dans sa gamme d'énergie les modulations occasionnées par les effets de diffraction de l'état final. Signalons au passage que ce cas particulièrement défavorable à la photodiffraction normale est au contraire extrêmement intéressant en photodiffraction azimutale où l'énergie est fixée puisque une émission directe particulièrement intense donnera une meilleure statistique. Quant à ce pic parasite, Li et Tong ont rappelé qu'il était lié à l'existence de noeuds dans la fonction d'onde radiale $R_n^l(r)$ de l'état initial, ce qui donne une émission atomique dominée par un pic et qui décroît vers un minimum de Cooper / 121 / quand on augmente l'énergie, alors qu'une fonction radiale sans noeud ne donne qu'une émission relativement uniforme. On a donc là un moyen pour la photodiffraction normale de sélectionner l'état initial pour qu'il intervienne le moins possible dans le spectre final : prendre des états initiaux tels que $n = l + 1$ (pas de noeud dans $R_n^l(r)$) soit : 1s, 2p, 3d, 4f, etc C'est là une restriction importante que l'on ne retrouve pas en photodiffraction azimutale ...

Cependant, en photoémission azimutale, Smith et Traum / 112 / ont pu se placer dans un cas où les effets dus à l'état initial étaient prépondérants. Etudiant la dépendance azimutale des niveaux de valence de $TaSe_2$, ils ont réussi à en extraire la contribution des électrons d du tantale et donner le diagramme azimutal correspondant (figure 46.a). Suivant l'approche de Gadzuk / 118 /, et remarquant que seules les orbitales de type t_{2g} sont remplies, ils ont calculé la dépendance azimutale pour diverses valeurs de θ (figure 46.b). On constate que l'accord entre l'expérience ($\theta = 55^\circ$) et la théorie est bon, ce qui tend à prouver que dans le cas où ils se sont placés, ce sont les effets d'état initial qui dominent. Certes, il faut se garder de généraliser, mais cela laisse tout de même penser que pour des états de valence très localisés (et c'est justement le cas étudié par Gadzuk) l'état initial risque d'avoir beaucoup d'importance, alors que pour les états



de coeur (cas traité par Liebsch) l'influence de l'état final sera prépondérante. C'est ce qui a amené Smith et al. / 102 / à étudier les niveaux de coeur pour mieux isoler les effets de diffraction et Kono et al. / 113 / à proposer de choisir plutôt des niveaux de coeur profonds à symétrie sphérique pour s'affranchir complètement du problème de l'état initial. En fait, en 1980, Kono et al. / 119 / ont supposé que dans le cas de niveaux de coeur $2p$ ou $3p$ de Cu, l'état initial pouvait être considéré comme globalement sphérique. Nous généralisons ce résultat dans l'appendice G, montrant qu'à la condition que la couche d'où est issu le photoélectron soit pleine, l'état initial ne participe pas à l'anisotropie azimutale.

4 - LES THÉORIES DE DIFFUSIONS MULTIPLES

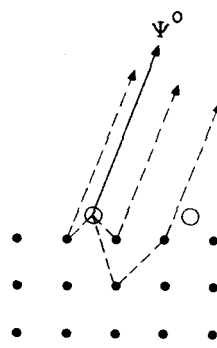
Il existe de nombreuses théories de diffusions multiples pour décrire la photoémission angulaire et il est bien difficile d'en faire une classification. Une possibilité est de séparer deux types d'approches : d'une part celles qui privilégient la description en termes de fonctions d'onde et d'autre part celles qui abordent le problème sous l'angle des propagateurs. Les premières sont souvent trop lourdes et trop globales pour pouvoir se ramener à l'approximation que nous utiliserons (la diffusion

simple). Aussi nous bornerons-nous à décrire celle développée par D.W. Jepsen et dans laquelle l'état final est calculé à l'aide de la méthode dite "K.K.R. par couche" déjà utilisée pour la diffraction d'électrons lents par Jepsen et al. / 122 /. En ce qui concerne la multitude des méthodes de propagateurs, nous avons choisi d'en privilégier deux, celles de Liebsch / 107, 108 / et de Fujikawa / 123 /, qui ont l'avantage de présenter la diffusion multiple d'une façon telle que toutes les approximations successives y sont possibles, depuis celle d'ordre zéro qui correspond à une émission directe jusqu'à celle d'ordre n quelconque et qui correspond à un photoélectron diffusé successivement par n atomes du cristal avant d'atteindre le détecteur. Ces théories, ainsi que celles également très classiques de Pendry / 124 / ou Holland / 125 / partent d'états initiaux localisés. C'est bien ce qui nous intéresse puisque nous allons étudier la photodiffraction de niveaux de coeur. Signalons toutefois dans les théories à propagateurs celle, plus générale, de Li, Lubinsky et Tong / 126 / qui s'applique aussi à la photoémission de valence et dans laquelle il est tenu compte de diffusions multiples dans l'état initial. Dans le cas où l'état initial est une unique fonction atomique de coeur, ils ont montré que leur théorie se ramenait aux théories de coeur déjà existantes.

a) L'approche de Liebsch

C'est historiquement la première théorie décrivant la photodiffraction, même si de fait elle est plus générale. Son objet essentiel est l'étude des effets de diffusions dans l'état final bien qu' Liebsch y discute aussi les possibilités d'extension au cas d'états initiaux plus compliqués que de simples orbitales de coeur. Les buts de la théorie sont doubles : d'une part mieux comprendre le processus de photoémission et d'autre part montrer qu'une étude angulaire peut permettre de déterminer la structure géométrique des surfaces. Les approximations les plus importantes sont de négliger tous les effets multiélectroniques occasionnés par l'interaction du photoélectron avec son trou et la relaxation des autres électrons autour du trou (il n'est donc plus question là de décrire le profil de la raie de photoémission mais uniquement les modulations de son intensité). La dépendance spatiale de \vec{A} et la diffusion par la barrière de surface sont également négligées. Comme le montre la figure 47, l'état final est considéré comme résultant de la superposition de deux ondes : une onde directe notée ψ^0 et une onde indirecte ψ^1

provenant de diffusions répétées (flèches en pointillés sur la figure 47) par l'environnement atomique. Ainsi, l'émission d'une orbitale localisée peut être considérée comme un problème DEL mais avec une source d'onde sphérique plutôt que plane.



Plaçons-nous dans un modèle à électrons indépendants. Soit ψ_i un état initial localisé, et notons \vec{R} la position de l'analyseur. La fonction d'onde de l'électron arrivant sur l'analyseur peut s'écrire, dans l'approximation dipolaire :

$$\psi(\vec{R}) = \int G(\vec{R}, \vec{r}) \vec{P} \cdot \vec{A} \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} = G \vec{P} \cdot \vec{A} |\psi_i\rangle \quad (61)$$

où G est la fonction de Green à une particule (ou propagateur) à l'énergie finale E_f et satisfait à l'équation de Dyson :

$$G = G_0 + G_0 T G_0$$

où la matrice T décrit la diffusion par le potentiel du réseau.

G_0 est la fonction de Green de l'électron en l'absence de potentiel du réseau (en toute rigueur puisque l'on est dans un modèle à un électron, c'est la fonction de Green d'électron libre. On peut toutefois lui ajouter une self-énergie Σ si l'on veut tenir compte des interactions inélastiques et notamment faire intervenir un libre parcours moyen. En ce qui nous concerne, nous resterons dans le cas le plus simple, à savoir celui de l'électron libre).

Il est commode d'extraire de T la diffusion par le site émetteur notée t_0 (les autres sites seront notés par l'indice j), auquel cas :

$$G = (G_0 + G_0 t_0 G_0) + G_0 T' (G_0 + G_0 t_0 G_0)$$

où

T' ^{décrit} tous les autres processus de diffusion subis par le photoélectron :

$$T' = \sum_{j \neq 0} t_j + \sum_{\substack{k \neq j \\ j \neq 0}} t_k G_0 t_j + \dots$$

la première somme correspondant à la diffusion simple, la seconde à la diffusion double, etc. C'est là l'un des intérêts de cette approche de pouvoir se décomposer en de multiples contributions correspondant chacune à une approximation différente.

On en déduit les valeurs de ψ^0 et ψ^1 :

$$\begin{aligned} |\psi^0\rangle &= (G_0 + G_0 t_0 G_0) \vec{p} \cdot \vec{A} |\psi_i\rangle \\ |\psi^1\rangle &= G_0 T' |\psi^0\rangle \end{aligned}$$

Si toutefois on souhaite garder l'approche globale, il est préférable d'écrire l'équation de Dyson sous la forme :

$$G = G_0 (1 + T G_0)$$

On peut montrer / 127 / que :

$$G_0^\pm(\vec{R}-\vec{r}, E_f) = - \frac{(2m)}{\hbar^2} \frac{e^{\pm i k_f |\vec{R}-\vec{r}|}}{4\pi |\vec{R}-\vec{r}|}$$

Etant donné le sens de propagation qui nous intéresse, c'est ici G_0^+ qu'il faut prendre. \vec{R} étant très grand comparé aux valeurs que prend \vec{r} , on peut faire un développement asymptotique de G_0^+ , auquel cas on obtient / 128 / :

$$G_0^+(\vec{R}-\vec{r}, E_f) \underset{R \rightarrow \infty}{\rightarrow} - \frac{(2m)}{\hbar^2} \frac{e^{\pm i k_f R}}{4\pi R} e^{\pm i \vec{k}'_f \cdot \vec{r}} + O\left(\frac{r}{R}\right)$$

L'équation (61) devient alors :

$$|\psi\rangle \rightarrow - \left(\frac{2m}{4\pi \hbar^2} \right) \frac{e^{i k_f \cdot R}}{R} \langle \vec{k}_f | (1 + T^+ G_0^+) \vec{P} \cdot \vec{A} | \psi_i \rangle$$

où $|\vec{k}_f\rangle = e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}}$

Posons : $|\psi_f\rangle = (1 + G_0^- T^-) |\vec{k}_f\rangle$ (62)

L'équation (61) s'écrit :

$$|\psi\rangle \rightarrow - \left(\frac{2m}{4\pi \hbar^2} \right) \frac{e^{i k_f \cdot R}}{R} \langle \psi_f | \vec{P} \cdot \vec{A} | \psi_i \rangle$$

Le photoélectron arrive donc à l'analyseur sous forme d'une onde sphérique, d'amplitude et de phase déterminées par un élément de matrice.

Le courant $\frac{dI}{d\Omega}$ est obtenu en écrivant / 129 / :

$$\frac{dI}{d\Omega} = \frac{e\hbar}{m} \lim_{R \rightarrow \infty} R^2 \text{Im} (\psi^*(\vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{R}} \psi(\vec{R}))$$
 (63)

Notons pour terminer que si l'on remplace G_0^- par sa valeur asymptotique dans l'équation de Lippmann-Schwinger (62) :

$$\psi_f(\vec{r}) = e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}} + \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' G_0^-(\vec{r}-\vec{r}'') T^-(\vec{r}'', \vec{r}') e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}'}$$

On obtient :

$$\psi_f(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\rightarrow} e^{i \vec{k}_f \cdot \vec{r}} + f(E_f, \theta_f) \frac{e^{-i k_f \cdot r}}{r}$$

Formule de Faxen-Holtmark (64)

où $f(E_f, \theta_f)$ est le facteur de diffusion, et $\theta_f = (\vec{R}_f, \vec{R}'_f)$

On retrouve bien que l'état final de photoémission est la superposition d'une onde plane et d'ondes sphériques rentrantes. C'est là un résultat très important déjà discuté par Gell-Mann and Goldberger / 130 / et Breit and Bethe / 42 /.

b) L'approche de Fujikawa

La théorie développée par Fujikawa est très proche de celle de Liebsch à ceci près qu'il fait un calcul pratique des diverses corrections de diffusions multiples. Ainsi il écrit la fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}(\vec{R})$ du photoélectron au niveau de l'analyseur sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{R}) = \sum_{p=0}^{\infty} \psi_{\vec{k}}^p(\vec{R}) \quad (65)$$

où $\psi_{\vec{k}}^0$ correspond à l'émission directe

$\psi_{\vec{k}}^1$ à la diffusion simple, etc

Un développement asymptotique de $\psi_{\vec{k}}^p$ conduit à :

$$\psi_{\vec{k}}^p(\vec{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{e^{ikR}}{R} \phi^p(\vec{k})$$

En remplaçant dans (65) et en appliquant la formule (63), on a :

$$\frac{dI}{d\Omega} \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \left| \sum_{p=0}^{\infty} \phi^p(\vec{k}) \right|^2$$

Si l'on note par l'indice 0 l'émetteur, la fonction de l'état initial s'écrit $R_{n_0}^{l_0}(r) Y_{L_0}(\hat{r})$ où $L_0 = (l_0, m_0)$. On peut montrer que si \vec{A} est parallèle à l'axe des z, et dans l'approximation dipolaire :

$$\boxed{\phi^0(\vec{k}) = \sum_L Y_L^*(\hat{R}) M_{LL_0}} \quad \text{où } L = (l, m) \quad (66)$$

avec $M_{LL_0} = -(-i)^l e^{i\delta_l^0} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} \rho(l) G(L_0, l - m_0 | l) (-1)^{m+m_0}$

où
$$\begin{cases} \rho(l) = \int R_n^l(r) R_{n_0}^{l_0}(r) r^3 dr \\ G(L_1, L_2 | L_3) = \int Y_{l_3}^{*m_1+m_2}(\hat{r}) Y_{l_1}^{m_1}(\hat{r}) Y_{l_2}^{m_2}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{coefficient de Gaunt}) \end{cases}$$

De même, on a :

$$\boxed{\phi^1(\vec{k}) = \sum_j e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \sum_{L, L'} Y_L^*(\hat{R}) t_j^{l'}(k) G_{L'L}(\vec{R}_j) M_{LL_0}} \quad (67)$$

où
$$\begin{cases} t_j^{l'}(k) = \frac{i}{2k} (e^{2i\delta_{l'}^j} - 1) \quad (\text{élément de matrice de } t_j \text{ dans la} \\ \text{représentation en harmoniques sphériques}) \\ G_{L'L}(\vec{R}) = -4\pi ik \sum_{l''} (-i)^{l''} (-1)^{l-l'+m'} G(L, l'-m' | l'') h_{l''}^{(1)}(kR) Y_{l''}^{*m-m'}(\hat{R}) \end{cases}$$

et $h_1^{(1)}$ première fonction de Hankel.

L'expression de $\Phi^1(k)$ donnée est une expression en onde sphérique, donc exacte.

Si on identifie l'onde sphérique à une onde plane, on peut utiliser la forme asymptotique de $h_1^{(1)}$ auquel cas, en posant :

$$f_j(\theta_j) = -4\pi \sum_L Y_L^*(\hat{R}_j) t_j^l(k) Y_L(\hat{R})$$

(facteur de diffusion par l'atome j, et où l'on a pris $\theta_j = (\hat{R}_j, \hat{R})$), on obtient l'expression :

$$\phi^1(\vec{k}) \sim \sum_j e^{ikR_j (1-\cos \theta_j)} \frac{f_j(\theta_j)}{R_j} \sum_L Y_L^*(\hat{R}_j) M_{LL_0}$$

Le courant dans cette approximation d'onde plane et de diffusion simple s'écrit donc :

$$\frac{dI}{d\Omega} \sim \left| \sum_L M_{LL_0} \left[Y_L^*(\hat{R}) + \sum_j Y_L^*(\hat{R}_j) \frac{f_j(\theta_j)}{R_j} e^{ikR_j (1-\cos \theta_j)} \right] \right|^2 \quad (68)$$

C'est une formule que l'on simplifiera encore quand on passera au modèle d'onde s.

c) L'approche de Jepsen

Dans ce modèle, le cristal est considéré comme une succession de plans parallèles à la surface. Le système étant périodique en x et en y, on peut décomposer la fonction d'onde en série de Fourier par rapport à ces deux variables :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\substack{N \\ \vec{G}_{//}}} \psi_{\vec{G}_{//}}(r) e^{i(\vec{k}_0 + \vec{G}_{//}) \cdot \vec{\rho}}$$

où \vec{k}_0 est la composante du vecteur d'onde de ψ dans le plan (x,y), $\vec{G}_{//}$ est un vecteur de la zone de Brillouin de surface et $\vec{\rho} = (x,y)$. N est le nombre de vecteurs $\vec{G}_{//}$ pris en compte.

Entre les plans réticulaires, $\psi_{\vec{G}_{//}}$ s'écrit :

$$\psi_{\vec{G}_{//}}(z) = \alpha_{\vec{G}_{//}}^+ e^{ik_z(\vec{G}_{//})z} + \alpha_{\vec{G}_{//}}^- e^{-ik_z(\vec{G}_{//})z}$$

où $k_z(\vec{G}_{//}) = \sqrt{E - (G_{//x} + k_{ox})^2 - (G_{//y} + k_{oy})^2}$, E en Rydbergs.

Le champ d'onde est donc complètement déterminé par la donnée des vecteurs $\phi_+ = [\alpha^+ e^{ik_z z}]$ et $\phi_- = [\alpha^- e^{-ik_z z}]$ ou par les vecteurs $[\alpha^+]$ et $[\alpha^-]$, les deux quantités étant reliées par la relation :

$$\begin{bmatrix} \phi^+ \\ \phi^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{ik_z z} & 0 \\ 0 & e^{-ik_z z} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha^+ \\ \alpha^- \end{bmatrix} = D\alpha$$

Considérons les champs de vecteurs $\phi(z_d)$ et $\phi(z_g)$ à droite et à gauche d'un plan d'atomes. Etant donnée la linéarité de l'équation de Schrödinger, on peut écrire :

$$\phi(z_g) = Q \phi(z_d)$$

soit π la matrice qui diagonalise Q :

$$\Lambda = \pi^{-1} Q \pi$$

Si la valeur propre λ est de module 1, le mode propre correspondant représente une onde de Bloch puisqu'il se propage sans atténuation à travers une couche. Sinon, le mode est évanescent. Nous avons :

$$\phi = \pi \beta \quad \text{c'est-à-dire} \quad D\alpha = \pi \beta$$

qui est le développement de ϕ sur une base d'ondes de Bloch généralisées. On en déduit la condition de raccordement d'un champ d'ondes planes du côté du vide à un champ d'ondes de Bloch du côté du solide :

$$\pi^{-1} D \begin{bmatrix} \alpha_1^+ \\ \alpha_2^+ \\ \vdots \\ \alpha_1^- \\ \alpha_2^- \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1^+ \\ \beta_2^+ \\ \vdots \\ \beta_1^- \\ \beta_2^- \\ \vdots \end{bmatrix}$$

L'état final de la photoémission est l'état complexe conjugué d'un état électronique correspondant à une expérience de DEL. Il est constitué seulement d'ondes de Bloch pénétrant dans le cristal depuis la surface donc $\beta^- = 0$. D'autre part l'onde plane incidente de l'état d'une fonction DEL a une amplitude unité. La condition de raccordement ci-dessus devient (voir figure 48) :

$$\pi^{-1} D \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ \alpha_1^- \\ \alpha_2^- \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1^+ \\ \beta_2^+ \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Cette équation permet de calculer les composantes β^+ nécessaires au calcul des éléments de matrice de la photoémission de coeur. Le principe de calcul de la matrice Q, matrice fondamentale dans ce formalisme, est donnée dans l'article de Jepsen et al. / 122 /.

5 - LE MODÈLE DE DIFFUSION SIMPLE D'ONDES PLANES (ÉTAT INITIAL S)

Quand on s'intéresse à une transition vers un état $|f\rangle$ situé dans un continuum, on peut trouver tout un ensemble d'états finaux ayant à peu près la même énergie E et pour lesquels $\langle f|H_1|i\rangle$ est à peu près indépendant de $|f\rangle$. La règle d'or de Fermi s'écrit dans ce cas / 35 / :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E) |\langle f|H_1|i\rangle|^2$$

où l'on a supposé que la densité d'états $\rho_f(E)$ varie lentement avec l'énergie.

Le courant provenant d'un seul émetteur recueilli dans la direction \vec{k} s'écrit alors :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E) \frac{e^3}{m^2} |\langle f|\vec{A} \cdot \vec{p} |i\rangle|^2$$

Utilisant l'équation (10) du premier chapitre et posant $\vec{A} = A_0 \hat{\epsilon}$, il devient :

$$I = D \cdot |\langle f|\hat{\epsilon} \cdot \vec{r} |i\rangle|^2 \quad (69)$$

où $D = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_f(E) e^3 \omega^2 |A_0|^2$ est un facteur variant lentement avec l'énergie.

C'est l'équation de départ du modèle de Lee / 109 /, que l'on peut réécrire à l'aide de l'équation (62) :

$$I(\vec{k}) = D |\langle \vec{k} | (1 + T^+ G_0^+) \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} |i\rangle|^2$$

En indiquant par j les sites, on peut développer T^+ à l'aide de matrices de diffusion à un site t_j^+ :

$$T^+ = \sum_j t_j^+ + \sum_j T_j^{'+} G_0^+ t_j^+$$

où T_j^+ décrit les processus de diffusion restant une fois qu'une première diffusion par l'atome j (y compris l'atome émetteur) a été effectuée.

Par suite :

$$I(\vec{k}) = D \left| \langle \vec{k} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle + \sum_j \langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle - \sum_j \langle \vec{k} | T_j^{'+} G_0^+ t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle \right|^2 \quad (70)$$

Le premier terme correspond à l'émission directe, le second à toutes les diffusions simples possibles.

Nous négligerons le troisième, qui décrit toutes les diffusions d'ordre supérieur. Dans ce cas, on peut oublier la diffusion par l'atome émetteur puisqu'elle intervient à la fois sur le faisceau direct et le faisceau diffusé et, de ce fait, ne donne pas lieu à une différence de marche entre ces deux faisceaux.

* Calculons plus précisément le premier terme pour commencer et pour simplifier à l'extrême choisissons pour $|i\rangle$ un état de coeur s ($l = 0$) soit :

$$|i\rangle = R_n^0(r) Y_0^0(\theta_r, \varphi_r) = \frac{R_0^0(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

On peut développer l'onde plane $|\vec{k}\rangle$ en harmoniques sphériques en utilisant la formule de Bauer :

$$|\vec{k}\rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} (i)^l j_l(kr) Y_l^{m*}(\theta_k, \varphi_k) Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)$$

où (θ_u, φ_u) sont les angles de \vec{u} avec une direction de référence et j_l est la fonction de Bessel sphérique.

