

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

IMAGERIE DE SYNTHÈSE PARALLÈLE POUR LE MICROSCOPE À
EFFET TUNNEL

BARNIM ALEXANDER JANTA-POLCZYNSKI
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
OCTOBRE 2006



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-25550-6

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-25550-6

NOTICE:

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

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

AVIS:

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

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

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

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

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

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


Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

IMAGERIE DE SYNTHÈSE PARALLÈLE POUR LE MICROSCOPE À
EFFET TUNNEL

présenté par: JANTA-POLCZYNSKI Barnim Alexander

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

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

M. DESJARDINS Patrick, Ph.D., président

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

M. LESAGE Frédéric, Ph.D., membre

Dieu créa l'infini et le diable les interfaces. La vie illustre l'hyper-réalisation du tout petit, et la complexité des effets entre les changements d'échelle. Je dédie ce travail à la vocation de vérité de la science, à nous de respecter les limites de notre ignorance.

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mes collègues, mes amis et ma famille pour leur patience et de m'avoir soutenu durant ma maîtrise. Je remercie Alain de m'avoir donné la chance de travailler sur ce projet de recherche aussi important. Cela a été un défi stimulant, formateur et excessivement enrichissant. Il s'agit là du plus gros projet de recherche dont j'ai eu la charge jusqu'à maintenant. Cela m'a aidé à apprendre les étapes de réalisation d'un projet de recherche et comment se doter d'outils pour atteindre nos objectifs. Je remercie Alain pour son écoute et sa rigueur. Finalement, cet ouvrage considère que le lecteur est hautement familier avec la physique du solide et les traitements numériques. De plus, comme le sujet touche plusieurs aspects, certains résultats seront présentés graduellement au fil des sections. Bonne lecture.

RÉSUMÉ

Le microscope à effet tunnel (STM) permet de sonder la densité d'états locale de systèmes adsorbés sur une surface. La modélisation théorique est cruciale pour justifier et interpréter les contrastes qui sont la sommation nette des contributions des différents états et espèces présents. Malgré la pertinence de cette modélisation, le temps de production des images demeure une réelle limitation. Dans ce travail, notre principal objectif est de réduire le temps de calculs d'une image STM. Pour ce faire, nous avons développé une version parallèle d'un programme d'imagerie STM, ainsi que différentes approches algorithmiques qui accélèrent davantage la production d'image de synthèse de systèmes moléculaires. L'obtention d'images STM de synthèse, comme c'est le cas du vrai STM, nécessite un nombre considérable de courant tunnel ou pixels dans domaine donné; plus le nombre de pixels est grand, meilleur est la résolution de l'image. Suivant une technique développée au cours des années 90, on calcule les pixels à l'aide des fonctions de Green dans une méthodologie basée sur la méthode des liaisons fortes. Étant donné que chaque pixel ou courant tunnel sur la grille d'intégration est indépendant, nous pouvons diviser les sommets de cette grille et les distribuer de manière parallèle sur une grappe de calcul. Ce type de problème s'applique bien à l'utilisation du module parallèle MPI. Cependant, la nature récursive des fonctions de Green ainsi que la gestion mémorielle complexe du problème ne se prête pas directement au parallélisme. Nous avons donc développé une plateforme de type Maître-Esclave pour adapter le parallélisme STM. Afin d'accélérer la génération des courants tunnel, les matrices reliées aux électrodes sont préalablement évaluées (en séquentiel ou en parallèle), et ensuite réutilisées pour le calcul de différents paquets de pixels. Pour développer notre plateforme parallèle et analyser les performances de ce nouveau STM numérique, nous avons considéré la chimisorption du benzène sur le cuivre. Ce système est bien connu et possède une littérature abondante en ce qui

a trait aux images STM et à la compréhension des interactions molécule-surface. Notre programme a permis de reproduire les principaux résultats expérimentaux du système benzène/cuivre. Nous avons pu constater l'importance de trois facteurs qui influencent les contrastes dans l'image STM : les matrices des électrodes qui régissent l'injection de charge vers l'interface tunnel, les orbitales sondes qui sont définies par la nature de la pointe et qui déterminent le recouvrement avec les états de surface, et finalement la géométrie d'absorption de la molécules qui implique des couplages molécule-surface différents et qui altèrent les caractéristiques de la résonance tunnel. L'approche de parallélisme que nous avons développé permet d'accélérer le calcul des images proportionnellement au nombre de processeurs utilisés. À notre connaissance, il s'agit de la première version existante d'un programme parallèle d'imagerie STM qui ouvre la voie à une imagerie temps réel dans laquelle nous pouvons introduire des déformations structurales et/ou chimiques au système, et de voir immédiatement l'effet de ces différentes perturbations sur les images STM.

ABSTRACT

In the STM technique, the tunnelling current between a sharp tip and a metallic surface is converted into a topological image after the entire surface has been scanned. The current, or pixel corrugation, directly depends on the electronic structure of the sample, the probe, and their reciprocal interaction. The image is often difficult to interpret due to the additional convolution from the probe-sample electronic structures interaction. It is then crucial to quantify the contribution of every chemical species in the system and to understand a given STM image in terms of contrast. Numerical STM experiences can predict images for a given molecular configuration and help to associate the contrasts to quantum states of the adsorbed species. The calculation time is the main limitation of such tool. Our main objective is to generate STM images of nanoscale objects faster. Our efforts focus on parallel computing strategies and other approaches to accelerate the production of STM images in a shorter time. A generalized one electron tight-binding electronic calculations technique, develop in the 90's, is used for the pixel calculations. We evaluate electron tunnelling current for a given pixel with first order Green's functions within a quantum mechanical tight-binding framework. In order to generate STM images, we need to compute STM corrugation for all the given pixels set by the image's resolution. This means that the scanned surface can be mesh into pixels for which the current can independently be computed in parallel. Pixels' calculations are decoupled and thus can be, in principle, easily parallelized with MPI. But the recursive nature of Green's functions and a complex memorial optimization do not translate directly to parallelism. We use MPI under master-slave protocol where the server manage and split the tasks to the nodes. STM images have in common contact matrices, which can be solved in a reference calculation for an energy window. Those matrices can then be reused for the various packs of pixels. To analyse the performance of our numerical STM, we have consid-