La transition dipolaire s'effectuant à $\Delta l = \pm 1$, l'état final correspond à $l = 1$ et la formule de Bauer se simplifie :

$$|\vec{k}\rangle = 4\pi \sum_{m=-1}^{+1} i j_1(kr) Y_1^{m*}(\theta_k, \varphi_k) Y_1^m(\theta_r, \varphi_r)$$

En reportant dans l'élément de matrice et en se servant de la relation :

$$\hat{a} \cdot \hat{b} = \sum_{m=-1}^{+1} \left(\frac{4\pi}{3}\right) Y_1^{m*}(\hat{a}) Y_1^m(\hat{b})$$

on trouve :

$$\langle \vec{k} | \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = M(\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}) \quad \text{avec } M = -i \sqrt{4\pi} \int_0^{+\infty} j_1(kr) R_n^0(r) r^3 dr$$

* Regardons maintenant la contribution d'un site j donné au second terme. Elle s'écrit :

$$\langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}''} t_j^+(\vec{r}'' - \vec{r}_j, \vec{r}' - \vec{r}_j) G_0^+(\vec{r}', \vec{r}'') r \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} \frac{R_n^0(r)}{\sqrt{4\pi}}$$

t_j^+ n'est non nulle que pour $\vec{r}' = \vec{r}'' \sim \vec{r}_j$

Utilisant la définition suivante de $G_0^+(\vec{r}, \vec{r}')$:

$$G_0^+(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{2m}{\hbar^2} ik \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) Y_l^{m*}(\hat{r}') Y_l^m(\hat{r})$$

où $r_{<}$ et $r_{>}$ sont respectivement le plus petit et le plus grand de r et r' .

On peut écrire :

$$\langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \vec{r} | i \rangle = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right) M k \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}''} t_j^+(\vec{r}'' - \vec{r}_j, \vec{r}' - \vec{r}_j) h_1^{(1)}(kr') \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}' \quad (71)$$

où M est l'intégrale déjà rencontrée dans le calcul du premier terme.

Pour kr' grand, on peut faire un développement asymptotique de $h_1^{(1)}(kr')$:

$$h_1^{(1)}(kr') \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}' \rightarrow -\left(\frac{e^{ikr'}}{kr'}\right) \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}'$$

Faisons l'approximation dite du "petit atome", c'est-à-dire assimilons l'onde sphérique $\frac{e^{ikr'}}{r'}$ au voisinage du diffuseur ($\vec{r}' \sim \vec{r}_j$) à une onde plane se propageant dans la direction \hat{r}_j . Posant $\vec{k}_j = k \hat{r}_j$, on peut alors écrire :

$$h_1^{(1)}(kr') \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}' \sim - \frac{e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'}}{kr_j} \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j$$

Remplaçant dans (71), on obtient :

$$\langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | i \rangle \sim - \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right) \frac{M}{r_j} \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}''} t_j^+(\vec{r}'' - \vec{r}_j, \vec{r}' - \vec{r}_j) e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{r}'}$$

$$\text{Posons : } \begin{cases} \vec{R}' = \vec{r}' - \vec{r}_j \\ \vec{R}'' = \vec{r}'' - \vec{r}_j \end{cases}$$

On alors :

$$\langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | i \rangle \sim M \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j}{r_j} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}) \cdot \vec{r}_j} \cdot \left(- \frac{m}{2\pi \hbar^2} \right) \int d\vec{R}'' \int d\vec{R}' e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}''} t_j^+(\vec{R}'', \vec{R}') e^{i\vec{k}_j \cdot \vec{R}'}$$

Par définition le facteur de diffusion $f(\vec{k}, \vec{k}_j) = f(\theta_j)$ (où $\theta_j = (\hat{k}, \hat{k}_j)$) de l'atome j vaut :

$$f(\theta_j) = \frac{-m}{2\pi \hbar^2} \langle \vec{k} | t_j^+ | \vec{k}_j \rangle$$

$$\text{d'où } \langle \vec{k} | t_j^+ G_0^+ \hat{\epsilon} \cdot \hat{r} | i \rangle \sim M \frac{f(\theta_j)}{r_j} e^{ikr_j (1 - \cos \theta_j)} \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j$$

L'équation (70) limitée aux deux premiers termes s'écrit donc :

$$I(\vec{k}) = D |M|^2 \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{k} + \sum_{j \neq 0} \frac{f(\theta_j)}{r_j} e^{ikr_j (1 - \cos \theta_j)} \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j \right|^2 \quad (72)$$

On peut avoir une explication simple de cette formule en regardant la figure 43 :

L'onde sphérique $\frac{e^{ikr}}{r}$ est assimilée au voisinage de l'atome j à une onde plane d'amplitude $\frac{e^{ikr_j}}{r_j}$:

$$\frac{e^{ikr}}{r} \sim \frac{e^{ikr_j}}{r_j} e^{i\vec{k} \cdot |\vec{r} - \vec{r}_j|}$$

L'onde diffusée, d'après la formule de Faxen-Holtmark sera une onde sphérique d'amplitude $\frac{f(\theta_j)}{r_j}$ et de déphasage $e^{ik\delta}$, où $\delta = r_j - r_j \cos \theta_j$ est la différence de marche entre l'émission directe et l'émission diffusée.

Etablissons maintenant le lien entre la formule de Lee (72) et celle de Fujikawa (68). Nous avons vu que :

$$\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k} = \sum_{m=-1}^{+1} \left(\frac{4\pi}{3}\right) Y_1^{m*}(\hat{\varepsilon}) Y_1^m(\hat{k})$$

L'équation (72) se réécrit alors :

$$I(\vec{k}) = D |M|^2 \left| \sum_{m=-1}^{+1} \left(\frac{4\pi}{3}\right) Y_1^{m*}(\hat{\varepsilon}) \left[Y_1^m(\hat{k}) + \sum_j Y_1^m(\hat{r}_j) \frac{f(\theta_j)}{r_j} e^{ikr_j (1-\cos \theta_j)} \right] \right|^2$$

On peut voir alors aisément que les deux formules sont similaires, celle de Fujikawa se ramenant à celle de Lee quand on prend pour état initial une onde s ($l_0 = 0$).

Il est possible d'améliorer la formule (72) en y incluant deux sortes d'atténuation, celle due aux diffusions inélastiques (existence d'un libre parcours moyen) et celle résultant des vibrations thermiques des atomes du cristal, comme l'ont fait Kono et al. / 116 / :

- * en posant $\gamma = \frac{1}{2\lambda_{ee}}$ (λ_{ee} libre parcours moyen isotrope de l'électron), l'atténuation résultant de l'existence d'un libre parcours moyen est obtenue en pondérant chaque terme par $e^{-\gamma L}$ où L est la longueur du chemin parcouru par l'électron jusqu'à la surface.
- * en faisant intervenir un facteur de Debye-Waller $W_j = \exp[-2k^2(1-\cos\theta_j)\bar{u}_j^2]$ où \bar{u}_j^2 est le déplacement carré moyen du $j^{\text{ième}}$ atome par rapport à l'émetteur. Nous supposons que les vibrations thermiques sont indépendantes. Le facteur de Debye-Waller est introduit dans chaque terme d'intensité où il y a interférences.

On obtient alors :

$$I(\vec{k}) = D |M|^2 \left| \hat{\epsilon} \cdot \hat{k} e^{-\gamma L} + \sum_{j \neq 0} \frac{f(\theta_j)}{r_j} W_j e^{-\gamma L_j} e^{i k r_j (1 - \cos \theta_j)} \hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j \right|^2 + \sum_{j \neq 0} \frac{|f(\theta_j)|^2}{r_j^2} (1 - W_j^2) e^{-2\gamma L_j} (\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j)^2$$

(73)

Le second terme appelé souvent terme de "diffusion thermique diffusé" est un facteur de correction assurant que, dans le calcul du carré du module, on n'introduit pas de facteur de Debye-Waller lorsque les ondes sont issues du même atome j .

Rappelons que la formule (73) donne l'intensité du courant issu d'un émetteur dans la direction \vec{k} . Pour avoir le courant total, il faut sommer tous les émetteurs possibles.

6 - APPLICATION À L'ÉTUDE DE SURFACES PROPRES DE TANTALE ET DE TUNGSTÈNE

Le modèle que l'on vient d'^{ex}poser a été développé pour un état initial de type s, donc à symétrie sphérique. Si maintenant, on passe à l'étude de niveaux 4f de tantale et de tungstène, on est confronté à deux problèmes :

- l'état initial n'est plus à symétrie ^{sphérique} et devrait donc intervenir dans le calcul des variations angulaire de $I(\vec{k})$.
- la règle de sélection dipolaire $\Delta l = \pm 1$ pour la transition optique nous donne un état final constitué d'une superposition de deux états : un état de type d ($l=2$) et un état de type g ($l=4$).

En ce qui concerne le second point, il a été démontré / 50, 131 / que le rapport de l'intensité du courant correspondant à $l = 4$ sur celle du courant associé à l'onde $l = 2$ était, aux énergies habituellement utilisées, de l'ordre de 10^{-4} . Ceci signifie que l'on pourra complètement négliger la contribution $l = 4$ dans nos calculs.

Comme nous le démontrons dans l'appendice G, si l'on suppose que l'électron excité provient d'une couche pleine (n,l) , et en prenant pour simplifier une onde plane pour état final, le photocourant s'écrit :

$$I(\vec{k}) \propto |\vec{A} \cdot \vec{P}|^2 |f_n^l(k)|^2 (2l+1)$$

où $f_n^l(k)$ n'est fonction que du module de k .

Par conséquent, lors d'expériences de photodiffraction azimutale où seul l'échantillon tourne, $I(k)$ est isotrope. Donc, si anisotropie il y a, elle ne peut venir que de l'état final.

Les niveaux 4f de Ta et W étant pleins, on déduit du théorème précédent qu'ils n'apporteront aucune anisotropie au diagramme azimutal.

On peut donc utiliser la formule d'onde s (73) sans rien y changer si ce n'est l'intégrale radiale M qui vaudra maintenant :

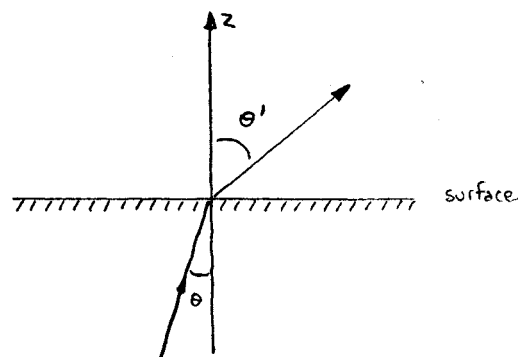
$$M = -i \sqrt{4\pi} \int_0^{+\infty} j_2(kr) R_4^0(r) r^3 dr$$

ce qui n'aura aucune incidence sur les variations angulaires.

Avant de présenter les résultats théoriques et expérimentaux obtenus, ajoutons que nous avons pris en compte l'effet de réfraction de l'électron sur la surface. Avec les conventions de la figure 49 on peut montrer la relation suivante :

$$\sin^2 \theta = \left(1 - \frac{V_0}{E_k}\right) \sin^2 \theta' \quad (74)$$

où V_0 est le potentiel interne relatif au niveau du vide ($V_0 > 0$) et E_k l'énergie cinétique de l'électron dans le métal.



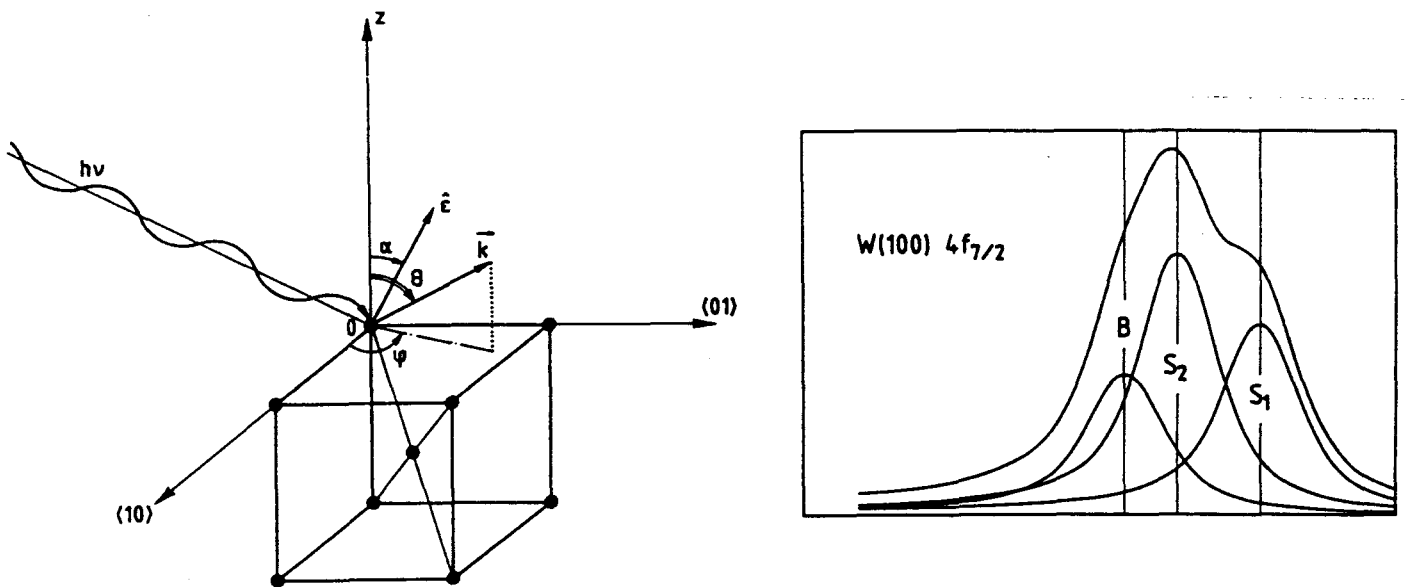
a) Application au tungstène

α) W(100)

Nous avons fait plusieurs séries d'expériences de photodiffraction azimutale sur une face (100) propre de tungstène à température voisine de la température ordinaire ainsi qu'à la température de l'azote liquide pour étudier l'influence de la reconstruction sur des diagrammes de photodiffraction, étude qui fera l'objet d'une analyse à part.

Ces expériences ont été réalisées sur l'anneau de stockage d'Orsay (ACO-LURE) à l'aide d'un dispositif et après des préparatifs décrits en détail au chapitre I. Le porte-échantillon utilisé permet deux sortes de rotations : l'une d'angle polaire θ et l'autre d'angle azimutal φ , cette dernière ayant une course de 220° .

Les mesures que nous présentons ont été effectuées sur une surface non reconstruite, à une température $T \geq 50^\circ\text{C}$, pour un angle $\theta = 30^\circ$ et pour une énergie de photons de 65 eV qui permet d'avoir une bonne résolution. La polarisation de la lumière a été choisie la plus proche possible du type p (qui favorise l'émission de surface), le vecteur de polarisation $\vec{\epsilon}$ faisant un angle $\alpha = 22,5^\circ$ avec la normale à la surface. Toutes ces notations, ainsi qu'un rappel de la géométrie du système sont représentées sur la figure 50.



Après soustraction d'un fond continu dû aux électrons secondaires supposé linéaire puisque l'on travaille sur une gamme d'énergie de 2 eV, le spectre des niveaux $4f_{7/2}$ de W(100) est décomposé, ainsi que nous l'avons vu au début du second chapitre, en trois pics de profils Doniach-Sunjic (figure 51) notés B, S_1 , S_2 et correspondant respectivement aux émissions du volume, de la surface et de la première sous-couche. Ces pics sont convolués avec une fonction de Gauss instrumentale de largeur estimée à 190 eV. Leur intensité est donnée par leur aire normalisée à la valeur du fond continu des électrons secondaires pour une énergie suffisamment éloignée des niveaux 4f du côté des énergies de liaison faibles, de sorte que l'on supprime la contribution à l'anisotropie azimutale due au fond continu.

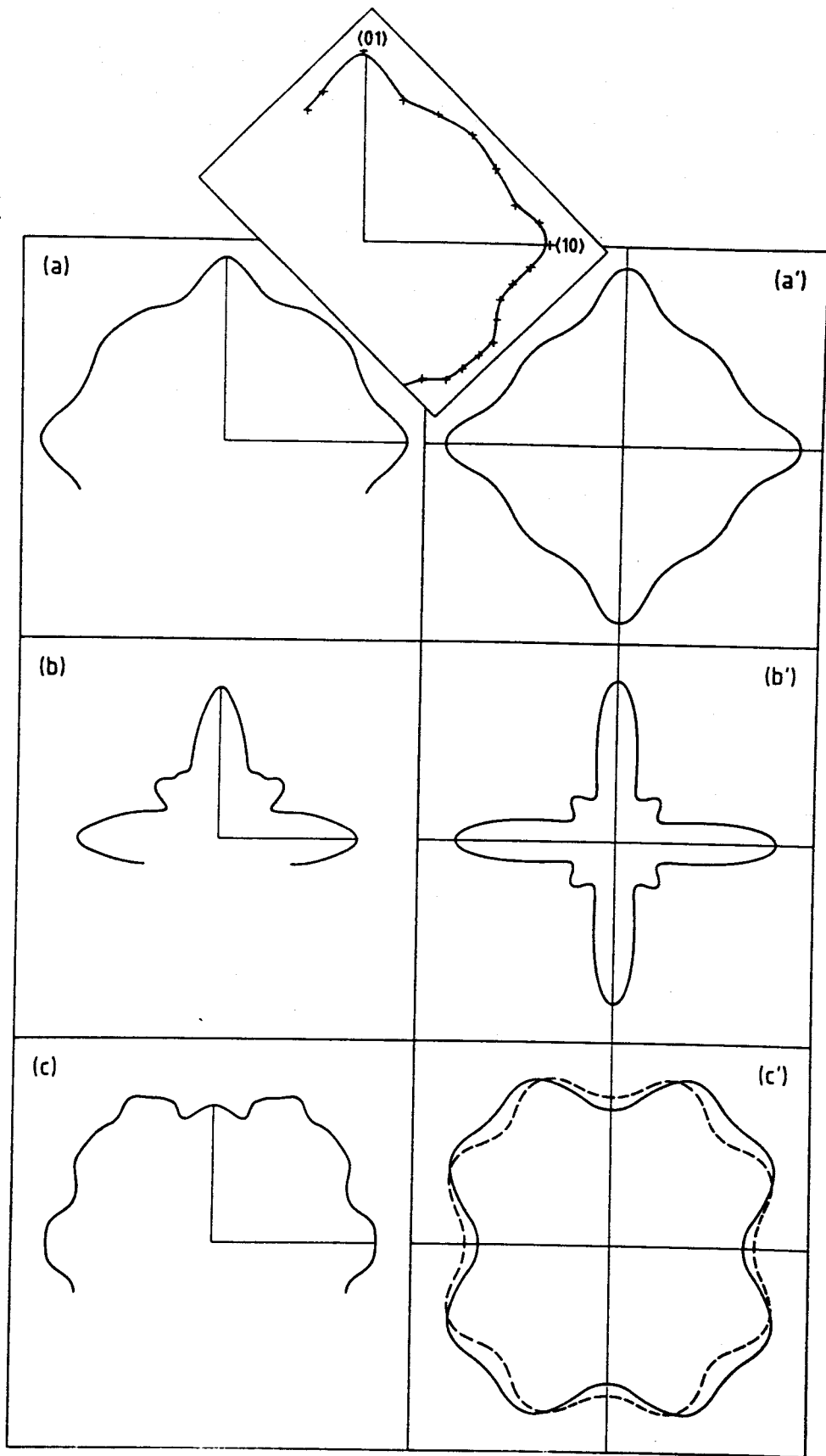


Fig. 52

L'encart de la figure 52 montre les résultats bruts obtenus pour l'émission totale, l'angle de référence des ψ étant l'axe $\langle 10 \rangle$ du cristal. On peut déjà constater que l'on obtient un diagramme azimutal cohérent avec la symétrie d'ordre 4 d'une face (100) d'un cristal cubique centré. Les figures 52 a, b, c ont été obtenues après deux moyennes, d'abord par rapport à l'axe $\langle 01 \rangle$ puis par rapport à l'axe $\langle 10 \rangle$, ceci afin d'atténuer l'influence de possibles points "aberrants" ; elles représentent respectivement les variations en ψ de l'émission totale ($B + S_1 + S_2$), de l'émission de volume (B) et de celle de surface (S_1). On constate en particulier une différence extrêmement marquée entre l'émission de volume et l'émission de surface, cette dernière étant quasi-isotrope.

Nous allons maintenant comparer ces résultats à des calculs réalisés dans le cadre du modèle de diffusion simple présenté au paragraphe 5.

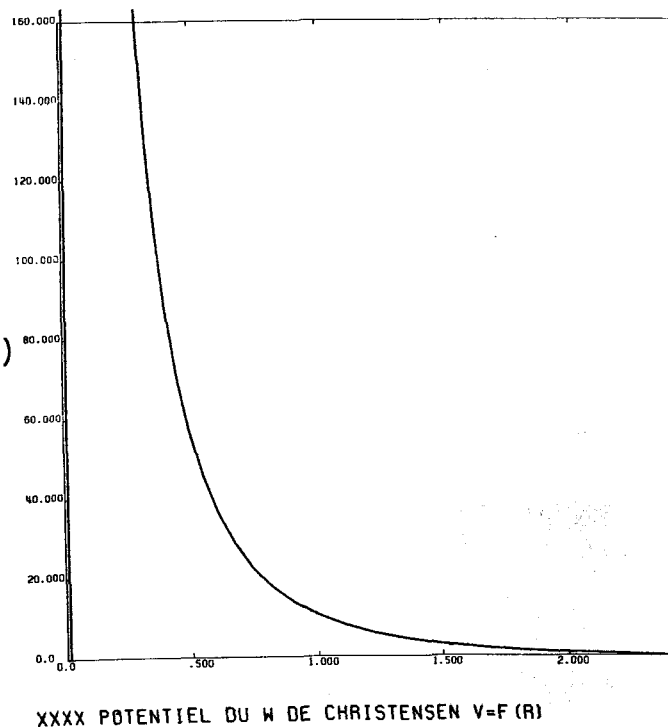
Le potentiel cristallin utilisé est celui de Christensen et Feuerbacher / 133 / calculé par une méthode APW relativiste. Ce potentiel est représenté sur la figure 53 où l'origine des énergies a été prise au zéro du muffin-tin. Un calcul des déphasages nous permet d'obtenir le facteur de diffusion grâce à la formule classique :

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos\theta) \quad (75)$$

où P_l est un polynôme de Legendre

δ_l est le déphasage de l'onde partielle l .