red the system of benzene chemisorbs on copper surface, for which STM images and molecule-surface interactions are largely documented in literature. We successfully reproduced experimental results for this system, and noted the importance of three factors that define the contrast in the STM images : the contacts matrices that determine charge injection of the electrodes to the tunnelling gap, the probe's orbitals who scan the sample electronic structure and are define by tip-end (apex) geometry, and adsorption geometry of the molecule that change molecule-surface coupling and the tunnelling resonance characteristics. Our developed approach of parallelism speeds up STM images calculation quasi-linearly to the number of used processors. To our knowledge, it's the first existing version of a parallel program dedicated to synthesis STM imaging which open the possibility to explore immediately the influence of chemical and/or structural modification to the system in the STM images.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iv
REMERCIEMENTS	v
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES ANNEXES	xviii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Description du projet	2
1.2 Méthodologie	3
1.3 Long terme du projet	5
1.4 Organisation du mémoire	5
CHAPITRE 2 LE MICROSCOPE À EFFET TUNNEL	8
2.1 Expérimentation du STM	9
2.2 Modes d'imagerie du microscope	11
2.3 Rôle du STM numérique	15
2.4 Interprétation des images	16
2.4.1 Monoxyde de carbone sur le métal	17

2.4.2	Dissociation d'oxygène sur le silicium	21
2.5	Résolution atomique	24
2.6	Conclusion	25
CHAPITRE 3	ÉVALUATION DU COURANT TUNNEL	26
3.1	Traitement de la fonction d'onde électronique dans l'effet tunnel . .	26
3.2	Approche de Bardeen	28
3.3	Modèle de Tersoff-Haman	30
3.4	Modèle de Landauer-Buttiker	33
3.5	Modèle ESQC	34
3.6	Modèle du STM numérique	36
3.7	Formalisme de Green	39
3.7.1	Solution générale	40
3.7.2	Fonction de Green en base non-orthonormale	41
3.7.3	Fonction de Green d'une couche principale	42
3.7.4	Évaluation de la transmission	42
3.7.5	Contact semi-infini	45
3.7.6	Densité d'états	47
3.7.7	Interfaces semi-infinies	48
3.8	Connecter les fonctions de Green	51
3.8.1	Fonction de Bloch	54
3.8.2	Matrice de transmission pour la base des canaux	57
3.9	Intégration en énergie	60
3.10	Approximation de l'équation de Dyson au premier ordre	61
3.11	Formalisme quantique pour les électrons	64
3.12	Récapitulation	66
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE POUR LE STM PARALLÈLE	68
4.1	Résolution du courant tunnel	69

4.1.1	Nature récursive des fonctions de Green	69
4.1.2	Échantillonnage dans l'espace k	73
4.1.3	Canaux d'énergie	77
4.2	Algorithmie pour les calculs d'images STM	78
4.2.1	Récursivité de Green (Phase I)	78
4.2.2	Boucles imbriquées à niveaux interchangeables (boucles flexibles)	79
4.2.3	Récursivité de Green (Phase II)	81
4.3	Élaboration de la solution	82
4.3.1	Identification du partitionnement possible de l'image STM .	84
4.3.2	Recherche de solution pour le parallélisme	85
4.3.3	Construction du calcul par fiche	87
4.4	Contribution : Parallélisme STM et temps-réel	90
4.4.1	Parallélisme des pixels	91
4.4.2	Parallélisme du calcul de référence	92
4.4.3	Algorithme de temps-réel	93
4.4.4	Librairies mathématiques	95
4.5	Détails du programme parallèle STM-GREEN	97
4.5.1	Schème Maître-Esclaves	97
4.5.2	Le maître ou le serveur	99
4.5.3	Communication	102
4.5.4	Esclaves	104
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION		107
5.1	Base pour l'analyse des performances	107
5.2	Forme générale du parallélisme	109
5.3	Accélération des pixels	116
5.4	Calcul de référence	121
5.5	Parallélisme des pixels en utilisant le calcul de référence	127

5.6	Utilisation des matrices de référence déjà calculées	127
5.7	Approche de temps-réel	132
5.8	Profil du calcul	135
CHAPITRE 6 IMAGES STM DE SYNTHÈSE		138
6.1	Qualités et limitations du STM numérique	138
6.2	Sonde STM	140
6.3	Effet tunnel à travers une molécule	144
6.4	Image STM d'un benzène sur une surface métallique	147
6.4.1	Conditions d'expérimentation pour l'image	149
6.4.2	Création des blocs du STM virtuel	149
6.4.3	Nature du lien benzène-surface	150
6.4.4	Images expérimentales	152
6.4.5	Explication de l'origine des contrastes dans l'image STM	155
CHAPITRE 7 CONCLUSION		160
RÉFÉRENCES		165
ANNEXES		177

LISTE DES FIGURES

FIG. 2.1	Image d'un corail quantique	9
FIG. 2.2	Principe du STM	10
FIG. 2.3	Modes de corrugation	12
FIG. 2.4	Mode spectroscopique	13
FIG. 2.5	États sondés	14
FIG. 2.6	Niveau du CO	17
FIG. 2.7	Niveau du CO	19
FIG. 2.8	CO sur PD(110)	19
FIG. 2.9	Réseau du CO sur une surface	20
FIG. 2.10	Changement de pointe	21
FIG. 2.11	Dissociation de l'oxygène sur le silicium	22
FIG. 2.12	Si(111)-7x7	23
FIG. 2.13	Oxygène dans le silicium	24
FIG. 3.1	Barrière tunnel	27
FIG. 3.2	Modèle de Tersoff	31
FIG. 3.3	Grille en énergie	34
FIG. 3.4	Extrusion de la pointe sonde	35
FIG. 3.5	Décomposition du STM virtuel	37
FIG. 3.6	Transport dans le potentiel des couches principales	38
FIG. 3.7	Matrice infinie	46
FIG. 3.8	Matrice de Green	50
FIG. 3.9	Perturbation SGFM	53
FIG. 3.10	Fonction de Green au premier ordre	63
FIG. 3.11	Récapitulation du modèle	67
FIG. 4.1	Nature récursive des fonctions de Green	70
FIG. 4.2	Échantillonnage dans l'espace $\mathbf{k}$	75