Nous avons utilisé l'équation (73) pour calculer le courant photoémis dans la direction \vec{k} .



La dépendance en énergie du libre parcours moyen λ_{ee} , donnée dans l'appendice A, est tirée de l'article de Tokutaka et al. / 134 / et les déplacements carrés moyens valent respectivement 0.008 et 0.012² en volume et en surface / 135 /. La valeur de l'énergie du photoélectron (~ 45 eV par rapport au zéro du muffin-tin) correspond à peu près au minimum de λ_{ee} ($\lambda_{ee} \sim 5 \text{ \AA}$), ce qui dans la pratique réduit la taille de l'amas nécessaire (ici ~ 33 atomes) puisque l'émission vient principalement des première couches. Pour calculer les effets de réfraction (équation (74)), nous avons pris le potentiel interne de la face (100) donné par Baribeau et al. / 136 / ($V_0 = 14$ eV).

Les résultats des calculs correspondant aux diagrammes expérimentaux sont présentés dans les figures 52 a', b', c'. On constate un accord excellent en ce qui concerne l'émission totale et l'émission de volume et très raisonnable pour la surface qui, comme on le verra plus en détail dans ce qui suit, est très sensible à l'énergie (la courbe en pointillé sur la figure 52 c' correspond à une diminution de 1.5 eV de l'énergie). Il est remarquable qu'un modèle théorique aussi simple permette de reproduire d'une façon aussi satisfaisante des résultats expérimentaux.

* Sensibilité du modèle au potentiel et à l'énergie

Outre le potentiel de Christensen et Feuerbacher / 133 /, nous avons fait des calculs en utilisant deux autres potentiels pour en voir l'influence sur les diagrammes azimutaux : l'un dû à D.W. Jepsen et obtenu par une simple superposition de potentiels atomiques tirés des tables d'Herman et Skillman / 137 /, et l'autre calculé par O. Jepsen / 138 / à l'aide de la méthode LMTOASA / 139 /. Ce dernier est le potentiel de couche centrale d'un film de cinq couches de W(100), c'est-à-dire celui qui se rapproche le plus d'un potentiel de volume. La figure 54 a, b, c présente les résultats correspondant aux conditions expérimentales, obtenus avec le potentiel de D.W. Jepsen. On constate que les différences avec la figure 52 a', b', c' sont très peu importantes pour la surface et pour ainsi dire inexistantes en ce qui concerne l'émission de volume et l'émission totale. Par contre, les différences sont plus importantes pour le potentiel de film de O. Jepsen (figure 54 a', b', c').

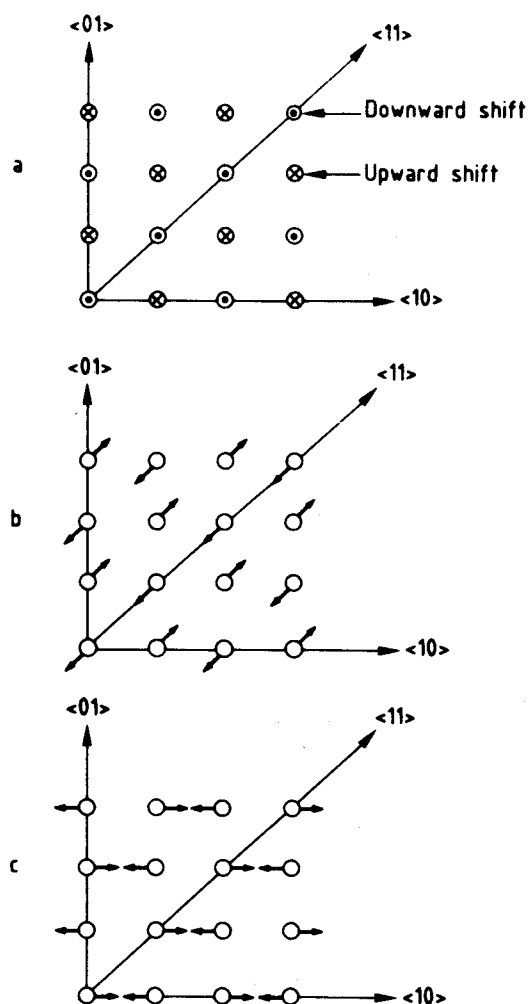
Dans la suite de ce travail, nous avons choisi d'utiliser le potentiel de Christensen et Feuerbacher / 133 /. Nous avons ensuite étudié la sensibilité des diverses émissions à l'énergie. Pour cela nous avons suivi l'évolution des structures pour un angle $\psi = 0^\circ$ (figure 55 a, b, c) et $\psi = 45^\circ$ (figure 55 a', b', c'), a (a'), b (b'), c (c') correspondant respectivement aux émissions totale, de volume et de surface, dans une gamme d'énergie variant de 14 eV (potentiel interne) à 110 eV. Au premier abord, on constate de très fortes variations de l'intensité photodiffractée alors que l'émission directe varie peu. On vérifie donc là, de façon systématique sur le modèle théorique, le résultat énoncé par Woodruff et al. / 11 /, puis Kono et al. / 116 / : les structures des diagrammes azimutaux sont extrêmement sensibles à l'énergie, les pics pouvant devenir des creux et réciproquement.

Concentrons-nous maintenant autour de l'énergie correspondant à l'expérience, $E = 45$ eV. Si l'on fait de petites variations d'amplitude 4 eV autour de cette énergie, on constate sur la figure 55 que les variations de l'émission totale et de l'émission de volume, tant pour $\psi = 0^\circ$ que pour $\psi = 45^\circ$, sont d'amplitude relativement modérée par rapport à l'émission directe, alors que pour l'émission de surface (figure 55.c, c') les variations sont brutales avec une inversion des lobes ^{c'est ce que confirme la figure 56.} et des creux. Cette sensibilité extrême de l'émission de surface autour de l'énergie $E = 45$ eV peut être un élément d'explication des légères différences entre les résultats théoriques et expérimentaux de la figure 52 c, c', d'autant plus qu'en toute rigueur le pic de surface de W(100) est décalé de 0,4 eV du pic de volume, ce que nous n'avons pas pris en compte dans nos calculs.

* Etude de la reconstruction

Possédant un modèle théorique bien adapté à l'expérience, il était intéressant d'étudier la sensibilité de la photodiffraction azimutale à une possible reconstruction de la face (100) du tungstène et de voir si cette méthode de spectroscopie pouvait permettre de trancher entre les divers modèles de reconstruction proposés ne faisant intervenir que le plan de surface / 140 /. Nous excluons donc de notre étude les modèles plus complexes comme celui de Legrand et al. / 141 / où plusieurs couches interviennent dans

le phénomène de reconstruction. La figure 57 représente les trois modèles théoriques simples de reconstruction de la face (100) de W proposés / 140 /. Nous avons fait les calculs correspondant aux deux modèles les moins improbables, le modèle zig-zag dans la direction $\langle 11 \rangle$ déduit des expériences DEL (figure 57 b) et le modèle vertical (figure 57 a) qui semble en accord avec des expériences de microscopie à effet de champ. La figure 58 donne les résultats obtenus pour un déplacement alterné tant latéral (a,b,c) que vertical (a',b',c') de 0.07 Å dans le cas où l'on n'a qu'un seul domaine de reconstruction. Il existe alors deux types d'émetteurs inéquivalents dans la surface. Les résultats correspondant à la surface non reconstruite sont reportés sur les différentes courbes. On constate bien sûr la perte de la symétrie d'ordre 4 (à l'exception de c') avec dans les deux cas, apparition de deux axes d'ordre 2 dans les directions $\psi = 45^\circ$ et $\psi = 135^\circ$. On voit également que l'effet de la reconstruction verticale - tout au moins pour le paramètre de déplacement que nous avons choisi et qui est probablement trop grand pour être réaliste - est sensible alors qu'il l'est nettement moins dans le cas de la reconstruction horizontale.

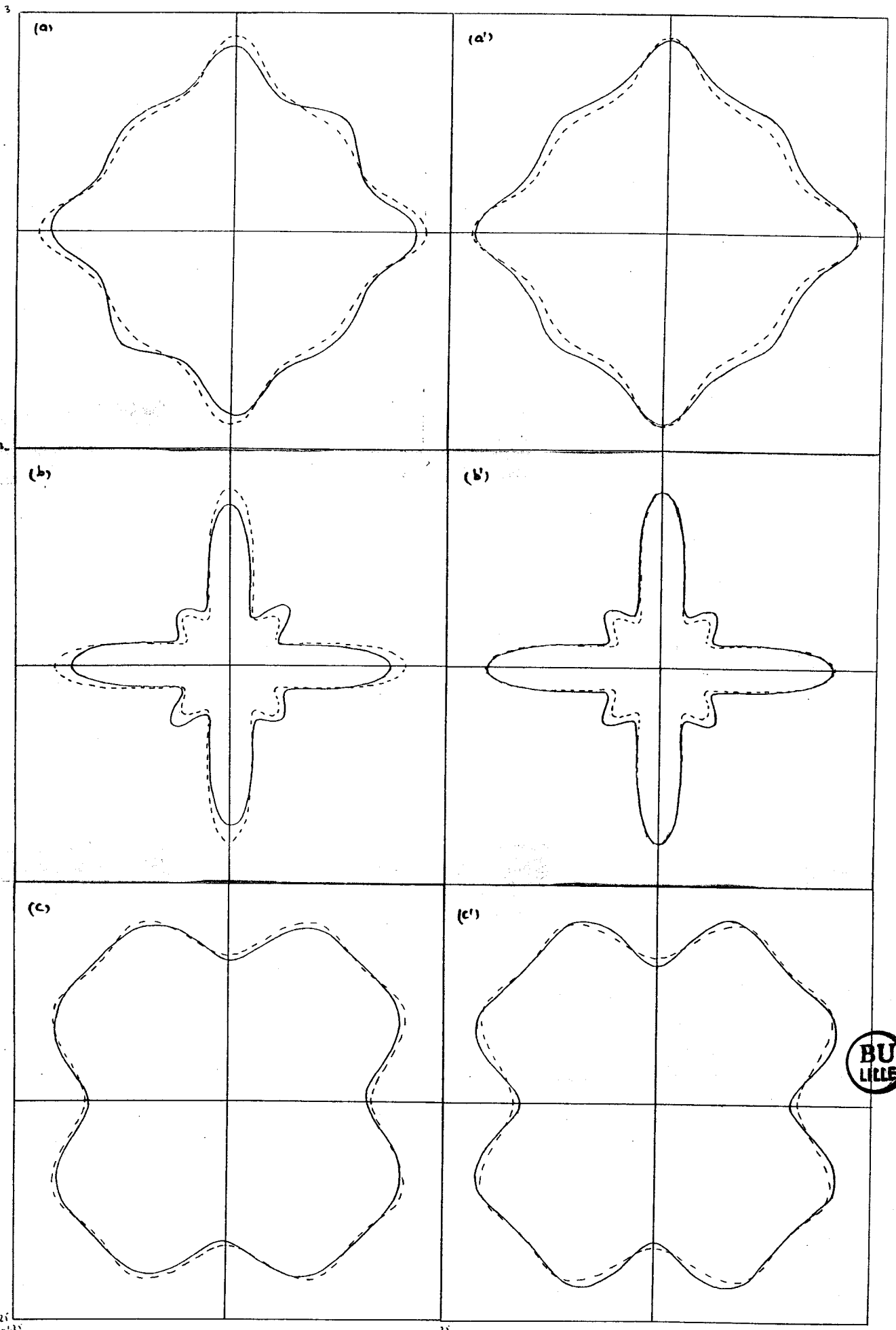


Il est toutefois possible d'identifier des variations horizontales, sous réserve que l'on n'ait qu'un seul domaine de reconstruction, ce qui n'est malheureusement pas le cas pour une surface (100) de tungstène où l'on a deux domaines en présence en nombres à peu près égaux, correspondant à des

Figure 58

Reconstructen inziganteb

Reconstructen sachlich



directions de déplacement orthogonales et d'une taille de l'ordre de $130 \text{ \AA} / 142 /$. Dans ce dernier cas, il est clair qu'il faut faire une moyenne de deux diagrammes, images l'un de l'autre par une rotation de $\pi/2$ et que nous retrouverons ainsi une symétrie d'ordre 4. C'est ce que montrent effectivement les calculs que nous avons faits et que nous ne présenterons pas puisque les différences avec la surface non reconstruite sont minimales et donc impossibles à mettre en évidence expérimentalement, comme nous l'avons effectivement constaté sur des expériences faites à la température de l'azote liquide.

Finalement, nous avons étudié pour les deux types de reconstruction la sensibilité à la valeur du déplacement. Ainsi sur la figure 54 on a représenté les diagrammes azimutaux pour un déplacement horizontal de $0,1$ et $0,2 \text{ \AA}$ et les diagrammes correspondant aux mêmes valeurs de déplacement pour la reconstruction verticale. Les résultats des expériences de photo-diffraction sont donc compatibles avec la reconstruction du type zig-zag et permettent d'écarter des déplacements verticaux supérieurs à $0,2 \text{ \AA}$.

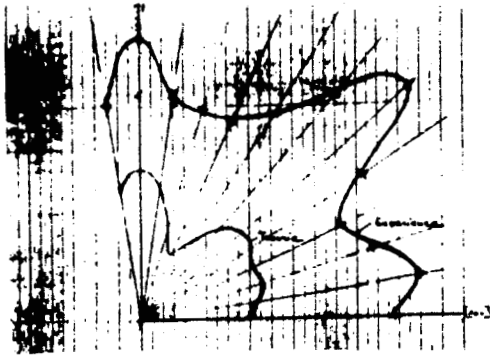
B) W(110)

Nous avons utilisé les expériences de Tran Minh Duc et al. / 131 / en redécomposant les spectres de la manière expliquée précédemment (voir la figure 26). Les conditions expérimentales étaient les suivantes, avec les notations de la figure 45 :

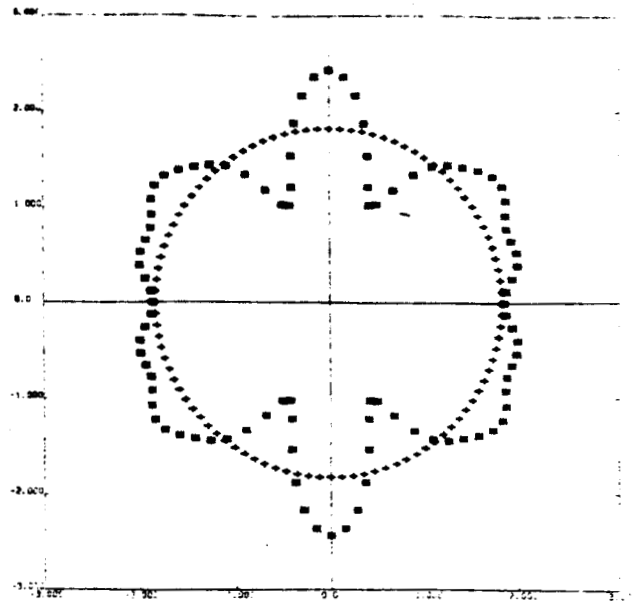
$$\left\{ \begin{array}{l} h\nu = 70 \text{ eV} \\ \theta = 45^\circ \\ \alpha = 20^\circ \end{array} \right.$$

Les résultats théoriques sont tracés sur la figure 60 (a'.b'.c') (le potentiel interne étant pris égal à $15 \text{ eV} / 136 /$) ainsi que les courbes expérimentales brutes (a.b.c) pour un angle ψ ne variant que d'un peu plus de 90° . Pour faciliter la comparaison, nous avons reporté sur la figure 60 (a.b.c) une partie des calculs théoriques (a'.b'.c'). L'accord pour les diagrammes de surface n'est pas très bon, à peine meilleur que celui obtenu par Tran Minh Duc et al. / 131 / avec des calculs de diffusions multiples.

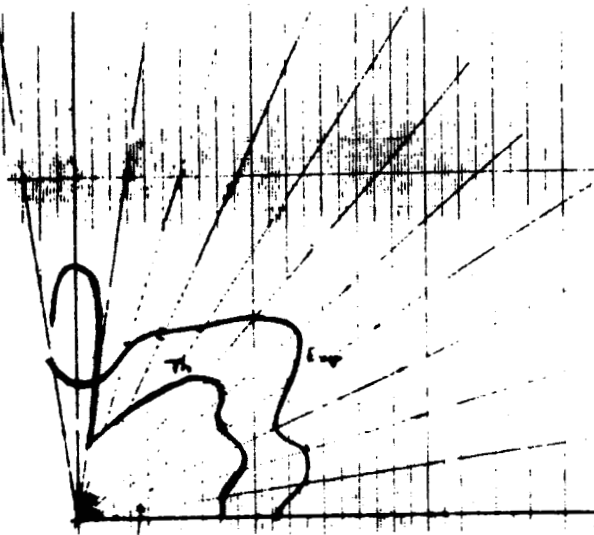
(a)



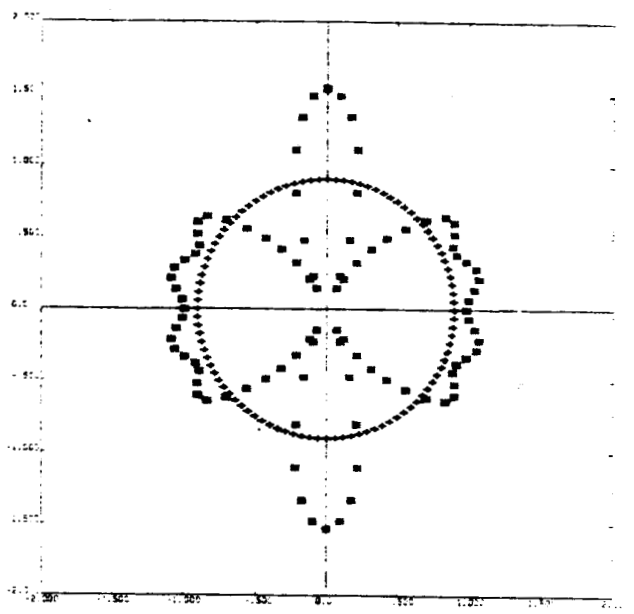
(a')



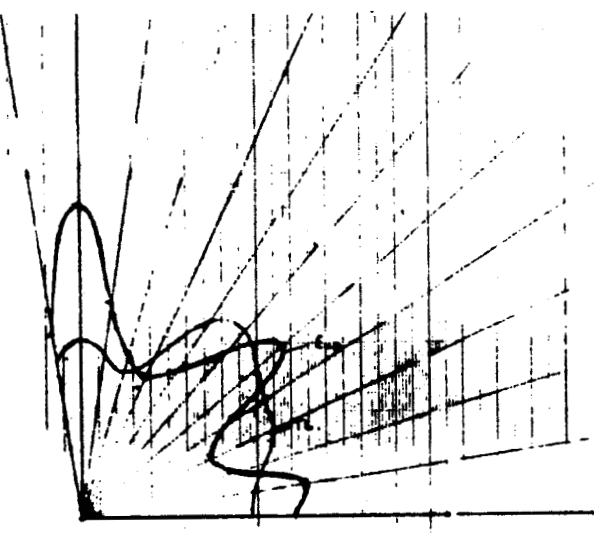
(b)



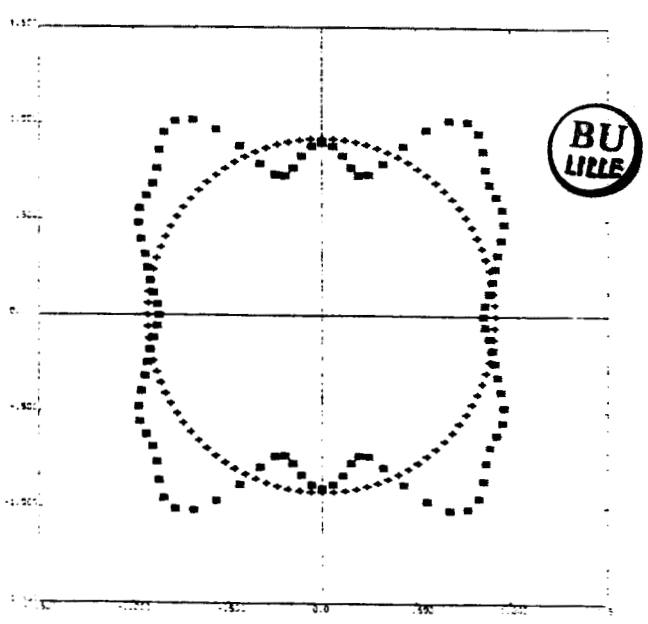
(b')



(c)



(c')



Dans le cas du volume la comparaison est quasi-parfaite sauf autour de $\psi = 90^\circ$. Dans ce dernier cas les calculs théoriques prévoient un pic alors que les expériences donnent un creux. Il ne semble pas qu'il s'agisse là d'un effet de diffusions multiples puisque les résultats théoriques de Tran Minh Duc et al. / 151 / (figure 61) montrent également un pic, certes moins important, en $\psi = 90^\circ$.

L'émission^{totale} quant à elle est en bon accord avec les calculs théoriques.

D'autre part, il avait été suggéré / 159 / que cette surface pourrait subir une reconstruction par un déplacement global et rigide de la surface amenant les atomes de surfaces en site ternaire. Nous avons donc effectué les calculs correspondants. Les résultats sont indiqués sur la figure 62 (a,b,c).

γ) W(111)

Nous n'avons malheureusement pu faire aucune expérience sur la face (111) du tungstène. Aussi nous contenterons-nous de présenter les calculs de diffusion simple (figure 63 a, b, c) sans les discuter (ils correspondent aux conditions expérimentales de W(100)) nous bornant à faire remarquer qu'on y retrouve bien la symétrie d'ordre 3 caractéristique d'une surface (111) du système cubique centré.