FIG. 4.3	Récurtivité de Green et boucles imbriquées à niveaux inter- changeables	81
FIG. 4.4	Exemple pour différents ordonnancement des boucles imbri- quées	83
FIG. 4.5	Schème Maître-Esclave	98
FIG. 4.6	Détail du Maître	100
FIG. 4.7	Protocole de communication	104
FIG. 4.8	Détail de l'esclave	106
FIG. 5.1	Latence dans les temps de communication	114
FIG. 5.2	Accélération théorique	119
FIG. 5.3	Performance du parallélisme des pixels	120
FIG. 5.4	Performance du calcul de référence	125
FIG. 5.5	Accélération avec le calcul de référence	128
FIG. 5.6	Efficacité avec le calcul de référence	129
FIG. 5.7	Gain de la lecture de fichier de référence	130
FIG. 6.1	Orbitale sonde	141
FIG. 6.2	Pyramide de l'apex	143
FIG. 6.3	Images STM avec différentes pointes	145
FIG. 6.4	Déformation des images	146
FIG. 6.5	Interférence du courant tunnel à travers une molécule	148
FIG. 6.6	Orbitales moléculaires du benzène	151
FIG. 6.7	PDOS benzène sur Pt111	153
FIG. 6.8	Images STM expérimentales du benzène	154
FIG. 6.9	Images STM calculées du benzène sur cuivre(111)	155
FIG. 6.10	Images STM calculées du benzène sur cuivre(100)	156
FIG. 6.11	Groupe de symétrie orthogonal	157
FIG. 7.1	Vision du projet STM virtuel	161
FIG. II.1	Convergence de la grille k	183

FIG. II.2	Convergence de la grille en énergie	185
FIG. II.3	Taille des matrices	185
FIG. II.4	Convergence en k-points	186
FIG. III.1	Régression des paramètres EHT	191
FIG. III.2	Densité d'états dans l'espace réciproque	192
FIG. III.3	Densité d'états en énergie	193
FIG. III.4	Densité d'états pour les sites (111)	194
FIG. IV.1	Procédure de l'imagerie STM	196
FIG. IV.2	Image STM avec un maillage	197
FIG. IV.3	Cave d'immersion virtuelle	199

LISTE DES TABLEAUX

TAB. 4.1	Variables considérés pour les boucles imbriquées	80
TAB. 4.2	Dépendances entre les concepts	88
TAB. 4.3	Modification lors d'un passage multiple	94
TAB. 5.1	Manipulation des fichiers de référence	125
TAB. 5.2	Temps des calculs	131
TAB. 5.3	Gain de la conservation des matrices en mémoire	134
TAB. 5.4	Statistique du calcul	135
TAB. III.1	Relaxation des plans atomiques du cuivre en surface	188
TAB. III.2	Paramètres EHT régressées 1	190
TAB. III.3	Paramètres EHT régressées 2	190
TAB. III.4	Configuration des sites	191

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I	PARTICULARITÉ MATHÉMATIQUE	177
I.1	Démonstration de l'équation de Dyson	177
I.2	Fonction de transfert des contacts	178
I.3	Forme complète de la matrice de diffusion	179
ANNEXE II	CONVERGENCE DU COURANT TUNNEL	181
ANNEXE III	RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	187
III.1	Optimisation d'un site d'adsorption	187
III.2	Effet en surface	187
III.3	Régression des paramètres EHT	188
III.4	Densité d'états	192
ANNEXE IV	PROCÉDURE DE VISUALISATION	195

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

- α Région du STM
- α_i i^{me} Orbitale de la région
- χ Mode dans le contact
- BL Blocs
- PL Couche principale (*Principal Layer*)
- SGFM *Surface Green functions Matching*
- LCAO *Linear Combination of Atomic Orbitals*
- DFT *Density Functional Theory*
- E Énergie
- E_{inc} Résolution de l'intégrale en énergie
- F Fonction caractéristique
- f Fonction de Fermi
- $\mathbf{G}$ Vecteur réciproque de périodicité
- G Fonction de Green
- G^A Fonction de Green avancée
- G^R Fonction de Green retardée
- $\mathbf{k}$ Vecteur de l'espace réciproque
- $\mathbf{k}_\alpha$ État de Bloch de l'orbitale α_i
- $\mathbf{r}$ Vecteur de l'espace réel
- H Hamiltonien
- I Courant
- m Canaux de conduction des contact de la bande m
- O Recouvrement (*Overlap*)
- ψ Fonction d'onde
- S Matrice de diffusion (*Scattering*)
- $\mathcal{S}$ Matrice de transfert inverse

- T Matrice de transmission
- t Temps de calcul
- $\mathcal{T}$ Matrice de transfert
- $\overline{T}$ Fonction de transmission
- Θ Fonction de Bloch
- ν Vitesse de Groupe
- V Tension appliquée ou *Bias*
- z Hauteur de la pointe au-dessus de la surface
- $\mathbb{A}$ Accélération
- $\mathbb{E}$ Efficacité
- h Fraction sérielle du calcul
- N Taille d'une tâche
- n Taille d'une tâche
- m Asymétrie de distribution des tâches
- p Nombre de processeurs
- R Rapport de calcul entre les fonctions de Green et les pixels

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Le microscope à effet tunnel (STM-*Scanning Tunneling Microscope*) mesure les courants d'origine tunnel entre une pointe et une surface conductrice (métallique ou de semi-conducteur). Ces courants dépendent directement des structures électroniques du matériau sondé, de la pointe et de leurs interactions. L'image qui en résulte est une topographie du potentiel de surface et de la convolution des densités d'états électroniques pointe/surface. L'image peut être très difficile à interpréter car il s'agit d'une résultante des différentes interactions présentes. Pour être en mesure de décrire l'image observée et d'expliquer les différents contrastes, il est crucial de comprendre la contribution des différents éléments chimiques aux courants tunnel.

La problématique des images STM concerne :

- La complexité du courant tunnel qui provient du couplage des états électroniques entre la pointe et la surface.
- La scanographie STM qui est une mesure de la topographie du potentiel de surface, donc une sommation nette de différentes contributions des groupes chimiques présents.
- Les images STM qui sont difficiles à analyser et dont on doit comprendre la nature des différents contrastes.

Une modélisation théorique est essentielle pour justifier et interpréter les images issues de ce microscope. Depuis l'invention du STM, plusieurs approches ont été proposées pour comprendre et approfondir notre compréhension des images. Grâce à celles-ci, nous comprenons mieux ce qui gouverne les contrastes STM : les struc-

tures électroniques de la surface et de la pointe et leurs interactions.

1.1 Description du projet

La modélisation numérique d'un STM nous permet de prédire des images de synthèse pour des organisations moléculaires spécifiques et d'attribuer les contrastes des différents courants tunnel aux espèces et états électroniques présents. Ainsi, cette modélisation théorique valide notre compréhension du phénomène de transport tunnel pour le STM et cible l'origine des images complexes. La génération d'images de synthèse nécessite, comme le STM conventionnel, l'acquisition d'un grand nombre de points d'échantillonnage, ou grille de pixels sur la surface, pour définir l'image. L'image STM est donc composée d'un très grand nombre de pixels à évaluer, où chaque pixel est associé au calcul d'un courant tunnel quantique entre la pointe et la surface.

Les courants tunnels ou pixels sont calculés suivant la technique de calcul STM (le code *green*), développée par le Dr. Jorge Iribas Cerdá de l'Institut des sciences des matériaux de Madrid¹, avec qui nous collaborons. Cette technique permet d'étudier le transport électronique à l'aide de fonctions de Green suivant une méthodologie basée sur la méthode des liaisons fortes (tight-binding). Une telle méthode est moins rigoureuse que les méthodes dites *ab-initio* (DFT, HF)², mais elle permet de révéler tout de même correctement la nature des contrastes présents entre les différents pixels de l'image dans un laps de temps beaucoup plus court. On comprend que la principale limitation du STM numérique est le temps de calcul de l'image de synthèse. Premièrement, parce qu'elle nécessite l'évaluation de beaucoup de pixels pour atteindre la qualité d'images à haute résolution comparable à l'expérience. Et

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)

²Density Functionnal Theory, Hartree-Fock.

deuxièmement, parce que le calcul tunnel associé à un pixel comporte une lourdeur computationnelle dû aux grandes matrices à traiter et à inverser impliqué par le formalisme de Green, ce qui nous empêche à l’heure actuelle de générer rapidement des images de systèmes moléculaires complexes.

Notre objectif principal est de créer en temps réel des images de synthèse STM pour des objets de taille nanométrique. Nous devons donc accélérer la production des images STM afin de simuler ces expériences numériques plus rapidement. Pour ce faire, nous avons développé une version parallèle d’un programme de calcul STM ainsi que différentes approches pour accélérer de manière appréciable la production d’image STM de synthèse. La génération de telles images STM se doit d’être flexible et adaptable aux différents modes d’opération du microscope (soit spectroscopique, topographique ou courant constant), et permettre l’affichage de rendus même partiels de l’image pour nourrir l’attente de l’usager au fur et à mesure que les pixels sont évalués.

1.2 Méthodologie

Dans le but d’accélérer le temps de génération des images de synthèse STM à haute résolution, le parallélisme du calcul est nécessaire. Nous pouvons aisément identifier les pixels de l’image STM comme une source de parallélisme possible. La résolution de l’image est définie par la grille de discrétisation spatiale, le maillage, sur laquelle on évalue les différents courants tunnel. Nous pouvons donc diviser le maillage et le distribuer en calcul parallèle. Comme les calculs des différents pixels sont à priori indépendants, ce problème s’applique bien à l’utilisation des modules parallèles MPI (*Message Passing Interface*). Toutefois, pour paralléliser ce type de problème, il faut prendre en compte la nature des calculs et des algorithmes pour diviser la tâche sur l’architecture du système dédié. La nature récursive des fonctions

de Green du code «green» original ainsi que la gestion mémorielle complexe du problème se prête difficilement au parallélisme. Une plateforme de type Maître-Esclave a été développée pour adapter le parallélisme STM. Il s'agit donc d'un projet multidisciplinaire touchant au domaine de la physique, des mathématiques et de la science computationnelle.

L'évaluation du courant tunnel définissant chaque pixel est effectuée dans l'esprit Landauer-Buttiker, qui n'a pour seule inconnue que la matrice de transmission. Les fonctions de Green décrivant le transport électronique nous permettent de déterminer cette matrice de transmission pour évaluer le courant tunnel à chaque pixel de notre grille. Ces fonctions sont calculées dans l'espace réciproque $\mathbf{k}$ pour décrire les effets des contacts, mais également convoluées avec les SGFM (*Surfaces Green Function Matching*) dans l'espace-réel au point précis du recouvrement de la sonde avec la surface. Sous-jacent aux calculs des fonctions de Green, nous utilisons un formalisme quantique basé sur la théorie de Hückel étendue (EHT - *Extended Hückel Theory*).