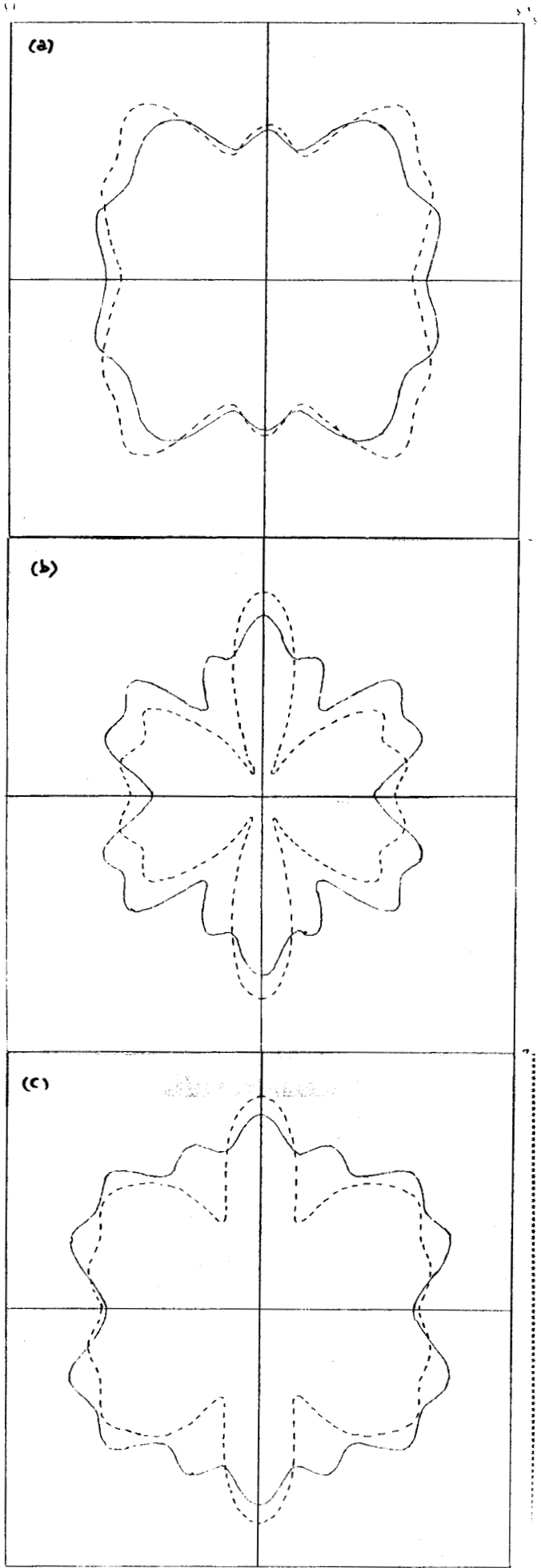


Figure 62

b) Application au tantale

Là non plus, malgré un essai infructueux dû aux difficultés déjà évoquées de nettoyage du tantale, nous n'avons aucune expérience à confronter à la théorie. Les calculs présentés correspondent aux paramètres suivants (voir figure 45) :

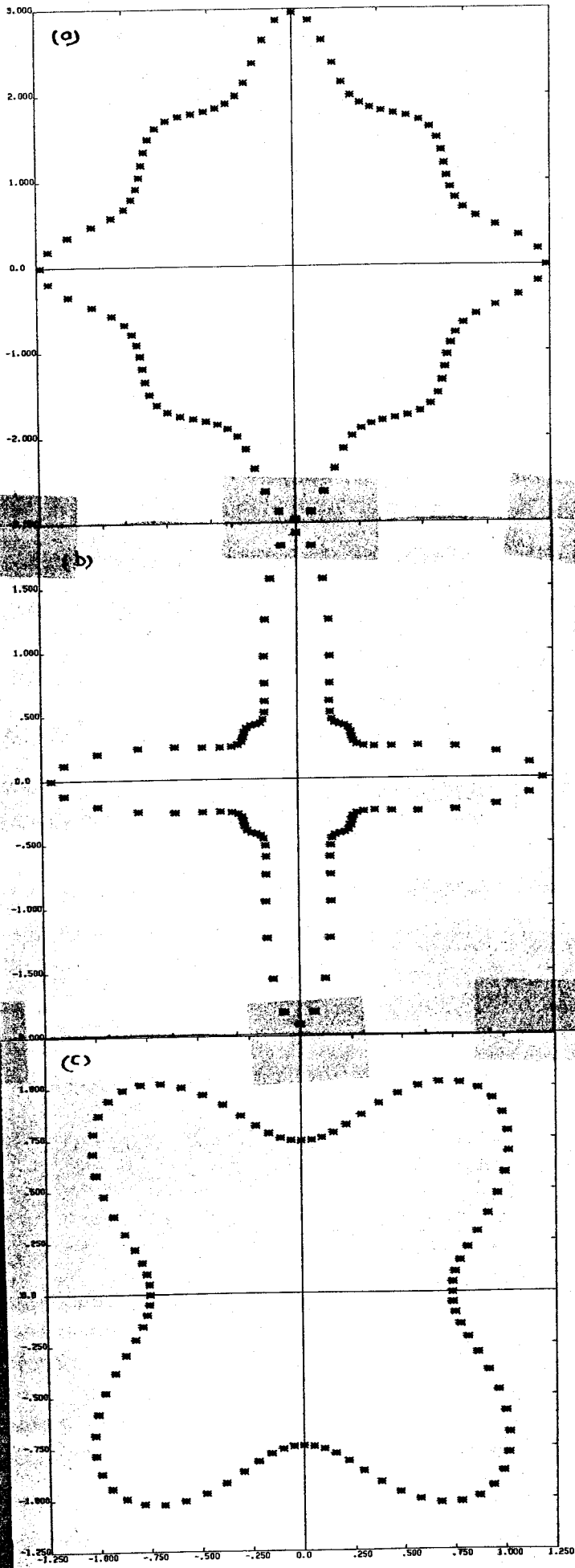
$$\left\{ \begin{array}{l} \hbar\omega = 65 \text{ eV} \\ \theta = 30^\circ \\ \alpha = 22.5^\circ \end{array} \right.$$

Le libre parcours moyen, donné en appendice A, est tiré de l'article de Tokutaka et al. / 134 /. Nous avons pris pour toutes les faces une valeur moyenne du potentiel interne estimée à 14 eV. Etant donné la similitude des densités d'états de phonons de W et Ta (voir figure 35) et le peu de sensibilité du calcul à de faibles variations de ce paramètre, nous avons pris pour le tantale les mêmes déplacements carrés moyens que pour le tungstène.

Nous avons utilisé deux potentiels de tantale. Le premier, calculé avec une méthode APW relativiste est dû à D.A. Papaconstantopoulos / 143 /. Le second a été obtenu par D. Singh / 144 / suivant la méthode LAPW développée par Krakauer et al. / 145 / pour un film de cinq couches de Ta(100). Nous avons pris le potentiel central (de la troisième couche) qui est celui qui se rapproche le plus d'un potentiel de volume.

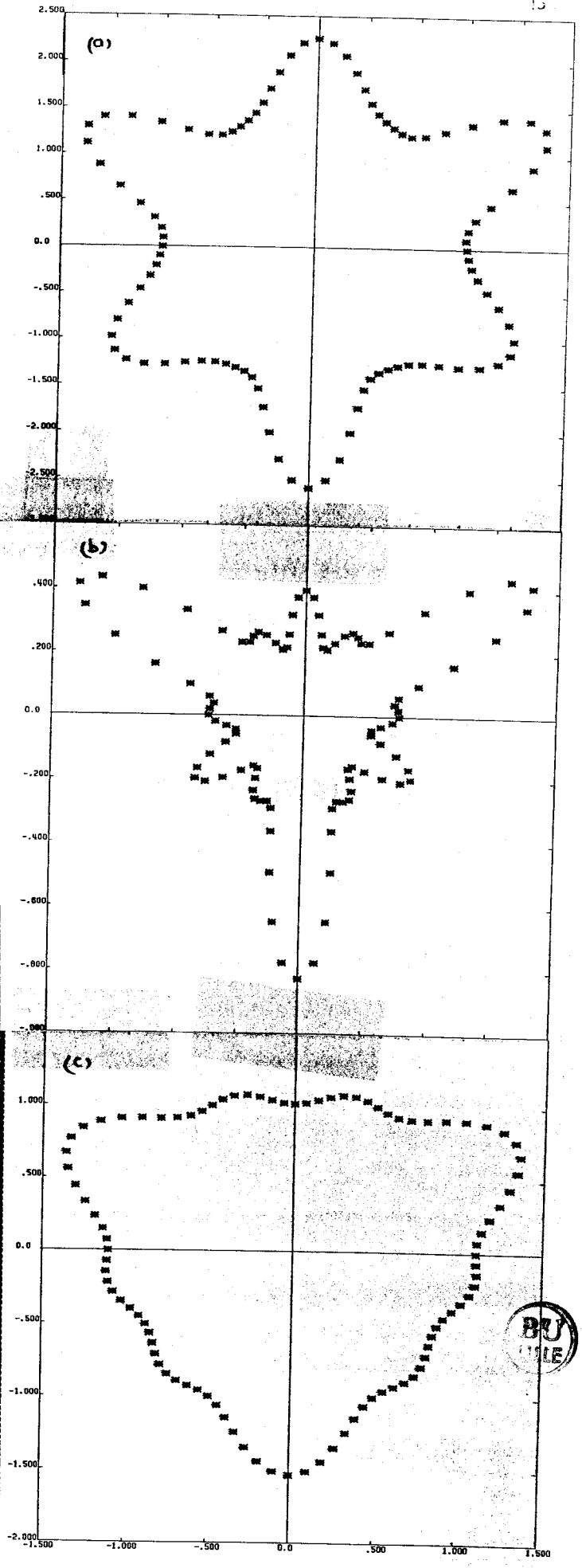
Les figures 64 (a,b,c), 65 (a,b,c) et 66 (a,b,c) représentent les émissions directes (a), de volume (b) et de surface (c) respectivement des faces (100), (110) et (111) du tantale, les courbes en traits pleins étant calculées avec le potentiel de Papaconstantopoulos / 143 / et celles en traits pointillés à l'aide de celui de Singh / 144 /.

Figure 64



XXXX EMISSION SURFACE (POT. PAPACONSTANTOPOULOS)
Ta(100)

Figure 66



XXXX EMISSION SURFACE POT. PAPACONSTANTOPOULOS
Ta(111)

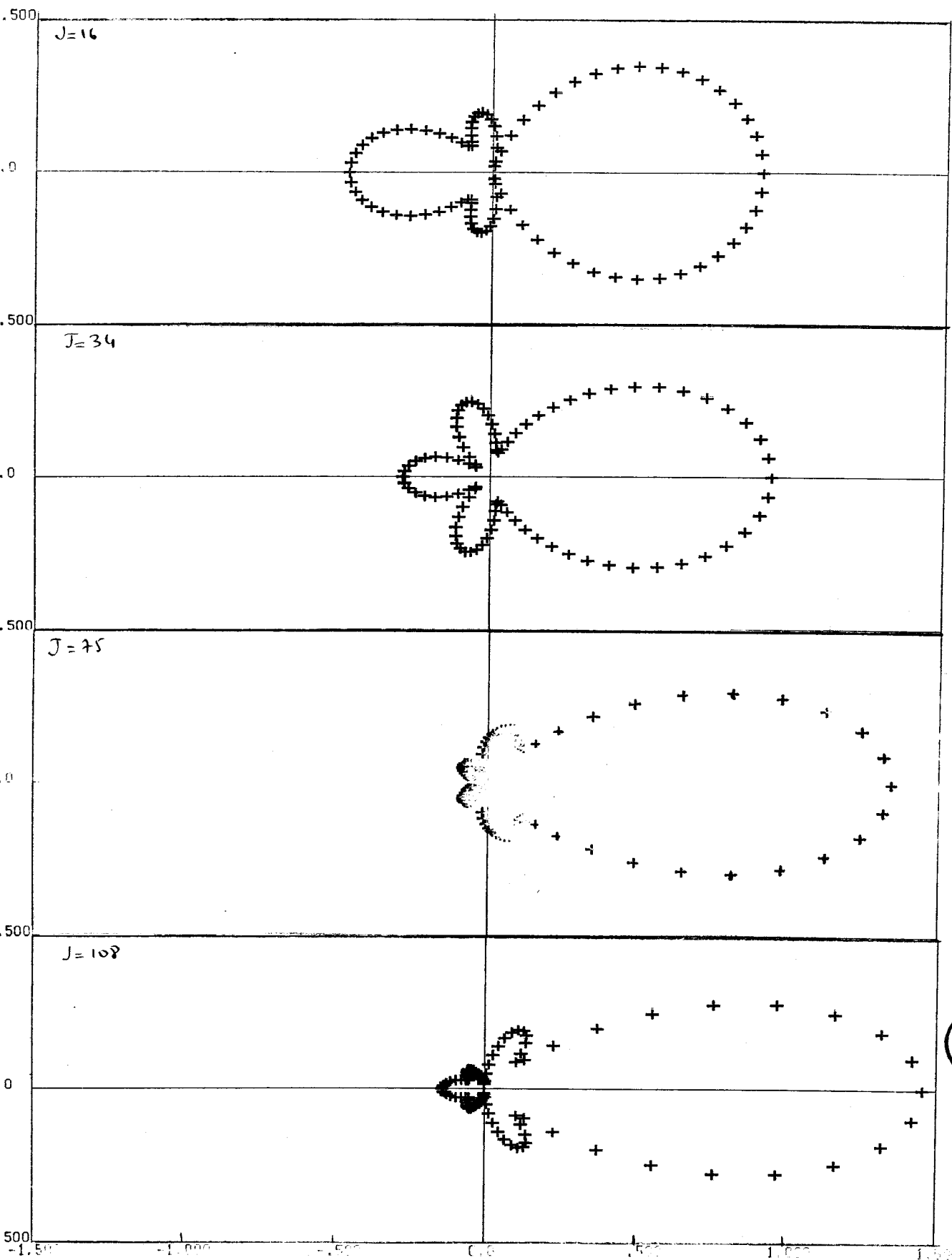


7 - LIMITES DU MODÈLE DE DIFFUSION SIMPLE ET AMÉLIORATIONS POSSIBLES

Les deux hypothèses de base du modèle sont de se limiter à la diffusion simple d'une part, et de ne traiter celle-ci qu'en ondes planes d'autre part. Nous allons examiner ces limitations d'un peu plus près afin de voir quelles améliorations simples on peut y apporter.

a) Approximation du "petit atome"

Jusqu'à l'équation (71), le modèle de diffusion simple présenté est un modèle exact. Nous avons fait ensuite deux approximations : celle de remplacer la fonction de Hankel $h_1^{(1)}(kr)$ par son développement asymptotique et celle d'assimiler l'onde sphérique ainsi obtenue, à une onde plane au moment où l'on atteint le diffuseur j , admettant ainsi implicitement que la distance interatomique est grande devant la longueur d'onde du photoélectron. C'est cette dernière que l'on appelle approximation du "petit atome". Tong et al. / 146 / ont montré récemment sur un cas particulier de photodiffraction polaire que la prise en compte du caractère sphérique des ondes en diffusion simple améliorerait le résultat jusqu'à le rendre très proche de celui obtenu en diffusions multiples. Plusieurs auteurs, et notamment Fujikawa / 123 /, Sagurton et al. / 149 / et Daimon et al. / 148 / ont obtenu des formulations en ondes sphériques. Malheureusement, de telles formulations nécessitent un temps de calcul environ vingt fois supérieur à celui nécessaire pour le formalisme en ondes planes. Aussi est-il préférable de s'orienter vers une solution intermédiaire, c'est-à-dire des corrections d'ondes sphériques si l'on veut conserver à la fois sa simplicité et sa souplesse d'emploi au modèle utilisé. C'est l'approche proposée par Sagurton et al. / 147, 149 / (à la suite d'un argument de Rehr et al. / 150 /) et Barton et al. / 151 / où les corrections n'interviennent que sur le facteur de diffusion, donnant ainsi un facteur de diffusion effectif aisément calculable ce qui, de plus, laisse inchangée la structure du programme de calcul de diffusion simple d'ondes planes tel que nous l'avons développé. Par ailleurs, la comparaison entre le calcul complet en ondes sphériques et le calcul en ondes planes "corrigées" faite par Sagurton et al. / 147, 149 / montre que ces corrections d'ondes sphériques apportées



BU
LILLE

Figure 67

prennent en compte la majeure partie des effets. Des calculs sont en cours, en collaboration avec C.S. Fadley, dans le cadre de cette dernière approche, concernant nos expériences sur le tungstène.

b) Approximation de diffusion simple

Jusqu'à ces dernières années, on s'accordait à penser que le modèle de diffusion simple n'était applicable qu'au-dessus de 300 eV, les effets de diffusions multiples étant supposés trop importants aux énergies inférieures. Ce n'est que très récemment que Sagurton et al. / 147, 152 /, puis Woodruff / 153 / ont pu montrer que jusqu'à environ 100 eV d'énergie d'électrons, on pouvait encore appliquer avec succès le modèle de diffusion simple. Le travail présenté dans le paragraphe précédent / 132 / montre que la validité de ce modèle s'étend à des énergies encore plus basses. On peut se demander pourquoi dans les cas que nous venons d'évoquer, une théorie de diffusions multiples n'est pas nécessaire. Un élément de réponse a été apporté par Sinkovic et al. / 154 /. Ces auteurs ont trouvé que lorsque la polarisation est presque perpendiculaire à la direction de sortie de l'électron, les effets de diffusions multiples étaient accrus. Par contre, quand la direction de polarisation est proche de celle d'émission (à 7.5° dans notre expérience sur W(100)), le modèle de diffusion simple s'applique beaucoup mieux. La raison invoquée tient au fait, que dans le premier cas, l'émission directe $|\phi_0|$ (proportionnelle à $\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}$) est faible et les ondes diffusées $|\phi_j|$ (proportionnelles à $\hat{\epsilon} \cdot \hat{r}_j$), et donc leurs interférences, auront plus d'importance puisque $|\phi_0| \sim |\phi_j|$ alors que dans le second cas $|\phi_0| \gg |\phi_j|$ et c'est l'émission directe qui domine l'émission totale.

Cependant, l'argument essentiel pour évaluer l'influence des diffusions multiples réside dans la forme des facteurs de diffusion $|f(\theta)|$. Ceux-ci sont donnés sur la figure 67 pour des énergies variant de 16 à 109 eV. On constate que plus l'énergie augmente plus la diffusion vers l'arrière diminue et plus celle vers l'avant augmente, l'angle du cône à l'intérieur duquel $|f(\theta)|$ prend des valeurs importantes devenant alors de plus en plus faible. C'est ce qui permet de dire qu'à très haute énergie, à part autour de 0° , $|f(\theta)|$ est très faible et les diffusions multiples qui vont faire intervenir des produits de $|f(\theta)|$ peuvent être négligées. Examinons de plus près le cas correspondant aux expériences réalisées, $E = 45$ eV (figure 68).

PRINCIPAUX ANGLES DE DIFFUSION POUR UN EMETTEUR EN SURFACE

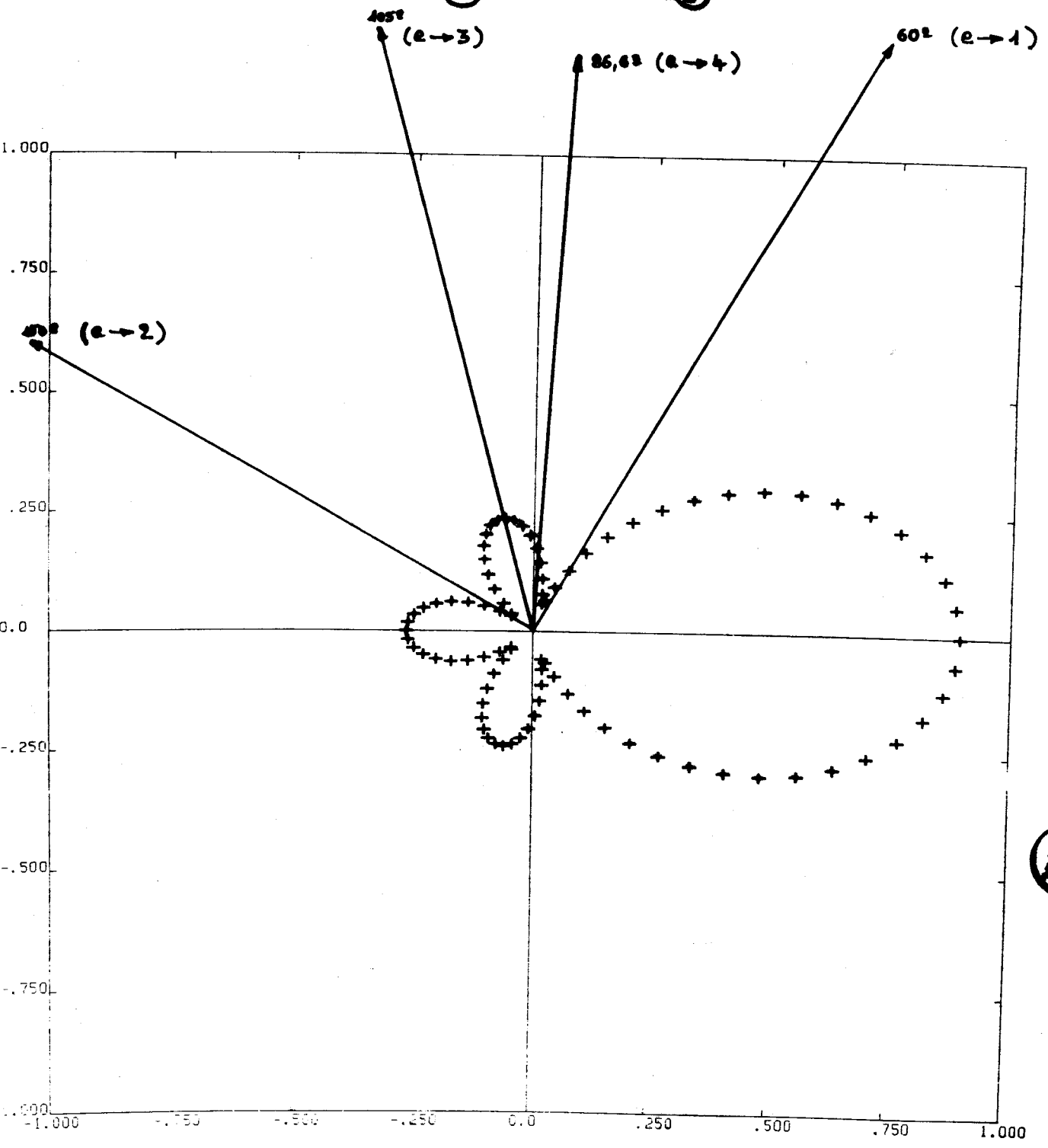
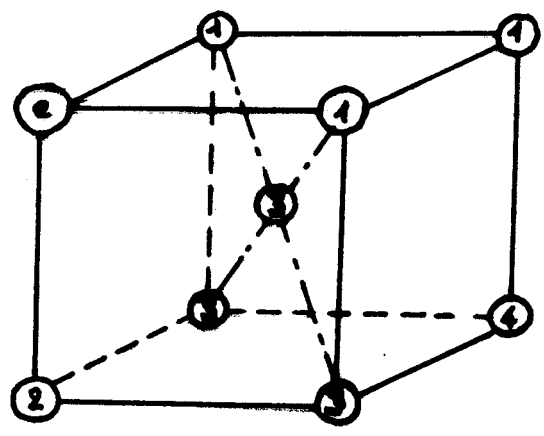
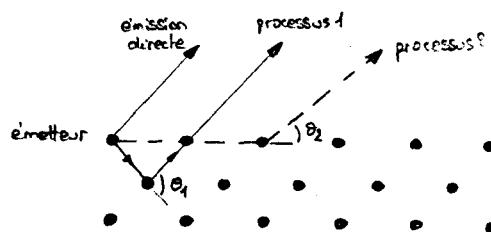


Figure 68

A chaque diffusion, l'amplitude de l'onde diffusée est multipliée par $\frac{|f(\theta_j)|}{r_j}$ (équation (72)). Donc, indépendamment des phénomènes d'interférences des ondes entre elles, il faut des diffusions multiples impliquant des $|f(\theta)|$ importants pour contrebalancer l'effet du facteur $\frac{1}{r_j}$ si on veut conserver une onde d'amplitude non négligeable. Sur la figure 68, sont tracées les principales valeurs de θ pour un émetteur situé sur une face (100) de W et pour les conditions expérimentales définies au paragraphe précédent. On constate que toutes les valeurs de $|f(\theta)|$ sont très faibles. Il est facile de voir que si l'émetteur est situé dans des plans inférieurs, et simplement pour des raisons géométriques, les choses ne seront pas vraiment différentes. Ceci explique pourquoi la diffusion simple donne de bons résultats pour la face (100) de W.