Comme nous allons voir, les pixels ont en commun l'évaluation de l'effet des contacts. Afin d'accélérer la génération des courants tunnel, les matrices de contact peuvent être évaluées en énergie dans un calcul de référence pour une plage d'utilisation spécifique ; ce calcul de référence peut aussi être réalisé en parallèle. Les matrices peuvent alors être réutilisées pour différents paquets de pixels entraînant ainsi une amélioration des délais de calcul et une accélération pour la génération des images. Cette méthode sera notre approche principale pour atteindre le temps-réel.

Finalement, le système STM que nous considérons dans notre travail est l'adsorption du benzène sur une surface de cuivre, ce système est bien connu et nous permettra de valider notre développement du microscope numérique.

1.3 Long terme du projet

Avec la possibilité de faire des expériences virtuelles en temps-réel et de prédire des images STM, nous pourrions améliorer notre compréhension entre les images calculées et expérimentales, et explorer l'influence de perturbations structurales ou chimiques sur les images STM de synthèse. Il s'agira d'un outil d'analyse et de concertation entre théoriciens et expérimentateurs pour expliquer les images complexes et révéler des propriétés électroniques des matériaux. Il pourrait également devenir un outil de design pour le développement de composants en nanoélectronique.

L'objectif global de l'imagerie STM virtuelle temps-réel est (1) de calculer rapidement une image STM, (2) d'inclure une modification au système de façon chimique et/ou physique et (3) de recalculer l'image pour analyser la variation des propriétés. Notre contribution sera donc le coeur du microscope STM numérique : le calcul parallèle des images STM. Un essor profitable pour accélérer les images STM est de développer des méthodes de maillage intelligentes et adaptatives qui permettront de limiter les calculs aux pixels les plus révélateurs. Nous pouvons envisager aussi de paramétriser davantage les approximations sur le formalisme sous-jacent des fonctions de Green et d'avoir des méthodes de résolution matricielle partielle ou sélective pour résoudre de plus grands systèmes.

1.4 Organisation du mémoire

Dans ce mémoire, nous aborderons tout d'abord, au chapitre 2, une description de l'expérimentation STM, notamment en production d'images. Une fois l'obtention des images et les modes de fonctionnement du microscope acquis, nous discuterons de certaines applications du STM pour mettre en évidence l'utilité mais aussi les

limitations du microscope numérique par rapport à l'expérience. Nous exposerons aussi deux exemples, soit : l'adsorption de monoxyde de carbone sur une surface métallique et la dissociation de l'oxygène sur une surface de silicium, qui montrent que les contrastes mesurés par le STM doivent être interprétés correctement pour comprendre l'image.

Au chapitre 3, nous couvrirons la littérature pour comprendre les bases théoriques utilisées dans le calcul du courant tunnel et pour situer notre modèle dans ce contexte. Ensuite, nous verrons en détail l'approche théorique préconisée pour générer nos images de synthèse et les modèles physiques utilisés dans le calcul des courants tunnel. L'explication du modèle théorique permettra une première identification des concepts physiques que nous discuterons en terme de partitionnement pour diviser le calcul et y incorporer notre parallélisme ; c'est-à-dire le calcul en parallèle des pixels de l'image STM, et le calcul de référence qui évalue les fonctions de Green en énergie.

Le calcul quantique du courant tunnel est exprimé dans un langage mathématique mais également algorithmique, car l'informatique est inévitable pour résoudre de tels problèmes. Nous exposerons au chapitre 4 comment spécifier et construire le STM virtuel et nous présenterons les dépendances des algorithmes afin de produire des images STM de synthèse. Nous allons ensuite identifier une solution de parallélisme. Nous présenterons alors les détails et les approches du programme parallèle *STM-GREEN* qui permet de réduire le temps de calcul des images.

Nous aborderons les résultats du parallélisme en terme de temps de production d'images STM de synthèse au chapitre 5. Nous expliquerons aussi les effets qui rendent les images STM difficiles à interpréter et nous discuterons des limites de ce modèle. Nous présenterons aussi quelques images du benzène sur une surface de cuivre produites avec notre programme parallèle dans lesquels nous constatons

l'importance des contacts, de la pointe et des sites d'absorption sur les images de synthèse dans le chapitre 6. Finalement, nous conclurons ce mémoire en situant notre contribution dans l'ensemble du projet STM virtuel temps-réel, et nous proposerons les étapes qui pourraient suivre ce travail.

CHAPITRE 2

LE MICROSCOPE À EFFET TUNNEL

Le microscope à effet tunnel STM a été inventé en 1980 par G. Binnig et H. Rohers [5]. Cette invention leur a rapporté un prix Nobel en 1986 et a permis de créer une révolution dans l'exploration du monde nanoscopique. Il y a 40 ans, Richard Feynman prédisait que le futur technologique serait d'organiser les atomes un à un. Aujourd'hui, le STM permet d'observer la topologie des surfaces et, dans le meilleur des cas, leur structure atomique. Il permet aussi de déplacer des atomes (voir figure 2.1 et aussi le Logo atomique en Xe d'IBM [62]) et de modifier les espèces chimiques ([64],[74]) se trouvant sur cette surface pour créer diverses nanostructures. Il constitue donc un outil de première importance [75] pour sonder les propriétés fondamentales des nanomatériaux et pour caractériser des constructions de taille nanométrique.