Dans notre recherche d'une amélioration possible du modèle, il y a bien sûr la diffusion double. Mais chaque diffuseur devient à son tour en quelque sorte un émetteur pour le second processus de diffusion et le temps de calcul est considérablement augmenté. Par contre, la figure 68 nous suggère une possibilité d'amélioration. En effet $|f(\theta)|$ est maximum pour $\theta = 0$ qui correspond à une transmission de l'onde. Donc, même si $|f(0)| < 1$, le processus de diffusion double où l'une des diffusions se fait à $\theta = 0^\circ$, est de très loin le processus prédominant. On a ainsi une approximation intermédiaire entre la diffusion simple et la diffusion double, économique en temps de calcul et qui consiste à garder uniquement les processus prédominants de diffusion double comme cela est indiqué sur la figure 69. Ces processus sont au nombre de deux suivant que la transmission a lieu en premier ou en second. Nous faisons actuellement des calculs à l'aide de cette nouvelle approximation,



calculs qui pourraient améliorer les résultats obtenus sur la surface (110) dans la mesure où la différence entre la direction de la polarisation et celle de l'émission atteint ici 25°.

c) Autres améliorations possibles

* Le premier point que nous voudrions discuter ici a été calculé par Beni et al. / 155 /. Il consiste à remarquer que le photoélectron polarise l'atome diffuseur, de manière plus ou moins importante suivant son énergie. Par conséquent, le facteur de diffusion réel est différent du facteur de diffusion statique que l'on a calculé. Il serait intéressant de pouvoir chiffrer cet effet.

* Le second point concerne les vibrations thermiques et donc le calcul du facteur de Debye-Waller. Dans le modèle de Kono et al. / 116, 119 /, les vibrations des atomes étaient supposées indépendantes et isotropes et calculées dans le modèle d'Einstein. Or il est clair que dans un cristal réel les vibrations sont corrélées, ce qui va modifier la valeur du facteur de Debye-Waller qui, par ailleurs, sera anisotrope / 156 /. De telles améliorations ont été proposées par Fujikawa / 123 / et Sagurton et al. / 147 / pour le calcul des déplacements carrés moyens $\overline{u_j^2}$ et du facteur de Debye-Waller.

8 - CONCLUSION DU CHAPITRE

Jusqu'ici, la photodiffraction s'était uniquement attachée à l'étude d'adsorbats, se révélant un moyen irremplaçable d'étude de la géométrie des systèmes mixtes, tant sous sa forme azimutale que sous sa forme très récente et très prometteuse d'étude des oscillations de structure fine, méthode développée par Barton et al. / 151, 157 / et qui vient de permettre de déterminer la géométrie de C(2x2) S/Mo(100) et (2x2)S/Cu(100) / 158 /. Nous sommes, semble-t-il, les premiers à avoir étudié avec succès par cette méthode une surface propre, montrant l'intérêt qu'elle pourrait avoir pour l'étude des reconstructions et pourquoi pas

des relaxations. Cet outil est d'autant plus précieux que nous avons prouvé qu'à basse énergie, en choisissant bien les conditions expérimentales, un modèle de diffusion simple pouvait reproduire avec une bonne précision les expériences, même après décomposition des spectres et leurs diverses composantes. N'ayant pas eu le temps de faire toutes les expériences souhaitables, nous avons néanmoins donné des prévisions théoriques dans des cas favorables au modèle.

CONCLUSION

Au moment de mettre un point final à ce travail - expression ô combien impropre puisqu'un travail scientifique, parce que procédant de la connaissance, ne saurait avoir de fin - il convient de revenir en arrière, d'examiner le chemin parcouru avec ses diverses pistes et ses raccourcis, de voir si l'on a atteint l'endroit souhaité et enfin d'envisager les routes futures.

A travers l'étude de différents problèmes liés aux niveaux de coeur, nous avons cherché à mieux comprendre ce que pouvait renfermer l'expérience, à priori simple, de photoémission. Déjà, au cours du premier chapitre, exclusivement introductif, nous avons pu voir que tout n'était pas simple, et qu'au contraire bon nombre de choses apparemment anodines posaient problème. Dans le second chapitre, nous avons tenté de cerner les mystères de la forme d'un profil de raie. Certains se sont éclaircis, d'autres sont restés dans l'ombre. Ainsi, étudiant l'influence de la création de paires électron-trou comme conséquence de l'excitation d'un électron de coeur, nous avons pu expliquer de manière très satisfaisante l'asymétrie anormale observée sur les raies de surface des différentes faces du tantale. Par contre, nous n'avons pas pu expliquer complètement la largeur observée expérimentalement pour ces mêmes raies. Peut être faudrait-il explorer d'autres pistes. Cependant celle que nous avons suivie s'est révélée fructueuse (de toute façon, aucune piste n'est jamais inutile). En effet, l'approche utilisée nous a permis d'expliquer aussi la plus grande largeur apparente des raies $4f_{5/2}$ par rapport aux $4f_{7/2}$, ce quine faisait nullement partie des objectifs du présent travail. Dans le dernier chapitre enfin, nous avons utilisé le raccourci de la diffusion simple pour étudier les effets de diffraction de la fonction d'onde de l'électron dans l'état final - la photodiffraction -. Après avoir montré que ce raccourci n'était pas,

contrairement à l'opinion répandue, une voie sans issue pour des électrons de basse énergie, et ce, par décomposition des distributions azimutales en contribution de volume et contribution de surface, nous avons aussi regardé quelles informations nous pourrions en tirer pour l'étude de la reconstruction des surfaces propres. Même si les expériences, du fait de l'existence de deux domaines de reconstruction, n'ont pas permis d'obtenir les renseignements souhaités, nous restons toutefois confiants dans cette technique qui, de plus, devrait permettre d'étudier les relaxations. Outre la continuation des routes qui n'ont pas complètement débouché (reconstruction d'une surface à un domaine prépondérant), il semble intéressant d'allier cette technique de photodiffraction azimutale avec celle toute récente d'étude des oscillations de structure fine de photodiffraction (ARPEFS), elle aussi extrêmement importante sur le plan de la détermination de la géométrie d'un système. Il est également clair que la connaissance de la reconstruction sous l'influence d'adsorbats des surfaces des métaux de transition pourrait être considérablement enrichie par l'utilisation d'une méthode de photodiffraction.

Enfin, cette étude était mixte, théorique et expérimentale. Les résultats obtenus au second chapitre sont une illustration particulièrement éclairante de la nécessité d'une coopération étroite entre théoriciens et expérimentateurs : nous sommes partis d'une anomalie constatée expérimentalement qui a motivé une analyse théorique poussée. Les résultats des calculs théoriques ont entraîné des éclaircissements non ^{seulement} de l'anomalie de départ, mais aussi d'autres faits que l'on n'avait pas spécialement cherché à comprendre du point de vue théorique et qui, même sur le plan expérimental, étaient passés relativement inaperçus. Tout s'est donc déroulé suivant une spirale, et c'est ainsi que procède la connaissance. "Le présent est la seule chose qui n'ait pas de fin" a écrit Schrödinger. Il aurait pu y ajouter la Science ...

APPENDICE A

LE LIBRE PARCOURS MOYEN

Le libre parcours moyen ^{inélastique} est un paramètre essentiel des théories à un électron puisque c'est lui qui rend compte des pertes dues à des diffusions inélastiques (électron/électron, électron/phonon ou autres) et donc qui permet de corriger de manière phénoménologique l'image de l'électron indépendant.

La première introduction du libre parcours moyen dans les solides a été faite par Drude en 1900 pour tenir compte des chocs des électrons libres, Ce libre parcours moyen λ_{ee} étant le parcours moyen effectué par un électron entre deux chocs, espacés eux-mêmes d'une durée moyenne de τ . Avec v_T moyenne arithmétique de la vitesse thermique des électrons, on arrivait alors à la définition suivante :

$$\lambda_{ee} = v_T \tau$$

Avec l'apparition de la mécanique quantique, on raffina le modèle en remplaçant la vitesse thermique par la vitesse de groupe de l'électron, et le temps moyen entre deux chocs par la durée de vie :

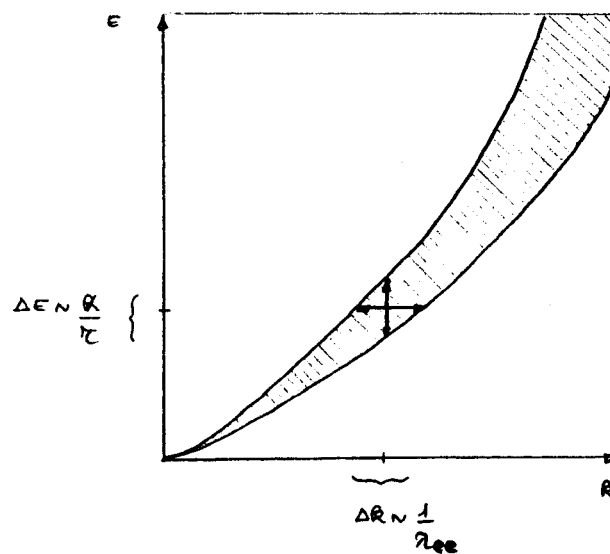
$$\lambda_{ee} = v_g \cdot \tau_e(E) = \tau_e(E) \cdot \left| \vec{\nabla}_{\vec{p}} E \right| \quad (A1)$$

Une autre terminologie est de l'appeler longueur d'atténuation de la fonction d'onde.

Ces définitions du libre parcours ^{moyen} ont des conséquences importantes. D'après les relations d'incertitude d'Heisenberg, elles entraînent une imprécision sur l'énergie E et le vecteur d'onde k :

$$\begin{cases} \Delta E \sim \frac{\hbar}{\tau} \\ \Delta k \sim \frac{1}{\lambda_{ee}} \end{cases}$$

ce que schématise la représentation en structure de bande suivante :



C'est de la formulation (A1) que partent toutes les théories de ^{de calcul} λ_{ee} . Toutes ces théories ont été développées pour des matériaux à électrons quasi-libres. Ainsi pour un électron chaud de vecteur d'onde k, dans un jellium de volume, Quinn pose-t-il que :

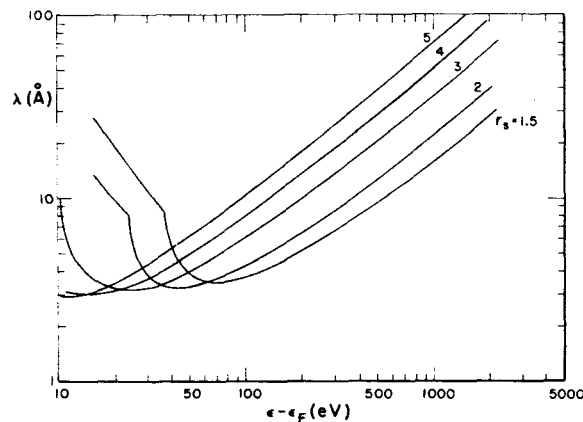
$$\lambda_{ee}^Q = \left(\frac{\hbar k}{m}\right) \left(\frac{\hbar}{2|M_I(k)|}\right)$$

où $\frac{2|M_I(k)|}{\hbar}$ est la durée de vie due aux interactions avec les autres électrons.

La partie imaginaire $M_I(k)$ de la self-énergie d'un électron d'énergie $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ étant donnée par :

$$M_I(k) = \frac{e^2}{2m} \int_0^{E_k - E_F} d(\hbar\omega) \int \frac{d\vec{q}}{q^2} \left(\frac{1}{\epsilon(q, \omega)} \right) \delta(\hbar\omega - E_k - E_{k-q})$$

Prenant pour fonction diélectrique la fonction de Lindhart, et posant $r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \cdot \frac{1}{a_0}$ (n étant la densité moyenne d'électron et a_0 le rayon de Bohr), il trouve pour différentes valeurs de r_s les résultats suivants :



Cette théorie a été raffinée par la suite par Shelton, Lundquist et Penn (1976), en y introduisant notamment les effets d'échange et de corrélation. Ceci a pour effet pratique d'augmenter le libre parcours moyen dû aux interactions électron/électron. Plus récemment, dans leur désir d'étendre les calculs à tous les solides, Szajman et Leckey ont étudié aussi la contribution au libre parcours moyen de l'interaction avec les électrons de coeur, écrivant le libre parcours moyen total sous la forme :

$$\lambda_{ee} = \frac{\lambda_{ee}^v \lambda_{ee}^c}{\lambda_{ee}^v + \lambda_{ee}^c}$$

Mais, vu l'abondance de mesures expérimentales et la façon remarquable dont celles-ci semblent être regroupées autour d'une courbe dite "courbe universelle" (voir les mesures de Brundle dans l'introduction), beaucoup d'auteurs préfèrent essayer d'évaluer la distribution expérimentale par une courbe empirique du type :

$$\lambda_{ee}(E) = \alpha E^n + \beta$$

où E est exprimée en eV et λ_{ee} en Å.

L'un des pionniers de cette approche fut Seah qui proposa la courbe universelle suivante :

$$\lambda_{ee}(E) = 0.54 E^{1/2} + 1430/E^2$$

Depuis, des courbes sélectives ont ainsi été déterminées pour chaque matériau.

En ce qui nous concerne, pour les besoins de nos calculs, nous avons utilisé les résultats très récents de Tokutaka et al., à savoir pour $\hbar\omega < 350$ eV :

$$\ln \lambda_{ee}(E) = \frac{\ln [Q(z)/4.50]}{\ln [7.74/4.50]} (0.0107 - 0.0083 \ln(E)) + (0.7271 + 0.2595 \ln(E))$$

avec $Q(z) = Z \rho_z / M_z$, où ρ_z est la masse volumique en g/cm^3 et M_z la masse atomique en g/mole du matériau considéré.

Ce qui nous donne pour le tungstène et le tantale :

$$\lambda_{ee}^{\text{W}}(E) = 2.092 E^{0.2511}$$

$$\lambda_{ee}^{\text{Ta}}(E) = 2.085 E^{0.2534}$$

(A2) (mêmes unités que précédemment)

Une façon d'introduire le libre parcours moyen électron-électron dans les calculs de photoémission est de décrire le photoélectron par un vecteur d'onde complexe :

$$\vec{k} = \vec{k}^{(1)} + i \vec{k}^{(2)}$$

Il est alors évident que $k^{(2)}$ va agir comme une atténuation.

Si l'on appelle θ l'angle d'émission d'un électron par rapport à la normale à la surface, et si on tient compte de l'atténuation des photons en $e^{-\alpha z}$, on peut montrer que (Feibelman et Eastman, 1974) :

$$\lambda_{ee} = \frac{1}{k_{\perp}^{(2)} \cos \theta + \alpha} \quad (A3)$$

(généralement $\frac{1}{k_{\perp}^{(2)}} \simeq 5$ à 30 \AA et $\alpha \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ auquel cas on peut négliger α dans l'équation (A3)).

Une manière simple d'obtenir $k_{\perp}^{(2)}$ consiste à ajouter une partie imaginaire au potentiel cristallin (appelé alors potentiel optique), un potentiel d'absorption donc. Soit :

$$V = V_1 + i V_2 \quad \text{avec toutefois la condition } V_2 \ll V_1$$

Auquel cas Feibelman montre que :

$$\lambda_{ee} = \frac{\hbar}{V_2} \sqrt{\frac{E + V_1}{m}} \quad (A4)$$

d'où :

$$k_{\perp}^{(2)} = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \frac{V_2}{k_{\perp}^{(1)}}$$

Jusqu'ici, on ne s'est préoccupé pour l'expression du libre parcours moyen (à l'exception bien sûr des formules empiriques) que des effets d'interactions électron-électron. Même si c'est là la contribution essentielle du libre parcours moyen, il est évident que d'autres effets d'interactions interviennent aussi. Ils ont été très peu étudiés jusqu'ici. Signalons toutefois qu'Abrikosov (1972) donne comme valeur pour le libre parcours moyen caractéristique des interactions électron-phonon :

$$\lambda_{e/ph} \sim \frac{v}{\omega_D} \left(\frac{\hbar \omega_D}{T} \right)^5$$

où v est la vitesse de l'électron, ω_D la fréquence de Debye et T la température absolue.

On peut alors faire une moyenne avec λ_{ee} pour avoir une description de λ plus juste.

APPENDICE B

CONSERVATION DE $K_{//}$ ET LIMITE DE VALIDITE DU MODELE A TROIS ETAPES

Nous avons vu que le courant de photoémission s'écrit (Chapitre I) :

$$J(\vec{R}) \propto |\langle \phi \rangle^* | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V | \phi_i \rangle|^2 \delta(E - E_i - \mathcal{N}\omega) \quad (B1)$$

Décomposons la fonction DEL ϕ_{\rangle} et la fonction initiale ϕ_i sur une base d'ondes de Bloch :

$$\begin{cases} \phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}_i} f_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \\ \phi_{\rangle}(r) = \sum_{\vec{k}_f} T_{\vec{k}_f} f_{\vec{k}_f}(\vec{r}) \end{cases} \quad (B2)$$

La fonction $f_{\vec{k}_i}$ est normalisée sur l'ensemble du cristal ou sur une cellule élémentaire et ϕ_{\rangle} est normalisée de façon à ce que l'onde plane entrante dans le cristal soit d'amplitude unité. Les facteurs $T_{\vec{k}_f}$ sont donc reliés à la transmission de cette onde plane à travers la surface de l'échantillon. En reportant (B2) dans l'expression du courant, il vient :

$$J(\vec{R}) \propto \left| \sum_{\vec{k}_i, \vec{k}_f} T_{\vec{k}_f} \langle f_{\vec{k}_f}(\vec{r}) | \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V | f_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \rangle \right|^2 \delta(E - E_i - \mathcal{N}\omega) \quad (B3)$$

L'élément de matrice intervenant dans cette expression est en fait une intégrale sur l'ensemble du volume du cristal. On peut ramener l'étendue de ce volume d'intégration à celui d'une cellule élémentaire en se servant des propriétés de symétrie de translation des ondes de Bloch :

$$f_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} f_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (B4)$$

où les \vec{R}_n sont les vecteurs de translation du réseau direct.

En supposant pour simplifier que le potentiel vecteur \vec{A} est constant, l'expression du photocourant devient :

$$J(\vec{R}) \propto \sum_{\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{R}_n} T_{\vec{k}_f}^* e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f^*) \cdot \vec{R}_n} \int_V d\vec{r} f_{\vec{k}_f}^*(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} V(\vec{r}) f_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (B5)$$

Le volume d'intégration V étant maintenant celui de la cellule unité prise pour origine des \vec{R}_n et choisie dans le plan de surface.

$$\text{Posons :} \quad S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{\vec{R}_n} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f^*) \cdot \vec{R}_n} \quad (B6)$$

On décompose les vecteurs d'onde \vec{k} et de position \vec{R}_n en une composante parallèle à la surface de l'échantillon et une qui lui est perpendiculaire.

D'où :

$$S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_p e^{i(k_i^z - k_f^{z*}) p a_{\perp}} \sum_{\vec{R}_{//}} e^{i(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//}^*) \cdot (\vec{R}_{//} + p \vec{a}_{//})} \quad (B7)$$

où le vecteur \vec{a} ($\vec{a}_{//}$, a_{\perp}) est le plus petit vecteur de translation qui fait coïncider les atomes de deux plans consécutifs (a_{\perp} est donc la distance interplan) et les $\vec{R}_{//}$ sont les vecteurs de translation du réseau direct à deux dimensions, p est le numéro du plan auquel le site appartient.

Comme nous l'avons vu dans l'appendice A, les fonctions d'onde dans le solide semi-infini sont telles que $\vec{k}_{//}$ a des composantes réelles alors que k^z est complexe, sa partie imaginaire étant reliée au libre parcours moyen des électrons.

Dans ces conditions, l'équation (B7) devient :

$$S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_p e^{i(k_i^z - k_f^{z*}) p a_\perp} e^{i(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//}) \cdot p \vec{a}_{//}} \cdot \sum_{\vec{R}_{//}} e^{i(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//}) \cdot \vec{R}_{//}} \quad (B8)$$

$$\text{Or } \sum_{\vec{R}_{//}} e^{i(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//}) \cdot \vec{R}_{//}} = \delta(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//} + \vec{G}_{//})$$

où $\vec{G}_{//}$ est un vecteur du réseau réciproque à deux dimensions.