La microscopie STM découle de la spectroscopie tunnel [33], une technique importante en matière condensée, qui a été surtout développée dans les années soixante lors d'études sur les propriétés électroniques de jonction métal-oxyde. Elle permet d'analyser les états électroniques en observant leur contribution dans la mesure d'un courant tunnel pour des tensions appliquées entre deux électrodes. Le microscope utilise ce même principe, mais avec comme électrodes une pointe et une surface métalliques séparées par du vide. Il a été développé plus tard quand la qualité des céramiques piézoélectriques ont permis d'atteindre un contrôle de position avec une précision sous-nanométrique, ce qui permet de sonder les états d'une surface à un endroit précis sur celle-ci. Le STM peut alors mettre en évidence la variation spatiale du comportement électronique de la surface grâce à sa sonde positionnée dans

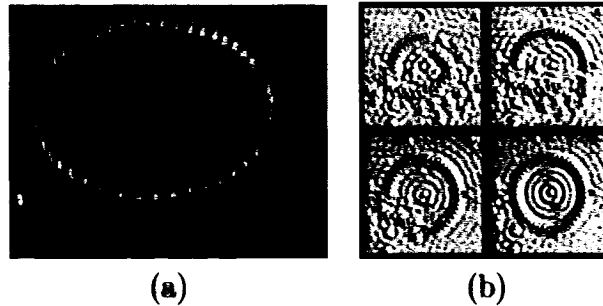


FIG. 2.1 (a) Oscillations de Friedel produite par l'interférence quantique des électrons dans un puit circulaire de 48 atomes de fer sur une surface de cuivre(111). (b) Images de 4 étapes de la manipulation atomique des atomes de fer avec le STM pour créer le puit quantique de forme circulaire [69].

l'espace. Il permet ainsi d'analyser les effets locaux des états électroniques comme par exemple les oscillations de Friedel à la figure 2.1 [70] ; ce qui était impossible à mesurer directement avant.

2.1 Expérimentation du STM

Le STM est muni d'une sonde, la pointe du STM, que l'on balaie au-dessus d'une surface, comme illustré à la figure 2.2. Les paramètres du STM sont :

- la hauteur z qui sépare la pointe et la surface est contrôlée avec un piézoélectrique
- la tension entre la pointe et la surface : V ou Bias.
- la position (x, y) qui définit les pixels de l'image, et qui est aussi contrôlée par des piézoélectriques.
- le courant tunnel I qui est la mesure STM.
- un circuit de rétroaction qui permet de jouer avec les paramètres mentionnés pour les différents modes du microscope.

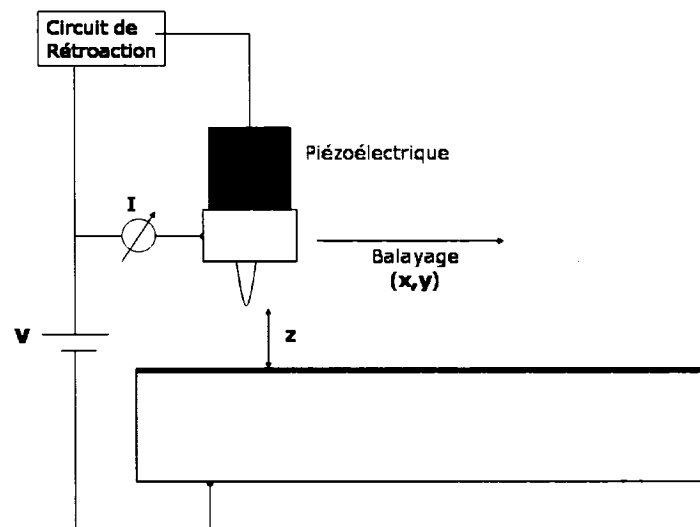


FIG. 2.2 Principe du STM. La pointe STM contrôlée par des céramiques piézoélectriques balaie la surface à une très faible distance, ce qui permet la mesure d'un courant par effet tunnel. Un circuit de rétroaction nous permet de produire les images STM pour différents modes d'utilisation du microscope.

La pointe ne touche pas la surface mais l'effleure de quelques distances atomiques (typiquement entre 3 et 10 Å). Cette distance de proximité z rend possible l'effet tunnel et permet aux électrons de traverser la barrière de potentiel du vide entre la pointe et la surface. Nous mesurons un courant tunnel, qui suit une loi exponentielle de la forme :

$$I \propto \exp \left(-2 \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} z \right) \quad (2.1)$$

où Φ est associé au potentiel d'extraction des électrons des états de la surface métallique, z est la distance qui sépare la pointe et la surface, m est la masse de l'électron et $\hbar$ est la constante de Planck h divisé par 2π .

Les courants tunnel de l'image STM sont excessivement sensibles au positionnement de la sonde en hauteur z et au-dessus de la surface sur les pixels (x, y) . Nous réussissons à contrôler la pointe spatialement grâce à des céramiques piézoélectriques (ou piézos). Nous promenons ainsi la pointe au dessus de la surface et nous effectuons une mesure de corrugation à chaque pixel (x, y) de l'image. La corrugation est le terme plus général d'une mesure STM à un point au-dessus de la surface, qui est une association des paramètres $\{I, z, (x, y), V\}$.

2.2 Modes d'imagerie du microscope

Le STM fonctionne selon différents modes d'imagerie car nous pouvons parcourir les pixels en utilisant les différents paramètres du microscope pour créer différents types d'images. La figure 2.3 présente deux modes d'imagerie STM dans une représentation bidimensionnelle de la surface, qui sont : (a) le mode hauteur constante où on mesure le courant tunnel pour chaque pixel à un z fixe, et (b) le mode cou-

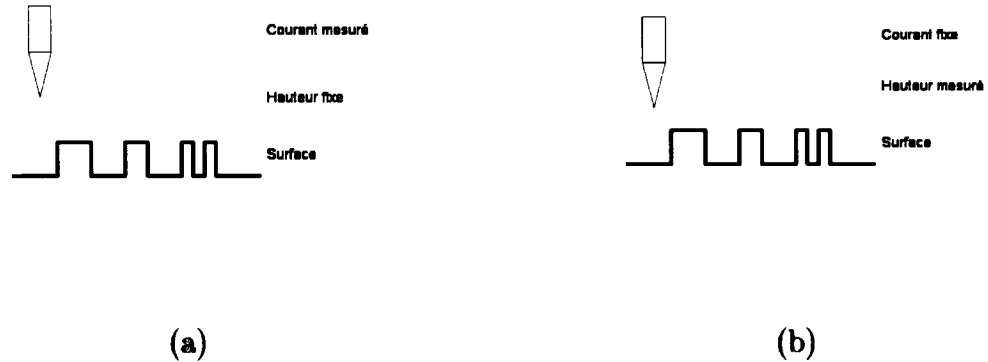


FIG. 2.3 Les deux mesures de corrugation du STM sont : (a) Mode hauteur constante. (b) Mode courant constant.

rant constant où un circuit de rétroaction adapte la hauteur z pour maintenir le courant à la même valeur. Nous utilisons souvent le STM en mode courant constant qui revient à conserver une résistance constante lors du balayage de l'échantillon. Typiquement, cette résistance est de l'ordre des $M\Omega$. Ce mode est très utilisé expérimentalement car il diminue les risques de toucher la surface lors du balayage.