On voit donc que la composante parallèle du vecteur d'onde se conserve dans la transition optique à un vecteur d'onde du réseau réciproque de surface près :

$$\boxed{\vec{k}_{f//} = \vec{k}_{i//} + \vec{G}_{//}} \quad (B9) \quad (\text{équation (12) du texte principal})$$

Evaluons maintenant la somme restante :

$$\sum_{p=0}^{\infty} e^{ip[(k_i^z - k_f^{z*}) a_\perp - \vec{G}_{//} \cdot \vec{a}_{//}]} = \frac{1}{1 - e^{i[(k_i^z - k_f^{z*}) a_\perp - \vec{G}_{//} \cdot \vec{a}_{//}]}} \quad (B10)$$

En tenant compte de (B9), l'argument de l'exponentielle peut se réécrire :

$$(\vec{k}_i - \vec{k}_f^*) \cdot \vec{a}$$

Si \vec{k}_f est réel, puisque \vec{a} est une translation du réseau, la somme dans (B10) n'est non nulle que si, et seulement si, \vec{k}_i et \vec{k}_f ne diffèrent que par un vecteur du réseau réciproque à trois dimensions. On retrouve le résultat classique évoqué dans le chapitre I.

Si maintenant on ajoute une petite partie imaginaire à la composante k_f^z pour tenir compte d'un libre parcours moyen fini, k^z ne sera plus stricte-

ment conservé dans la transition optique. Pour estimer l'élargissement de la distribution des k_f^Z , il suffit de calculer le carré de quantité (B6) ce qui conduit à :

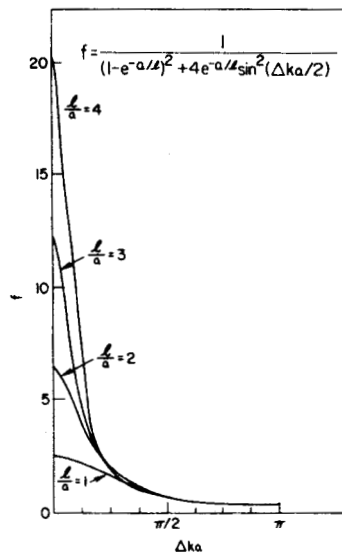
$$|S(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 = \frac{\delta(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//} + \vec{G}_{//})}{(1 - e^{-a_{\perp}/l})^2 + 4e^{-a_{\perp}/l} \sin^2\left(\frac{\vec{G}_{//} \cdot \vec{a}_{//} + \Delta k \cdot a_{\perp}}{2}\right)} \quad (\text{B11})$$

avec $l = [\text{Im}(k_f^Z)]^{-1}$ et $\Delta k = \text{Re}(k_f^Z) - k_i^Z$

Dans le cas particulier où $\vec{G}_{//} = \vec{0}$ on a :

$$|S(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 = f(\Delta k, l) \delta(\vec{k}_{i//} - \vec{k}_{f//}) \quad (\text{B12})$$

La fonction $f(\Delta k, l)$ est illustrée sur la figure ci-dessous. On voit qu'elle s'élargit de plus en plus lorsque le libre parcours moyen diminue.



Notons que l'aire sous chacune des courbes représentatives de $f(\Delta k, l)$ est égale à $\frac{2\pi}{1 - e^{-2a/l}}$. Donc lorsque le libre parcours moyen devient grand, il y a quasi-conservation de k^z dans la transition optique, ce qui n'est en général satisfait que pour une seule onde de Bloch dans l'état final. Dans ces conditions, le courant de photoémission s'écrit :

$$J(\vec{R}) \propto |T_{\vec{k}_f}|^2 \cdot \frac{2\pi}{1 - e^{-2a/l}} \left| \int_V d\vec{r} f_{\vec{k}_f}^*(\vec{r}) \vec{A} \cdot \vec{\nabla} f_{\vec{k}_i}(\vec{r}) \right|^2$$

La première quantité est reliée étroitement au coefficient de transmission de l'onde de Bloch à travers la surface, la seconde quantité est la probabilité qu'un électron atteigne la surface et enfin le troisième facteur représente l'excitation optique. On retrouve ainsi le modèle à trois étapes.

Dans le cas général le courant J donné par la formule (B3) ne se ramène pas au produit de trois facteurs car il contient des termes d'interférences entre les différentes ondes de Bloch impliquées dans la transition optique.

APPENDICE C

METHODE DES LIAISONS FORTES, APPLICATION AU CALCUL DES DEPLACEMENTS DE NIVEAUX DE COEUR EN SURFACE

1 - LA METHODE DES LIAISONS FORTES

La bande d des métaux de transition, étant étroite, est bien décrite dans l'approximation des liaisons fortes. Le potentiel du cristal s'écrit comme une superposition de potentiels atomiques $V_i = V(\vec{r} - \vec{R}_i)$ centrés au site i , ce qui conduit à l'hamiltonien :

$$H = T + \sum_i V_i$$

où T est l'énergie cinétique. Les états propres d'énergie E_n se décomposent sur la base des orbitales atomiques $|i\nu\rangle$ où ν est le type d'orbitale (xy , yz , zx , x^2-y^2 , $3z^2-r^2$ pour les deux indices de spin) :

$$|\psi_n\rangle = \sum_{i\nu} a_{i\nu}(E_n) |i\nu\rangle$$

avec

$$(T+V_i) |i\nu\rangle = E_0^i |i\nu\rangle$$

où E_0^i est l'énergie de l'orbitale d centrée sur i . Sa valeur en volume E_0 est, en général, prise comme origine des énergies. On suppose de plus que les orbitales d sont suffisamment localisées pour être considérées comme orthogonales :

$$\langle i\nu | j\nu' \rangle = \delta_{ij} \delta_{\nu\nu'}$$

Les seuls éléments de matrice de l'hamiltonien non négligeables sont les intégrales de saut entre proches voisins (premiers et seconds voisins pour les structures cubiques centrées) :

$$\beta_{ij}^{vv'} = \langle iv | V_i | jv' \rangle$$

qui produisent l'élargissement de la bande. Ces intégrales de saut peuvent s'exprimer, pour une liaison donnée, en fonction des cosinus directeurs de la direction de liaison et de trois paramètres $dd\sigma$, $dd\pi$, $dd\delta$ respectivement égaux à l'intégrale de saut entre une paire d'orbitales $3z^2-r^2$, yz (ou zx) et xy (ou x^2-y^2) (Slater et Koster, 1954), l'axe des z étant parallèle à la direction de liaison. Notons que dans les métaux de transition les intégrales de champ cristallin sont en général négligées.

Pour calculer les densités d'états, totales ou locales, on calcule les éléments de matrice diagonaux de la fonction de Green dans la base des orbitales atomiques :

$$n_{iv}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \text{Im } G_{ii}^{vv}(E + i\epsilon) \quad (C1)$$

avec

$$G_{ii}^{vv}(z) = \langle iv | \frac{1}{z - H} | iv \rangle \quad (C2)$$

$G_{ii}^{vv}(z)$ peut être développée sous forme d'une fraction continue :

$$G_{ii}^{vv}(z) = \frac{1}{z - a_1^{iv}} - \frac{b_1^{iv}}{z - a_2^{iv}} - \frac{b_2^{iv}}{z - a_3^{iv}} \dots \quad (C3)$$

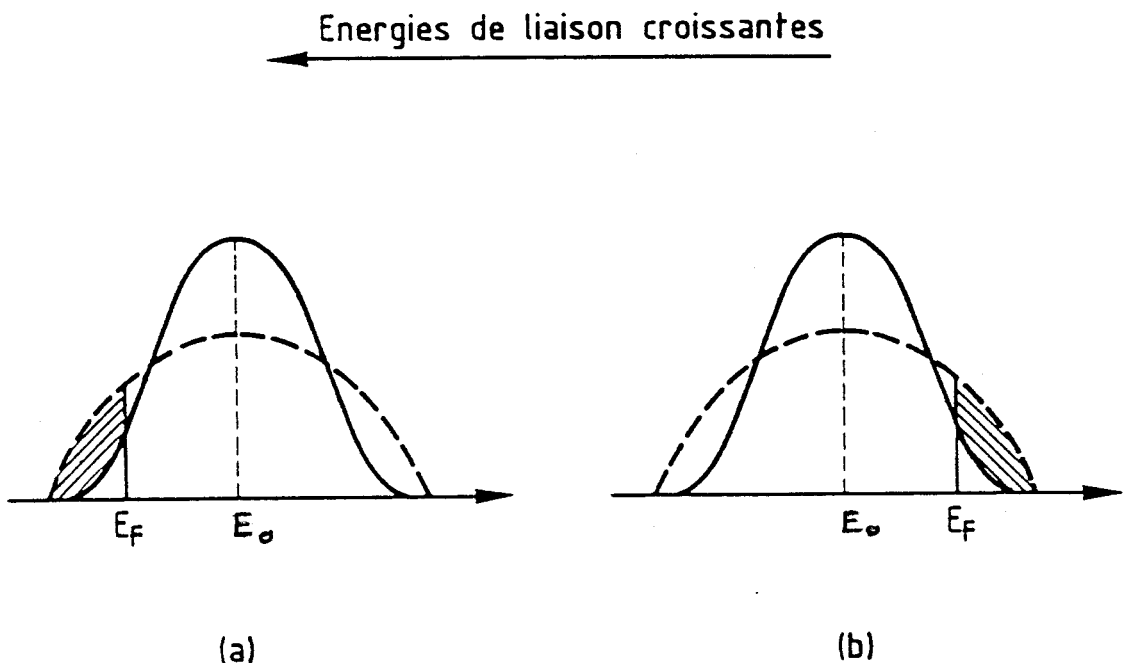
dont les coefficients a_n^{iv} , b_n^{iv} ($1 < n < N$) sont calculés soit directement par la méthode de récurrence (Haydock et al., 1972) soit à partir des moments de la densité d'états (Gaspard, thèse ; Desjonquères, thèse). C'est la première de ces deux méthodes que nous avons utilisée au cours de ce travail. En l'absence de bande interdite, les coefficients a_n^{iv} et b_n^{iv} convergent rapidement et sont remplacés pour $n > N$ par leurs valeurs asymptotiques a_∞ et b_∞ qui sont reliées aux limites de bande m et M par :

$$a_\infty = \frac{m + M}{2} \quad b_\infty = \left(\frac{M - m}{4}\right)^2$$

2 - APPLICATION À LA SURFACE

La création de la surface supprime un certain nombre de liaisons. Il y a donc un réarrangement de charges au voisinage de celle-ci qui modifie le potentiel des atomes de surface. On suppose que cette correction δV est diagonale et se traduit donc par un déplacement du centre de gravité de la bande d de surface. Dans le cas de surfaces métalliques, le transfert de charge est très petit. En première approximation on peut donc considérer que la surface reste neutre. δV est alors déterminé par une procédure auto-cohérente.

La variation de δV le long d'une série de transition peut se comprendre à l'aide de densités d'états schématiques, plus étroites à la surface que dans le volume à cause de la plus faible coordination des atomes de surface. Si l'on néglige la perturbation de potentiel à la surface, les deux densités d'états ont même centre de gravité E_0 (figure ci-dessous). On voit



sur cette figure que pour une bande d moins qu'à demi-pleine (cas a) il y aura un défaut d'électrons (aire hachurée) pour les atomes de surface par rapport aux atomes de volume. Par contre, si la bande est plus qu'à moitié remplie (cas b), il y aura un défaut de trous (aire hachurée), c'est-à-dire un excès d'électrons. Pour assurer la quasi-neutralité du plan de surface, il faudra donc déplacer le centre de gravité de la densité d'états locale de surface vers les basses énergies de liaison pour une bande plus qu'à moitié pleine et vers les hautes énergies de liaison pour une bande moins qu'à moitié pleine.

Ce comportement qualitatif est confirmé par les calculs utilisant des densités d'états réalistes obtenues à l'aide de la méthode des liaisons fortes (Desjonquères, thèse). Cependant, les densités d'états n'étant plus alors rigoureusement symétriques, le changement de sens du déplacement du centre de gravité ne se produit plus exactement pour $n_d = 5$ mais pour $n_d \simeq 4.1$ (n_d : nombre d'électrons dans la bande d), c'est-à-dire entre Ta ($n_d = 3.5$) et W ($n_d = 4.6$).

δV est mesuré par le déplacement du niveau de coeur des atomes de surface par rapport à celui des atomes de volume. En effet, on peut montrer que les niveaux de coeur suivent presque rigidement le déplacement δV du niveau de valence (Desjonquères et al., 1980). L'accord entre les déplacements observés et les calculs pour les diverses faces de Ta et de W est satisfaisant tant au point de vue du signe que de l'ordre de grandeur (Guillot et al., 1985).

APPENDICE D

FONCTION D'ELARGISSEMENT DU AUX PHONONS DANS LE MODELE DES BOSONS INDEPENDANTS

Considérons pour simplifier le cas où l'on n'a qu'une seule fréquence de phonons (modèle d'Einstein) et plaçons-nous à température nulle.

Nous avons vu au chapitre II que la fonction d'élargissement $D(E)$ due aux phonons s'écrit ;

$$D(E) = \sum_n |\langle \phi'_n | \phi_0 \rangle|^2 \delta(E - E'_n + E_0) \quad (D1)$$

où $|\phi_0\rangle$ est la fonction d'onde du niveau fondamental des noyaux (zéro phonon), d'énergie E_0 , avant la transition optique et $|\phi'_n\rangle$ la fonction d'onde finale d'énergie E'_n et correspondant à la présence de n phonons.

L'hamiltonien des noyaux après la transition optique est celui d'un oscillateur déplacé (on a omis l'énergie de point zéro) :

$$\begin{aligned} H &= \mathcal{H}\omega a^+ a + B(a^+ + a) \\ &= \mathcal{H}\omega \left(a^+ + \frac{B}{\mathcal{H}\omega}\right) \left(a + \frac{B}{\mathcal{H}\omega}\right) - \frac{B^2}{\mathcal{H}\omega} \end{aligned}$$

Posons $S = \left(\frac{B}{\mathcal{H}\omega}\right)^2$ (appelé Facteur de Huang-Rhys) et $\begin{cases} b^+ = a^+ + \sqrt{S} \\ b = a + \sqrt{S} \end{cases}$

On peut montrer facilement que :

$$b^+ = e^{-B} a^+ e^B \quad \text{où } B = \sqrt{S} (a^+ - a)$$

B étant antihermitique, la transformation est unitaire. L'hamiltonien peut alors s'écrire :

$$H = e^{-B} [\hbar\omega a^+ a - S \hbar\omega] e^B$$

Il est clair que si $|\phi_n\rangle$ est un état propre de l'oscillateur non déplacé d'énergie $E_n = n \hbar\omega$, $|\phi'_n\rangle = e^{-B} |\phi_n\rangle$ est un état propre de l'oscillateur déplacé d'énergie $E'_n = n \hbar\omega - s \hbar\omega$. Donc en particulier :

$$|\phi_0\rangle = e^B |\phi'_0\rangle = e^{\sqrt{S}(a^+ - a)} |\phi'_0\rangle$$

Or $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]}$ soit $e^{\sqrt{S}(a^+ - a)} = e^{\sqrt{S}a^+} e^{-\sqrt{S}a} e^{-S/2}$

D'où :

$$|\phi_0\rangle = e^{-S/2} \sum_n \frac{(\sqrt{S})^n}{n!} (a^+)^n |\phi'_0\rangle$$

(le terme $e^{-\sqrt{S}a}$ disparaît puisque l'on ne peut pas détruire de phonons dans $|\phi'_0\rangle$).

Soit
$$|\phi_0\rangle = e^{-S/2} \sum_n \frac{(\sqrt{S})^n}{\sqrt{n!}} |\phi'_n\rangle$$

Nous avons finalement :

$$|\langle \phi'_n | \phi_0 \rangle|^2 = e^{-S} \frac{S^n}{n!}$$

et
$$D(E) = \sum_n e^{-S} \frac{S^n}{n!} \delta(E - E'_n + E_0) \quad (D2)$$

A 0 K les phonons sont donc émis avec une distribution de Poisson :

$$P_n = e^{-S} \frac{S^n}{n!} \quad (D3)$$

et le nombre moyen \bar{n} de phonons émis est : $\bar{n} = \sum_{n=0}^{+\infty} n e^{-S} \frac{S^n}{n!} = S$

Si S est grand, n est grand et on peut utiliser la formule de Stirling :

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} e^{-n} n^n$$

D'où :

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-(S-n)} \left(\frac{S}{n}\right)^n$$

Or $\left(\frac{S}{n}\right)^n = e^{n \text{Log} \left(\frac{S}{n}\right)}$ et comme $\text{Log} \left(\frac{S}{n}\right) = \text{Log} \left(1 + \frac{S-n}{n}\right) \sim \frac{S-n}{n} - \frac{1}{2} \left(\frac{S-n}{n}\right)^2$

on a :

$$P_n = \frac{1}{\sqrt{2\pi S}} e^{-\frac{1}{2} \frac{(S-n)^2}{S}} \quad (D4)$$

où nous avons remplacé le n du dénominateur par sa valeur moyenne.

Si $\bar{E} = \bar{n} \hbar\omega = S \hbar\omega$, on en déduit immédiatement :

$$D(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \hbar\omega \bar{E}}} e^{-\frac{(E-\bar{E})^2}{2 \hbar\omega \bar{E}}} \quad (D5)$$

$D(E)$ est donc une gaussienne.

Notons enfin que l'équation (D3) peut s'interpréter de manière simple. D'après l'expression de l'hamiltonien, la probabilité d'exciter un phonon est proportionnelle à $\left(\frac{B}{\hbar\omega}\right)^2 = S$.

D'où :

$$P_1 = \alpha S$$

Comme il n'y a pas d'interaction entre les phonons (bosons indépendants), la probabilité P_n d'exciter n phonons est proportionnelle à $S^n/n!$ (car les bosons sont indiscernables).

Donc :

$$P_n = \alpha \frac{S^n}{n!}$$

En écrivant que $\sum_{n=1}^{+\infty} P_n = 1$, on obtient $\alpha = e^{-S}$, ce qui nous redonne la formule (D3).

Ce raisonnement se généralise au cas où l'on a une distribution de fréquences de phonons.

APPENDICE E

CALCUL DU SECOND MOMENT CENTRE DANS LE MODELE ELASTIQUE DE FLYNN

Plaçons-nous dans le cadre de la théorie de l'élasticité. On va identifier l'atome présentant un trou de coeur créé par le photon $h\nu$ à un défaut ponctuel de symétrie sphérique, dans un milieu élastique infini. Prenons l'origine des coordonnées au centre du coeur. D'après les résultats de la théorie de l'élasticité, le déplacement du point \vec{r} est donné par (Landau et Lifschitz, 1967) :

$$\vec{u}(\vec{r}) = \left(\frac{A}{r^3} + B \right) \vec{r} \quad (E1)$$

La solution $B \vec{r}$ est à rejeter pour un milieu infini donc, le déplacement engendré par le champ élastique au point \vec{r} se réduit à :

$$\boxed{\vec{u}(\vec{r}) = \frac{A\vec{r}}{r^3}} \quad (E2)$$

Soient χ la compressibilité du milieu, supposé isotrope, et χ' celle du défaut. Dans le cas d'impuretés, c'est-à-dire de solutions solides extrêmement diluées, on peut prendre $\chi = \chi'$ (Blandin et Deplanté, 1962). Utilisant l'approximation de coeur équivalent, on remplace l'atome de numéro atomique z et de rayon r_z où se trouve le trou par un atome de numéro atomique $(z+1)$ et de rayon r_{z+1} . Introduisons pour simplifier les notations, le facteur de taille $f = \frac{r_{z+1} - r_z}{r_z}$. Le milieu étant supposé infini, et f étant petit, on peut montrer (Adda et Philibert), que :

$$A = r_z^3 \frac{f}{\gamma}$$

où γ est le facteur d'Eshelby et vaut $3 \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right)$ (σ coefficient de Poisson supposé identique pour la matrice et l'impureté).

D'où :

$$\vec{u}(\vec{r}) = r_z^3 \left(\frac{r_{z+1} - r_z}{r_z} \right) \frac{(1+\sigma)}{3(1-\sigma)} \frac{\vec{r}}{r^3}$$

Si on introduit le volume atomique $\Omega = \frac{4}{3} \pi r_z^3$ et $\delta V = \delta(\Omega) = 4\pi r_z^2 (r_{z+1} - r_z)$ et posant $\Delta = \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \left(\frac{\delta V}{\Omega} \right)$,

On obtient facilement :

$$\boxed{\vec{u}(\vec{r}) = \frac{\Omega \Delta}{12\pi} \frac{\vec{r}}{r^3}} \quad (E3)$$

Soient \vec{u}_i le déplacement élastique subi par l'atome i ,

et \vec{S}_{vi} le déplacement normalisé du même atome sous l'effet de l'onde harmonique caractérisée par la pulsation ω_v et le vecteur unitaire de polarisation \vec{e}_v .

On peut alors écrire de façon classique :

$$\vec{S}_{vi} = \frac{\vec{e}_v}{\sqrt{N}} e^{i\vec{q}_v \cdot \vec{r}_i}$$

Nous avons vu au chapitre II, équation (42), que le déplacement du mode vaut :

$$\epsilon_v = \sum_i \vec{u}_i \cdot \vec{S}_{vi} \cdot \sqrt{M_i}$$

Si on pose $M_i = M$, on en déduit que :

$$\epsilon_v = \sqrt{\frac{M}{N}} \cdot \frac{\Omega \Delta}{12\pi} \sum_i \frac{\vec{e}_v \cdot \vec{r}_i}{r_i^3} e^{i\vec{q}_v \cdot \vec{r}_i}$$

En passant à la limite du continu en prenant \vec{q}_v comme axe des z et en supposant le milieu sphérique de rayon R on obtient :

$$\epsilon_v = \sqrt{\frac{M}{N}} \cdot \frac{\Omega \Delta}{12\pi} \int_0^R n(\vec{r}) \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\vec{r} \cdot \vec{e}_v}{r^3} r^2 e^{iq_v r \cos \theta} \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

où $n(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega}$ est le nombre d'atomes par unité de volume.

Soit :

$$\epsilon_v = \sqrt{\frac{M}{N}} \cdot \frac{\Delta}{12\pi} \int_0^R \int_0^\pi e^{iq_v r \cos \theta} \int_0^{2\pi} (\cos \theta e_v^z + \sin \theta \sin \varphi e_v^y + \sin \theta \cos \varphi e_v^x) \sin \theta dr d\theta d\varphi \quad (E4)$$

Il est facile de voir que (E4) s'écrit alors :

$$\epsilon_v = \frac{\Delta}{6} \sqrt{\frac{M}{N}} \int_0^\pi e_v^z \left(\int_0^R e^{iq_v r \cos \theta} dr \right) \cos \theta \sin \theta d\theta$$

On obtient facilement :

$$\epsilon_v = \frac{i \Delta}{3q_v} \sqrt{\frac{M}{N}} e_v^z \left(1 + \frac{\sin(q_v R)}{q_v R/2} \right)$$

Le milieu étant in ni, on fait tendre R vers l'infini, ce qui donne :

$$\epsilon_v = \frac{i \Delta}{3q_v} \sqrt{\frac{M}{N}} e_v^z$$

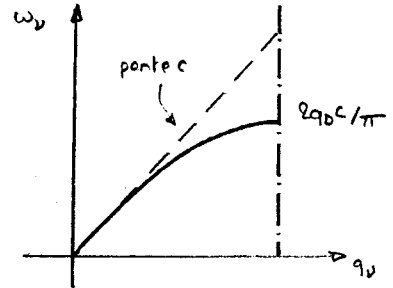
Et puisque $e_v^z = \vec{e}_v \cdot \frac{\vec{q}_v}{q_v}$:

$$\boxed{\epsilon_v = \frac{i \Delta}{3q_v} \sqrt{\frac{M}{N}} (\vec{e}_v \cdot \vec{q}_v)} \quad (E5) \text{ qui est notre équation (43)}$$

Faisons l'hypothèse de Flynn et considérons une courbe de dispersion unique pour les phonons longitudinaux (ce sont les seuls qui interviennent dans le calcul de ϵ_v) donnée par la rotation simple :

$$\omega_v = \frac{2q_D c}{\pi} \sin\left(\frac{\pi q_v}{2q_D}\right) \quad \text{et représentée par la figure ci-dessous,}$$

où c est la vitesse longitudinale du son et q_D le vecteur d'onde de coupure de Debye.



On a vu (équation (41)) que :

$$\mu'_2 = \sum_v \omega_v^2 |\epsilon_v|^2 E_v$$

Passons à la limite du continu :

$$\mu'_2 = \int_0^{q_D} n(q_v) \omega_v^2 |\epsilon_v|^2 E_v dq_v .$$

$$\text{Mais, } \int n(q_v) dq_v = \int n(\vec{q}_v) d\vec{q}_v = \int \frac{V}{8\pi^3} 4\pi q_v^2 dq_v$$

$$\text{on en déduit que } n(q_v) = \frac{V}{2\pi^2} q_v^2$$

$$\text{D'où } \mu'_2 = \frac{2q_D^2 c^2 V M \Delta^2}{N \pi^4} \int_0^{q_D} \sin^2\left(\frac{\pi q_v}{2q_D}\right) \cdot q_v^2 \left| \frac{\vec{e}_v \cdot \vec{q}_v}{3 q_v^2} \right|^2 E_v dq_v$$

Comme on a $3(N+1)$ valeurs de $\omega_v(q_v)$, on aura $(N+1)$ valeurs de q_v entre 0 et la coupure q_D .

$$\rightarrow \int_0^{q_D} n(q_v) dq_v = N = \frac{V}{2\pi^2} \int_0^{q_D} q_v^2 dq_v \quad \text{d'où } \frac{V q_D^2}{N \pi^2} = \frac{6}{q_D}$$

$$\text{et } \mu'_2 = \frac{4c^2 M \Delta^2}{3 \cdot q_D \pi^2} \int_0^{q_D} q_v^2 \sin^2\left(\frac{\pi q_v}{2q_D}\right) \cdot \left| \frac{\vec{e}_v \cdot \vec{q}_v}{q_v^2} \right|^2 E_v dq_v$$

Les phonons étant longitudinaux, on a $\vec{e}_v \cdot \vec{q}_v = q_v$

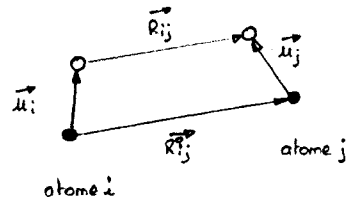
$$\text{d'où } \boxed{\mu'_2 = \frac{4 c^2 M \Delta^2}{3 \pi^2 q_D} \int_0^{q_D} E_v \sin^2\left(\frac{\pi q_v}{2q_D}\right) dq_v} \quad \text{(E6) qui est notre équation (45).}$$

APPENDICE F

DERIVATION DES CONSTANTES DE FORCES ELASTIQUES POUR UNE STRUCTURE CUBIQUE CENTREE

Pour décrire les forces interatomiques nous avons choisi le modèle le plus simple, à savoir celui des forces centrales où l'on décrit le potentiel comme une somme d'interactions de paires, ne dépendant que de la distance et limitées aux seconds voisins. Dans l'approximation harmonique le potentiel est développé au second ordre par rapport aux déplacements autour de la position d'équilibre (figure ci-contre) :

$$V_c(R_{ij}) = V_c(R_{ij}^0) + \alpha_{ij}(R_{ij} - R_{ij}^0) + \frac{\beta_{ij}}{2} (R_{ij} - R_{ij}^0)^2$$



Partant de $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_{ij}^0 + (\vec{u}_j - \vec{u}_i)$

où $\vec{u}_i(j)$ représente le déplacement de l'atome $i(j)$,

On trouve facilement, qu'au second ordre en $u_i(j)$:

$$(R_{ij} - R_{ij}^0) = \frac{\vec{R}_{ij}^0 \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i)}{R_{ij}^0} + \frac{(\vec{u}_j - \vec{u}_i)^2}{2R_{ij}^0} - \frac{1}{2} \frac{(\vec{R}_{ij}^0 \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i))^2}{R_{ij}^0{}^3}$$

d'où :

$$V_c(R_{ij}) = V_c(R_{ij}^0) + \alpha_{ij} \left[\frac{\vec{R}_{ij}^0 \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i)}{R_{ij}^0} + \frac{(\vec{u}_j - \vec{u}_i)^2}{R_{ij}^0} \right] + \left(\beta_{ij} - \frac{\alpha_{ij}}{R_{ij}^0} \right) \frac{[\vec{R}_{ij}^0 \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i)]^2}{2R_{ij}^0{}^2}$$

La composante α de la force \vec{F}_{ij} exercée sur i par l'atome j vaut par définition :

$$F_{ij}^\alpha = - \frac{\partial V_c(R_{ij})}{\partial u_i^\alpha}$$

En posant $\frac{\alpha_{ij}}{R_{ij}^0} = \lambda_{ij}$, on a :

$$\vec{F}_{ij} = \lambda_{ij} (\vec{R}_{ij}^0 + (\vec{u}_j - \vec{u}_i)) + (\beta_{ij} - \lambda_{ij}) \frac{[\vec{R}_{ij}^0 \cdot (\vec{u}_j - \vec{u}_i)]}{R_{ij}^0{}^2} \vec{R}_{ij}^0 \quad (F1)$$

La force \vec{F}_i qui s'exerce sur l'atome i et le déplace de \vec{u}_i est la somme des forces exercées par tous ses premiers et ses seconds voisins. Dans cette somme les termes ne contenant pas \vec{u}_i disparaissent puisque si tous les déplacements sont nuls, le cristal est en équilibre. \vec{F}_i s'exprime donc en fonction de quatre constantes de forces :

- λ_1, β_1 entre premiers voisins
- λ_2, β_2 entre seconds voisins.

Pour simplifier les notations, choisissons pour i l'atome origine o

et posons $\frac{\vec{R}_{oj}^0}{R_{oj}^0} = \frac{1}{\sqrt{3}} \vec{r}_{oj}^0$

- pour les premiers voisins, les composantes (l,m,n) de \vec{r}_{oj}^0 prennent les valeurs :

$$(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}\bar{1}), (\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1), (1\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \text{ et } (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$$

- pour les seconds voisins, les composantes ($l'm'n'$) de \vec{r}_{0j}^0 prennent les valeurs :

$$(200) , (020) , (002) , (\bar{2}00) , (0\bar{2}0) \text{ et } (00\bar{2})$$

On a donc établi une équivalence $j = (lmn)$, les trois composantes

de u_j seront maintenant désignées par
$$\begin{cases} u_{lmn} \\ v_{lmn} \\ w_{lmn} \end{cases} .$$

Ces changements de notation étant posés, on trouve :

$$F_0^x = \lambda_1 \sum_{\substack{l=+1 \\ m=+1 \\ n=+1}} (u_{lmn} - u_{000}) + \frac{(\beta_1 - \lambda_1)}{3} \sum_{\substack{l=+1 \\ m=+1 \\ n=+1}} l^2 (u_{lmn} - u_{000}) + lm(v_{lmn} - v_{000}) + ln(w_{lmn} - w_{000}) \\ + \lambda_2 \sum_{l'=+2} (u_{l'00} - u_{000}) + \sum_{m'=+2} (u_{0m'o} - u_{000}) + \sum_{n'=+2} (u_{00n'} - u_{000}) + \left(\frac{\beta_2 - \lambda_2}{4}\right) \times \\ \sum_{l'=+2} l'^2 (u_{l'00} - u_{000})$$

(F2)

On obtient les autres composantes F_0^y et F_0^z de \vec{F}_0 par permutation circulaire des indices entiers l, m, n, l', m', n' .

Passant à la limite du continu, on peut exprimer toutes les différences de déplacement intervenant dans (F2) à l'aide d'un développement de Taylor arrêté au second ordre. On obtient ainsi F_0^x en fonction des dérivées secondes des déplacements :

$$F_0^x = a^2 u_{x^2}'' \left(\frac{2\lambda_1 + \beta_1}{3} + \beta_2\right) + u_{y^2}' \left(\frac{2\lambda_1 + \beta_1}{3} + \lambda_2\right) + u_{z^2}'' \left(\frac{2\lambda_1 + \beta_1}{3} + \lambda_2\right) \\ + \frac{2}{3} (\beta_1 - \lambda_1) (v_{xy}'' - w_{xz}'')$$

(F3)

où a est le paramètre cristallin.

Or, l'équation de propagation des ondes élastiques dans un cristal cubique s'écrit pour la composante x (Kittel) :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = C_{11} u''_{x^2} + C_{44} (u''_{y^2} + u''_{z^2}) + (C_{12} + C_{44}) (v''_{xy} + w''_{xz}) \quad (F4)$$

où ρ est la densité et $C_{\alpha\beta}$ les constantes élastiques.

Dans un cristal cubique centré $\rho = \frac{2m}{a^3}$, m étant la masse d'un atome, (F4) nous permet d'obtenir une nouvelle expression de F_o^x :

$$F_o^x = m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{a^3}{2} \left[C_{11} u''_{x^2} + C_{44} (u''_{y^2} + u''_{z^2}) + (C_{12} + C_{44}) (v''_{xy} + w''_{xz}) \right]$$

En égalant les équations (F3) et (F5), on trouve aussitôt le système suivant :

$$\begin{cases} \frac{2\lambda_1 + \beta_1}{3} + \beta_2 = C_{11} a/2 \\ \frac{2\lambda_1 + \beta_1}{3} + \beta_2 = C_{44} a/2 \\ \frac{2}{3} (\beta_1 - \lambda_1) = (C_{12} + C_{44}) a/2 \end{cases} \quad (F6)$$

Supposons maintenant qu'autour de l'atome o, on fasse une petite dilatation (ou une contraction) uniforme du cristal. Dans ce cas :

$$R'_{oj} - R_{oj} = k R_{oj} \quad (\text{avec } k \text{ petit})$$

La condition de stabilité du cristal par rapport à cette déformation impose la relation suivante :

$$\sum_j \alpha_{oj} R_{oj} = 0 \quad (F7)$$

Notons respectivement R_1 et R_2 les distances de l'atome o à ses premiers et ses seconds voisins, z_1 et z_2 le nombre de ces voisins et α_1 et α_2 les constantes de force correspondantes. L'équation (F7) devient alors :

$$z_1 \alpha_1 R_1 + z_2 \alpha_2 R_2 = 0$$

ce qui nous conduit, en divisant par R_1^2 , à :

$$z_1 \lambda_1 = - z_2 \lambda_2 \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2$$

et nous impose une relation entre λ_1 et λ_2 :

$$\lambda_2 = - \lambda_1 \left(\frac{z_1}{z_2}\right) \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \quad (F8)$$

Or pour une structure cubique centrée, on a :

$$\begin{cases} z_1 = 8, R_1 = \frac{a\sqrt{3}}{2} \\ z_2 = 6, R_2 = 0 \end{cases}$$

et par suite :

$$\lambda_2 = - \lambda_1$$

Le système (F6) devient :

$$\begin{cases} \beta_1 = \lambda_1 + \frac{a}{2} (C_{12} + 2 C_{44}) \\ \beta_2 = - \lambda_1 + \frac{a}{2} (C_{11} - C_{44}) \\ C_{12} = C_{44} \end{cases} \quad (F9)$$

Cette dernière équation n'est autre que la relation de Cauchy. Elle résulte directement de notre modèle de forces centrales et ne sera pas vérifiée en général dans les cristaux réels qui doivent donc présenter des forces angulaires non négligeables. Etant donnée cette source d'erreur et sachant qu'en faisant un calcul plus poussé on trouve λ_1 et λ_2 très petits devant β_1 et β_2 (voir référence / 92 /), on peut poser :

$$\lambda_1 = \lambda_2 = 0$$

Quant à la relation de Cauchy, on l'impose en remplaçant dans (F9) C_{12} et C_{44} par une moyenne des valeurs expérimentales de ces constantes. Ici nous avons choisi :

$$C_{12} = C_{44} = \frac{C_{12}^{\text{exp}} + 3 C_{44}^{\text{exp}}}{4}$$

β_1 et β_2 sont donc donnés par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \beta_1 = \frac{3a}{8} (C_{12}^{\text{exp}} + 3 C_{44}^{\text{exp}}) \\ \beta_2 = \frac{a}{8} (4 C_{11}^{\text{exp}} - C_{12}^{\text{exp}} - 3 C_{44}^{\text{exp}}) \end{cases}$$

(F10) qui est le système (48) du texte principal.

APPENDICE G

ISOTROPIE ANGULAIRE PROVENANT D'UN ETAT INITIAL COMPLETEMENT REMPLI

Nous allons utiliser l'élégante méthode développée par Gadzuk pour calculer la contribution angulaire provenant d'une orbitale donnée en l'adaptant au cas d'une couche 4f pleine.

$$\text{Posons :} \quad M = \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle$$

1 - EXPRESSION DE M POUR UN CAS SIMPLE D'ÉTAT FINAL

Les 4f étant fortement localisés, on peut écrire $|i\rangle = \varphi_{4f}(\vec{r} - \vec{R}_i)$ où φ_{4f} désigne une orbitale atomique 4f.

Ne s'intéressant qu'à l'état final, on prendra : $|f\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$.

Mais comme $\vec{P} = -i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}}$, on peut écrire :

$$M = -i\hbar \vec{A} \cdot \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{\nabla}_{\vec{r}} \varphi_{4f}(\vec{r} - \vec{R}_i) d\vec{r}$$

Posons $\vec{r} = \vec{r}' + \vec{R}_i$:

$$M = -i\hbar e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \vec{A} \cdot \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \vec{\nabla}_{\vec{r}'} \varphi_{4f}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

ou

$$M = -e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \vec{A} \cdot \vec{P} \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}'} \varphi_{4f}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

L'intégrale est, à un coefficient de normalisation près, la transformée de Fourier de $\varphi_{4f}(\vec{r})$. Notons-la $\varphi_{4f}(\vec{k})$.

Donc :

$$M = - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \vec{A} \cdot \vec{p} \varphi_{4f}(\vec{k}) \quad (G1)$$

2 - CALCUL DE LA TRANSFORMÉE DE FOURIER D'UNE ORBITALE ATOMIQUE

Pour cette démonstration, on va se placer dans le cas le plus général d'une orbitale hybride du type :

$$\varphi(\vec{r}) = R_n^l(\vec{r}) \sum_m C_m Y_l^m(\theta_r, \varphi_r)$$

Ecrivons $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ à l'aide de la formule de Bauer :

$$e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-i)^{l'} j_{l'}^*(kr) Y_{l'}^{m'}(\vec{k}) Y_{l'}^{m'*}(\vec{r})$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{k}) &= \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi(\vec{r}) \\ &= 4\pi \sum_{l'=0}^{+\infty} \sum_{m'=-l'}^{+l'} (-i)^{l'} \int_0^{\infty} R_n^l(r) j_{l'}^*(kr) r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} Y_{l'}^{m'}(\theta_k, \varphi_k) Y_{l'}^{m'*}(\theta_r, \varphi_r) \\ &\quad \sum_m C_m Y_l^m(\theta_r, \varphi_r) \sin \theta_r d\theta_r d\varphi_r \end{aligned}$$

$$\text{Soit : } \varphi(\vec{k}) = 4\pi (-i)^{l'} \int_0^{+\infty} R_n^l(r) j_{l'}^*(kr) r^2 dr \sum_m C_m Y_l^m(\theta_k, \varphi_k)$$

Que l'on peut écrire :

$$\psi(\vec{k}) = f_n^1(k) \sum_m c_m Y_l^m(\theta_k, \varphi_k) \quad (G2)$$

3 - CALCUL DE L'INTENSITÉ DU COURANT POUR UN ÉTAT INITIAL PROVENANT D'UNE COUCHE PLEINE

On sait que l'intensité est proportionnelle à $|M|^2$. Comme il n'y a pas de relation de phase entre les sous-états m , on calcule l'intensité pour un m donné puis on fait la somme sur tous les m , sachant que toutes les valeurs de m sont équiprobables.

Donc, comme :

$$|M|^2 = |\vec{A} \cdot \vec{P}|^2 |f_n^1(k)|^2 |Y_l^m(\theta_k, \varphi_k)|^2$$

on a :

$$I \propto |\vec{A} \cdot \vec{P}|^2 |f_n^1(k)|^2 \sum_m |Y_l^m(\theta_k, \varphi_k)|^2$$

mais

$$\sum_m |Y_l^m|^2 = (2l+1)$$

On en déduit :

$$I \propto |\vec{A} \cdot \vec{P}|^2 \cdot |f_n^1(k)|^2 (2l+1) \quad (G3)$$

On voit que dans le cas d'une sous-couche l pleine, I ne présentera une anisotropie angulaire que si $\vec{A} \cdot \vec{P}$ varie. Dans le cas de la photodiffraction azimutale, si l'on fait tourner l'échantillon autour de sa normale (et non l'analyseur ce qui modifierait $\vec{A} \cdot \vec{P}$), on n'aura aucune anisotropie angulaire provenant de l'état initial. Celle que l'on pourra observer ne reflètera que l'état final.

BIBLIOGRAPHIE DES APPENDICES

1 - APPENDICE A

- . F. SEITZ : Théorie moderne des solides (Masson éditeur, 1949).
- . P. KIREEV : La Physique des Semiconducteurs (Editions MIR, 1975).
- . R.J. ELLIOTT and A.F. GIBSON : Solid State Physics (McMillan, 1976).
- . A.A. ABRIKOSOV : Introduction to the theory of normal metals (Academic Press, 1972) (Supplément n° 12 à Solid State Physics).
- . P.J. FEIBELMAN and D.E. EASTMAN : Phys. Rev. B10, 4932 (1974).
- . P.J. FEIBELMAN ; Surf. Sci. 46, 558 (1974).
- . D.R. PENN : Phys. Rev. B13, 5248 (1976).
- . S. SZAJMAN and R.C.G. LECKEY : J. of Electr. Spectr. and Rel. Phen. 23, 83 (1981).
- . H. TOKUTAKA, K. NISHIMORI and H. HAYASHI : Surf. Sci. 149, 349 (1985).

2 - APPENDICE B

- . D.J. SPANJAARD, D.W. JEPSEN and P.M. MARCUS : Phys. Rev. B15, 1728 (1977).

3 - APPENDICE C

- . J.C. SLATER and G.F. KOSTER : Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- . R. HAYDOCK, V. HEINE and M.J. KELLY : J. Phys. C5, 2845 (1972).
- . J.P. GASPARD : Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1968), non publiée.
- . M.C. DESJONQUERES : Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1976), non publiée.
- . M.C. DESJONQUERES, D. SPANJAARD, Y. LASSAILLY and C. GUILLOT : Solid State Commun. 34, 807 (1980).
- . C. GUILLOT, D. CHAUVEAU, P. ROUBIN, J. LECANTE, M.C. DESJONQUERES, G. TREGLIA and D. SPANJAARD : Surf. Sci. 162, 46 (1985).

4 - APPENDICE D

- . D.C. LANGRETH : Phys. Rev. B1, 471 (1970).
- . K. HUANG and A. RHYS : Proc. Roy. Soc. (London) 204A, 406 (1950).

5 - APPENDICE E

- . C.P. FLYNN : Phys. Rev. Lett. 47, 1445 (1976).
- . L. LANDAU et E. LIFSCHITZ : Théorie de l'élasticité (Editions MIR, 1967), p. 31.
- . A. BLANDIN et J.L. DEPLANTE : Le Journal de Physique et le Radium 23, 41 (1962).

- . Y. ADDA, J.M. DUPOUY, J. PHILIBERT et Y. QUERE : Eléments de métallurgie physique (La Documentation Française, 1977), Chapitre 18.

6 - APPENDICE F

- . M.C. DESJONQUERES : Physique des Surfaces, Cours post-D.E.A., Orsay, 1984-1985, non publié.
- . G. TREGLIA and M.C. DESJONQUERES : Journal de Physique 46, 987 (1985).
- . C. KITTEL : Introduction à la physique de l'état solide, 3ème édition, Dunod, p. 144.
- . Y. ADDA, J.M. DUPOUY, J. PHILIBERT et Y. QUERE : Eléments de métallurgie physique (La Documentation Française, 1977), Chapitre 5.
- . F. DUCASTELLE : Journal de Physique 31, 1055 (1970).

7 - APPENDICE G

- . J.W. GADZUK : Solid State Commun. 15, 1011 (1974).
- . J.W. GADZUK : Phys. Rev. B18, 5030 (1974).