Une image STM est donc un amalgame de pixels où à chaque point de coordonnée (x, y) est pris une mesure de corrugation, ou la valeur d'un pixel de l'image. L'image est construite à partir de la grille de pixels d'échantillonnage appelée maillage, et la résolution se définit par l'espacement entre les pixels. L'image STM est donc composée d'un très grand nombre de pixels à évaluer, ce qui nous empêche à l'heure actuelle de générer des images rapidement. Par contre, en divisant le calcul des pixels en parallèle, nous pouvons réduire le temps de calcul pour produire l'image STM de haute résolution.

Évidemment, les deux modes d'imagerie sont pour une tension donnée entre la pointe et la surface. En variant cette tension, on accède au mode spectroscopique

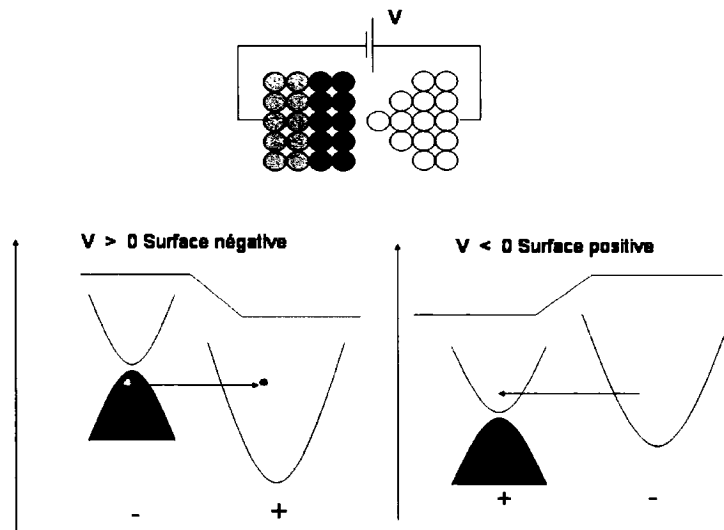


FIG. 2.4 Vision simple de l'effet de la tension sur l'alignement des états du mode spectroscopique. Si la tension est positive : les électrons se propagent des états occupés de la surface vers les états vides de la pointe. Inversement, une tension négative mesure le courant des électrons qui passent par effet tunnel de la sonde aux états inoccupés de la surface.

du STM (STS-*Scanning Tunneling Spectroscopy*). Ce mode change l'alignement des niveaux énergétiques entre la pointe et l'échantillon et, de ce fait, convolue différents spectres de densité d'états de la pointe et de la surface. Nous illustrons à la figure 2.4 comment la différence de potentiel appliquée entre la pointe et la surface décale ces états.

Le courant tunnel dépend de l'alignement des états électroniques suite à la différence de potentiel appliquée. Nous pouvons ainsi sonder une région précise de la densité d'états locale (LDOS-*Local Density Of States*), comme illustré à la figure 2.5. Le changement de la DOS sondée en tension explique aussi pourquoi on peut constater des résistances différentielles négatives ([92],[6]). Les images afficheront des contrastes qui dépendent de la densité d'états locale sondée par la pointe. La spectroscopie STM consiste à parcourir une plage de tension pour notamment ob-

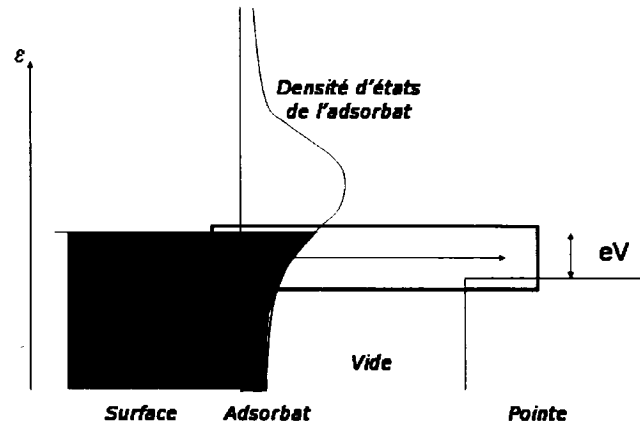


FIG. 2.5 Pour la tension eV appliquée, le courant tunnel dépend des états contenus dans l'encadré.

server la variation du courant, suite au nouveau couplage des états pointe/surface à chaque pixel.

Il est important de mentionner que beaucoup plus d'information est accessible à partir des mesures différentielles du STM. Par exemple, $\frac{\partial I}{\partial Z}$ donne la localisation des orbitales et $\frac{\partial I}{\partial V}$ montre la variation de conductance suite aux changements de la contribution des états balayés. Cette dernière dérivée est très importante, car elle permet une vue quasi-directe de l'interaction de la pointe avec la densité d'états locale de la surface. Dans le modèle de Tersoff que nous verrons au chapitre suivant, nous montrerons que pour une pointe munie d'orbitale sonde de type s , la dérivée du courant en tension $\frac{\partial I}{\partial V}$ nous donne directement la densité d'états locale de la surface[1]. C'est pour cette raison que les images STM sont souvent effectuées avec une faible tension alternative en combinaison avec la tension principale. La tension alternative permet d'obtenir une mesure différentielle autour de la tension

principale et ainsi accéder à une spectroscopie qui analyse les états présents.