REFERENCES

CHAPITRE I

- / 1 / H. HERTZ : Ann. Physik 31, 983 (1887).
- / 2 / A. EINSTEIN : Ann. Physik 17, 132 (1905).
- / 3 / A. HUGHES and L.A. DU BRIDGE : "Photoelectric Phenomena"
(Mc Graw-Hill, 1932).
- / 4 / R.A. MILLIKAN : Phys. ^{Rev.}7, 355 (1916).
- / 5 / A. SOMMERFELD : Z. Physik 47, 1 (1928).
- / 6 / S. LUNDQUIST : Electrons at metal surfaces (IAEA-SMR-15/2),
p. 343.
- / 7 / R.W. STRAYER, W. MACKIE and L.W. SWANSON : Surf. Sci. 34, 225
(1973).
- / 8 / M.L. GLASSER and A. BAGCHI : Prog. in Surf. Sci. 7, 113 (1976).
(Figure 1, p. 115).
- / 9 / J.C. SLATER : Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- / 10 / D. PARK : Introduction to quantum theory (Mc Graw-Hill, 1974)
Chapitre 10.
D. BOHM : Quantum theory (Prentice Hall, 1951), § 24 et 32.
- / 11 / L. LANDAU et E. LIFSCHITZ : Mécanique Quantique (Editions MIR,
1980), p. 72.

- / 12 / J.B. PENDRY : Surf. Sci. 57, 679 (1976), éq. 16, p. 685.
- / 13 / I. TAMM and S. SCHUBIN : Z. Physik 68, 97 (1931).
- / 14 / B. FEUERBACHER and R.F. WILLIS : J. Phys. C 9, 169 (1976).
- / 15 / K. MITCHELL : Proc. Roy. Soc. A146, 442 (1934).
Camb. Phil. Soc. 31, 416 (1935).
Proc. Roy. Soc. A153, 513 (1936).
- / 16 / R.E.B. MAKINSON : Proc. Roy. Soc. A162, 367 (1937).
- / 17 / H.Y. FAN : Phys. Rev. 68, 43 (1945).
- / 18 / G.W. GOBELI and F.G. ALLEN : Phys. Rev. 127, 141 (1962).
- / 19 / C.N. BERGLUND and W.E. SPICER : Phys. Rev. 136, A1030 (1964).
- / 20 / P.J. FEIBELMAN and D.E. EASTMAN : Phys. Rev. B10, 4932 (1974).
- / 21 / D. BLOKHINSTESEV : Principes de mécanique quantique (Editions MIR, 1981).
C. KITTEL : Introduction à la physique de l'état solide (Dunod, 1972), p. 781.
- / 22 / C. KITTEL : Introduction à la physique de l'état solide (Dunod, 1972), p. 270.
- / 23 / M. GERL : Propriétés et défauts des métaux normaux (Propriétés électroniques des métaux et alliages, Ecole d'été de Royan, Septembre 1971, Masson, 1973), p. 101.
A. BREGER and A. SCHUCHOWITZKY : Acta Physicochim. USSR 21, 1001 (1946).
- / 24 / J.G. ENDRIZ : Phys. Rev. B7, 3464 (1973).
- / 25 / K.L. KLIEWER : Phys. Rev. B14, 1412 (1976).
- / 26 / G.D. MAHAN : Phys. Rev. Lett. 24, 1068 (1970).

- / 27 / G.D. MAHAN : Phys. Rev. B2, 4334 (1970).
- / 28 / N.W. ASHCROFT and W.L. SCHAICH : Proceedings of the density of states Symposium, National Bureau of Standards, 1969, non publié (cité par Mahan / 37 / dans sa note 16).
- / 29 / W.L. SCHAICH and N.W. ASHCROFT : Phys. Rev. B3, 2452 (1971).
- / 30 / J.G. ENDRIZ and W.E. SPICER : Phys. Rev. B4, 4159 (1971).
- / 31 / D. GRANT and P.H. CUTLER : Phys. Rev. Lett. 31, 1171 (1973).
- / 32 / P.J. FEIBELMAN : Surf. Sci. 46, 558 (1974).
- / 33 / J.H. WEAVER, C.G. OLSON and D.W. LYNCH : Phys. Rev. B12, 1293 (1975).
- / 34 / SCHANG-LIN WENG : Ph. D.Thesis, University of Pennsylvania (1978), non publiée, figure III.10, p. 147.
- / 35 / P. ROMAN : Advanced Quantum Theory (Addison-Wesley, 1965), p. 284-285.
- / 36 / C. CAROLI, D. LEDERER-ROZENBLATT, B. ROULET and D. SAINT-JAMES : Phys. Rev. B8, 4552 (1973).
- / 37 / W.L. SCHAICH and N.W. ASHCROFT : Solid. State Commun. 8, 1959 (1970).
- W.L. SCHAICH : Theory of photoemission : independant particle model (in Photoemission in Solids I, Cardona and Ley editors, Springer-Verlag, 1978).
- N.W. ASHCROFT : The photoelectron excitation process (in Photoemission and the electronic properties of solids : Feuerbacher, Fitton and Willis editors, Wiley, 1978).
- / 38 / I. ADAWI : Phys. Rev. 134, A788 (1964).
- / 39 / G. RICKAYZEN : Green's functions and condensed matter (Academic Press, 1980), § 1.2.

- / 40 / R.H. WILLIAMS, G.P. SRIVASTAVA and I.T. McGOVERN : Rep. Prog. Phys. 43, 1357 (1980), § 4.3.
- / 41 / B. GRAIG MEYERS and T.E. FEUCHTWANG : Phys. Rev. B27, 2030 (1983).
- / 42 / G. BREIT and H.A. BETHE : Phys. Rev. 93, 888 (1954).
- / 43 / D.J. SPANJAARD, D.W. JEPSEN and P.M. MARCUS : Phys. Rev. B15, 1728 (1977).
- / 44 / V. GUINZBURG : Physique théorique et astrophysique (édition MIR, 1978), Chapitres 4 et 5.
- / 45 / J. SCHWINGER : Phys. Rev. 75, 1912 (1949).
- / 46 / D.H. TOMBOULIAN and P.L. HARTMAN : Phys. Rev. 102, 1423 (1956).
- / 47 / F. WUILLEUMIER : Rapport LURE 74/03.
- / 48 / C. KUNZ : Synchrotron Radiation as a source for photoemission (in Photoemission and the electronic properties of solids : Feuerbacher, Fitton and Willis editors, Wiley, 1978).
- / 49 / O. KULIKOV : Proceedings (Trudy) of the P.N. Lebedev Physics Institute, vol. 80 (N.G. Basov editor).
- / 50 / Y. LASSAILLY : Thèse de 3ème Cycle, Université Paris-6 (1980), non publiée.
- / 51 / P. THIRY : Thèse d'Etat - Université Paris-6 (1981), non publiée.
- / 52 / C. GUILLOT : Thèse d'Etat - Université Paris-6 (1985), non publiée.
- / 53 / D. CHAUVEAU : Mémoire CNAM (1985), non publié.

CHAPITRE II

- / 54 / S.B.M. MAGSTRÖM, C. NORDLING and K. SIEGBAHN : Z. Physik 178, 433 (1964).
- / 55 / TRAN MINH DUC, C. GUILLOT, Y. LASSAILLY, J. LECANTE, Y. JUGNET and J.C. VEDRINE : Phys. Rev. Lett. 43, 789 (1979).
- / 56 / M.C. DESJONQUERES, D. SPANJAARD, Y. LASSAILLY and C. GUILLOT : Solid State Commun. 34, 807 (1980).
- / 57 / B. JOHANSSON and N. MARTENSSON : Phys. Rev. B21, 4427 (1980).
A. ROSENGREN and B. JOHANSSON : Phys. Rev. B22, 3706 (1980).
- / 58 / Par exemple : S. RAIMES : Many-electron theory (North-Holland, 1972).
J. INKSON : Many-body theory of solids (Plenum, 1984).
et référence / 39 /, § 2.3.
- / 59 / S. DONIACH and M. SUNJIC : J. Phys. C 3, 285 (1970).
- / 60 / P.H. CITRIN : Phys. Rev. Lett. 31, 1164 (1973).
- / 61 / C.O. ALMBLADH : Proceeding of X84 - International Conference on X-Ray and Inner Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids, Leipzig, 1984, LU TP 84/15.
- / 62 / E.J. McGUIRE : Phys. Rev. A9, 1840 (1974).
- / 63 / C. NOGUERA, D. SPANJAARD and J. FRIEDEL : J. Phys. F 9, 1189 (1978).
C. NOGUERA : Thèse d'Etat - Université de Paris-Sud (1981), non publiée.
- / 64 / C. GUILLOT, P. ROUBIN, J. LECANTE, M.C. DESJONQUERES, G. TREGLIA, D. SPANJAARD and Y. JUGNET : Phys. Rev. B30, 5487 (1984).
- / 65 / A. KOTANI and Y. TOYOZAWA : J. Phys. Soc. Japan 35, 1073 (1973).
37, 912 (1974)

- / 66 / J. TERSOFF, L.M. FALICOV and D.R. PENN : Solid State Commun. 32, 1045 (1979).
- / 67 / L.A. FELDKAMP and L.C. DAVIS : Phys. Rev. B22, 3644 (1980).
- / 68 / G. TREGLIA, F. DUCASTELLE and D. SPANJAARD : Solid State Commun. 39, 1113 (1981).
- / 69 / G. TREGLIA : Thèse d'Etat - Université de Paris-Sud (1983), non publiée.
- / 70 / P. MINNHAGEN : J. Phys. F6, 1789 (1976).
- / 71 / C.P. FLYNN : Phys. Rev. Lett. 37, 1445 (1976).
- / 72 / J.W. GADZUK : Many-body effects in photoemission (in Photoemission and the electronic properties of surfaces, Feuerbacher, Fitton and Willis editors, Wiley, 1978).
- / 73 / P.H. CITRIN and D.R. HAMANN : Phys. Rev. B15, 2923 (1977).
P.H. CITRIN, G.K. WERTHEIM and Y. BAER : Phys. Rev. B16, 4256 (1977).
- / 74 / M. LAX : J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).
- / 75 / T.H. KEIL : Phys. Rev. 140, A601 (1965).
- / 76 / P.W. ANDERSON : Phys. Rev. Lett. 18, 1049 (1967).
- / 77 / J.J. HOPFIELD : Comm. Solid State Phys. 2, 40 (1969).
- / 78 / G.K. WERTHEIM and P.H. CITRIN : Fermi surface excitations in X-ray photoemission lineshapes from metals (Photoemission in Solids I, Cardona and Ley editors, Springer-Verlag, 1978).
- / 79 / J. FRIEDEL : Phil. Mag. 43, 153 (1952).
- / 80 / G.D. MAHAN : Phys. Rev. B11, 4814 (1975).
- / 81 / G.D. MAHAN : Phys. Rev. 163, 612 (1967).

- / 82 / P. NOZIERES and C.T. DE DOMINICIS : Phys. Rev. 178, 1097 (1969).
- / 83 / J.W. GADZUK and M. SUNJIC : Phys. Rev. B12, 524 (1975).
- / 84 / L. HEDIN : Many-body effects (in X-Ray Spectroscopy, Azaroff editor, Mc Graw-Hill, 1974).
- / 85 / G.D. MAHAN : Solid State Physics 29, 75 (1974).
- / 86 / L. HEDIN and A. ROSENGREN : J. Phys. F7, 1339 (1977).
- / 87 / A.M. STONEHAM : Theory of defects in solids (Clarendon Press, 1975), p. 311.
- / 88 / B. BERGERSEN, T. McMULLEN and J.P. CARBOTTE : Can. J. Phys. 49, 3155 (1971).
- / 89 / W.L. JOLLY and D.N. HENDRICKSON : J. Am. Chem. Soc. 92, 1863 (1970).
- / 90 / D. SEBILLEAU, G. TREGLIA, M.C. DESJONQUERES, C. GUILLOT, D. CHAUVEAU and D. SPANJAARD : soumis à J. Phys. C.
- / 91 / G. TREGLIA and M.C. DESJONQUERES : Journal de Physique 46, 987 (1985) et références à l'intérieur.
- / 92 / D. CASTIEL, L. DOBRZYNSKI and D. SPANJAARD : Surf. Sci. 59, 252 (1976).
- / 93 / F. DUCASTELLE : Journal de Physique 31, 1055 (1970).
- / 94 / S.H. CHEN and B.N. BROCKHOUSE : Solid State Commun. 2, 73 (1964).
- / 95 / D.J. CHADI and M.L. COHEN : Phys. Rev. B8, 5747 (1973).
R.A. EVARESTOV and J.P. SMIRNOV : Phys. Stat. Sol. B119, 9 (1983) (article de revue).
- / 96 / K.A. GSCHNEIDNER : Solid State Physics 16, 275 (1964).
- / 97 / G.K. WERTHEIM and L.R. WALKER : J. Phys. F6, 2297 (1976).

- / 98 / P. MINNHAGEN : Phys. Lett. 56A, 327 (1976).
- / 99 / G. TREGLIA, M.C. DESJONQUERES, D. SPANJAARD, Y. LASSAILLY,
C. GUILLOT, Y. JUGNET, TRAN MINH DUC and J. LECANTE :
J. Phys. C 14, 3463 (1981).
- / 100 / J. FRIEDEL : Journal de Physique Lettres 35, L5 (1974).
- / 101 / G.K. WERTHEIM, P.H. CITRIN and J.F. VAN DER VEEN : Phys. Rev.
B 30, 4343 (1984).

CHAPITRE III

- / 102 / N.V. SMITH, P.K. LARSEN and S. CHIANG : Phys. Rev. B16, 2699 (1977).
- / 103 / D. NORMAN, D.P. WOODRUFF, N.V. SMITH, M.M. TRAUM and H.H. FARRELL :
Phys. Rev. B18, 6789 (1978).
- / 104 / W. GARDNER : Phys. Rev. 8, 70 (1916).
- / 105 / K. SIEGBAHN, U. GELIUS, H. SIEGBAHN and E. OLSON : Phys. Letters
321, 221 (1970).
- / 106 / C.S. FADLEY and S.A.L. BERGSTROM : Phys. Letters 35A, 375 (1971).
- / 107 / A. LIEBSCH : Phys. Rev. Lett. 32, 1203 (1974).
- / 108 / A. LIEBSCH : Phys. Rev. B13, 544 (1976).
- / 109 / P.A. LEE : Phys. Rev. B13, 5261 (1976).
- / 110 / Y. MARGONINSKI : Contemp. Phys. 27, 203 (1986).
- / 111 / D.P. WOODRUFF, D. NORMAN, B.W. HOLLAND, N.V. SMITH, H.H. FARRELL,
and M.M. TRAUM : Phys. Rev. Lett. 41, 1130 (1978).
- / 112 / N.V. SMITH and M.M. TRAUM : Phys. Rev. B11, 2087 (1975).

- / 113 / S. KONO, C.S. FADLEY, N.F.T. HALL and Z. HUSSAIN : Phys. Rev. Lett. 41, 117 (1978).
- / 114 / S.D. KEVAN, D.H. ROSENBLATT, D. BENLEY, B.-C. LU and D.A. SHIRLEY : Phys. Rev. Lett. 41, 1565 (1978).
- / 115 / C.H. LI and S.Y. TONG : Phys. Rev. B19, 1769 (1979).
- / 116 / S. KONO, S.M. GOLDBERG, N.F.T. Hall and C.S. FADLEY : Phys. Rev. Lett. 41, 1831 (1978).
- / 117 / L. McDONNELL, D.P. WOODRUFF and B.W. HOLLAND : Surf. Sci. 51, 249 (1975).
- / 118 / J.W. GADZUK : Solid State Commun. 15, 1011 (1974).
Phys. Rev. B 10, 5030 (1974).
- / 119 / S. KONO, S.M. GOLDBERG, N.F.T. HALL and C.S. FADLEY : Phys. Rev. B22, 6085 (1980).
- / 120 / C.H. LI and S.Y. TONG : Phys. Rev. Lett. 42, 901 (1979).
- / 121 / J.W. COOPER : Phys. Rev. 128, 681 (1962).
- / 122 / D.W. JEPSEN, P.M. MARCUS and F. JONA : Phys. Rev. B5, 3933 (1972).
D.W. JEPSEN and P.M. MARCUS : Computational methods in band theory (P.M. Marcus, J.F. Janak and A.R. Williams editors, Plenum Press, 1971), p. 416.
- / 123 / T. FUJIKAWA : J. Phys. Soc. Jpn. 50, 1321 (1981).
J. Phys. Soc. Jpn. 51, 251 (1982).
J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2747 (1985).
- / 124 / J.B. PENDRY : J. Phys. C8, 2413 (1975).
Surf. Sci. 57, 679 (1976).
- / 125 / B.W. HOLLAND : J. Phys. C8, 2679 (1975).
- / 126 / C.H. LI, A.R. LUBINSKY and S.Y. TONG : Phys. Rev. B17, 3128 (1978).

- / 127 / E.N. ECONOMOU : Green's Functions in quantum physics (Springer-Verlag, 1983), p. 42.
- / 128 / A. MESSIAH : Mécanique Quantique (Dunod, 1962), p. 695.
- / 129 / C.J. JOACHAIN : Quantum Collision Theory (North-Holland, 1979), vol. 1, p. 50.
- L. SCHIFF : Quantum Mechanics (McGraw-Hill, 1968), p. 413.
- / 130 / M. GELL-MANN and M.L. GOLDBERGER : Phys. Rev. 91, 398 (1953).
- / 131 / TRAN MINH DUC, D. SPANJAARD, J. LECANTE, M.C. DESJONQUERES, C. GUILLOT, Y. JUGNET and Y. LASSAILLY : Proc. 4th Intern. Conf. on Solid Surfaces, Cannes, vol. 2, p. 1204 (1980).
- / 132 / D. SEBILLEAU, M.C. DESJONQUERES, D. CHAUVEAU, C. GUILLOT, J. LECANTE, G. TREGLIA and D. SPANJAARD : soumis à Surf. Sci. Letters.
- D. SEBILLEAU, M.C. DESJONQUERES, D. CHAUVEAU, C. GUILLOT, J. LECANTE, G. TREGLIA and D. SPANJAARD : Proc. 8th Intern. Conf. on V.U.V. Radiation Physics, Lund, Vol. 2, p. 390 (1986).
- / 133 / N.E. CHRISTENSEN and B. FEUERBACHER : Phys. Rev. B10, 2349 (1974).
- / 134 / H. TOKUTAKA, K. NISHIMORI and H. HAYASHI : Surf. Sci. 149, 349 (1985).
- / 135 / J.E. BLACK, B. LAKS and D.L. MILLS : Phys. Rev. B22, 1818 (1980).
- / 136 / J.M. BARIBEAU, J. LOPEZ and J.C. LEBOSSE : J. Phys. C18, 3083 (1985).
- / 137 / F. HERMAN and S. SKILLMAN : Atomic Structure Calculations (Prentice-Hall, 1963).
- / 138 / O. JEPSEN : Communication privée.
- / 139 / O.K. ANDERSEN : Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- H.L. SKRIVER : Phys. Rev. B14, 5187 (1976).

- / 140 / D.A. KING : Physica Scripta T4, 34 (1983).
G. TREGLIA, M.C. DESJONQUERES and D. SPANJAARD : J. Phys. C16,
2407 (1983).
J.E. INGLESFIELD : Prog. in Surf. Sci. 20, 105 (1985).
- / 141 / B. LEGRAND, G. TREGLIA, M.C. DESJONQUERES and D. SPANJAARD :
J. Phys. C19, 4463 (1986) et références à l'intérieur.
- / 142 / J.F. WENDELKEN and G.C. WANG : Phys. Rev. B32, 7542 (1985).
- / 143 / D.A. PAPACONSTANTOPOULOS : Communication privée.
- / 144 / D. SINGH : Communication privée.
- / 145 / H. KRAKAUER, M. POSTERNAK and A.J. FREEMAN : Phys. Rev. B19,
1706 (1979).
- / 146 / S.Y. TONG, H.C. POON and D.R. SNIDER : Phys. Rev. B32, 2096
(1985).
- / 147 / M. SAGURTON, E.L. BULLOCK and C.S. FADLEY : à paraître dans
Surf. Sci.
- / 148 / H. DAIMON, H. ITO, S. SHIN and Y. MURATA : J. Phys. Soc. Jon. 53,
3488 (1984).
- / 149 / M. SAGURTON, E.L. BULLOCK, R. SAIKI, A. KADUWELA, C.R. BRUNDLE,
C.S. FADLEY and J.J. REHR : Phys. Rev. B33, 2207 (1986).
- / 150 / J.J. REHR, R.C. ALBERS, C.R. NATOLI and E.A. STERN : résultats
non publiés (C.S. Fadley, communication privée).
- / 151 / J.J. BARTON and D.A. SHIRLEY : Phys. Rev. B32, 1892 (1985).
J.J. BARTON and D.A. SHIRLEY : Phys. Rev. B32, 1906 (1985).
J.J. BARTON: Ph. D. Thesis - University of California - 1985 -
non publiée.
- / 152 / M. SAGURTON, E.L. BULLOCK and C.S. FADLEY : Phys. Rev. B30, 7332
(1984).

- / 153 / D.P. WOODRUFF : Surf. Sci. 166, 377 (1986).
- / 154 / B. SINKOVIC, P.J. ORDERS, C.S. FADLEY, R. TREHAN, Z. HUSSAIN and J. LECANTE : Phys. Rev. B30, 1833 (1984).
- / 155 / G. BENI, P.A. LEE and P.M. PLATZMAN : Phys. Rev. B13, 5170 (1976).
- / 156 / G. BENI and P.M. PLATZMAN : Phys. Rev. B14, 1514 (1976).
- / 157 / J.J. BARTON, C.C. BAHR, Z. HUSSAIN, S.W. ROBEY, J.G. TOBIN, L.E. KLEBANOFF and D.A. SHIRLEY : Phys. Rev. Lett. 51, 272 (1983).
J.J. BARTON, S.W. ROBEY and D.A. SHIRLEY : Phys. Rev. B34, 778 (1986).
- / 158 / C.C. BAHR, S.W. ROBEY, Z. HUSSAIN, L.J. TERMINELLO, K.T. LEUNG, J.R. LOU, A.E. SCHACH VON WITTENAU and D.A. SHIRLEY : soumis à Phys. Rev. B.
C.C. BAHR, J.J. BARTON, Z. HUSSAIN, S.W. ROBEY, J.G. TOBIN and D.A. SHIRLEY : soumis à Phys. Rev. B (J.J. Barton, communication privée).
- / 159 / M.A. VAN HOVE and S.Y. TONG : Surf. Sci. 54, 91 (1978).