2.3 Rôle du STM numérique

Pour le microscope STM numérique, le courant tunnel est calculé avec le formalisme de transport des fonctions de Green. Nous obtenons la mesure de corrugation pour le mode STM choisi : directe pour le mode hauteur constante, ou à l'aide de cycles de convergence pour le mode courant constant. Pour réduire le temps d'acquisition, nous pouvons tout simplement produire les images en mode hauteur constante, ce qui est vrai autant pour le STM numérique que expérimental [91].

La spectroscopie des états est également accessible en calculant simplement les courants tunnel sur une plage de tension. Nous comprenons que la difficulté dans l'évaluation des courants tunnel provient de la nature quantique des états que nous devons décrire ainsi que leurs interactions lors du transport. Nous verrons au prochain chapitre comment résoudre le courant tunnel et nous présenterons en détail le modèle que nous utilisons pour notre STM numérique.

Le STM expérimental permet maintenant d'étudier des processus cinétiques de diffusion [60] et de catalyse [67, 71]. Nous pouvons même suivre la diffusion d'un dimère sur une surface avec la technique communément appelée *atom tracking* [89, 90]. Nos images STM de synthèse sont statiques, elle ne varient donc pas dans le temps et n'incluent pas les effets dynamiques de l'interaction de la pointe avec la surface. Toutefois, elles peuvent nous aider à comprendre les images STM expérimentales. Pour ce faire, nous identifions premièrement l'ensemble des agents chimiques présents et les configurations possibles de ceux-ci en surface. Nous pouvons alors générer, dans un deuxième temps, les images de synthèse STM statiques afin d'obtenir une signature de chacune des configurations. Grâce à une prédic-

tion théorique, nous pouvons associer les contrastes présents dans une image STM expérimentale aux différents constituants présents en surface [76].

2.4 Interprétation des images

Pour terminer ce chapitre, nous allons présenter des images STM expérimentales qui illustrent bien la complexité de l'interprétation des images. Nous allons analyser quelques cas : le monoxyde de carbone sur une surface métallique et la dissociation du dioxygène sur une surface de silicium. Nous allons aussi expliquer dans quelles conditions le STM peut offrir des images avec une résolution atomique. Finalement au chapitre 6, nous présenterons un dernier exemple portant sur l'adsorption du benzène sur une surface métallique, système pour lequel nous avons calculé des images avec le STM numérique.

Il est important de stipuler que tout ces exemples utilisent des méthodes théoriques pour valider les contrastes dans les images STM. De plus, l'analyse d'adsorption de molécules en surface nécessite d'utiliser plusieurs techniques expérimentales (*TDS-Thermal Desorption Spectroscopy*, *XES-X ray Energy Spectroscopy*, *LEED-Low Energy Electron Diffraction*, *HREELS-High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*, *IRS-Infrared spectroscopy*, *RAIRS-Reflection-absorption IRS*, *ARUPS-Angle Resolved Ultraviolet spectroscopy*, ...), comme c'est le cas des exemples présentés. Le STM n'est généralement pas capable d'identifier les adsorbats en surface à cause de la complexité des images. Il est alors nécessaire d'utiliser la spectroscopie électronique, car les énergies de vibration des liens moléculaires restent une caractéristique propre des molécules qui permettent de les identifier. Le STM seul ne peut donc pas nous permettre de débusquer les mécanismes complexes de la science nanoscopique.

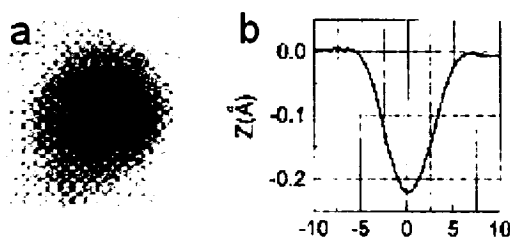


FIG. 2.6 Images expérimentales (mode courant constant) d'une molécule de CO sur une surface de Cuivre : (a) du-dessus et (b) en coupe transversale [46].

2.4.1 Monoxyde de carbone sur le métal

À la figure 2.6 nous présentons une image STM expérimentale de la chimisorption du monoxyde de carbone (CO) en configuration «on-top» sur un atome de la surface de cuivre[46]. La molécule de CO apparaît comme une tache noire dans les images STM ([60, 46, 64]) malgré que l'adsorbat soit au-dessus de la surface et près de la pointe, ce qui favoriserait intuitivement l'effet tunnel. Toutefois, l'effet tunnel ne dépend pas seulement de la distance mais également de la densité d'états locale en surface et de la pénétration de cette densité d'états dans le vide.

Lors de la chimisorption du CO en surface, l'adsorbat modifie la distribution électronique car la molécule crée des liens avec les états de surface du métal. Il y a alors une dépression locale des états métalliques de surface impliqués dans la liaison avec la molécule [50]. La présence d'oxygène, un atome très électronégatif, affecte beaucoup le mécanisme d'adsorption et peut notamment faciliter la position verticale du CO au-dessus de la surface métallique [57]. La liaison de donation avec la surface se fait par l'orbitale 5σ (HOMO) du CO vers les états d_{z^2} du cuivre. Il y a aussi un phénomène de rétrodonation du métal vers la molécule car l'état anti-liant $2\pi^*$ (LUMO) du CO se combine avec les orbitales d_{xz} et d_{yz} du métal. La somme des orbitales liantes et anti-liantes contribue à diminuer la force du lien intramoléculaire.

laire entre le carbone C et l'oxygène O. Cela entraîne également une diminution de la fréquence de vibration du C=O lors de la chimisorption. Par exemple, en analysant les spectres infrarouge de la vibration du lien C=O, situé normalement à 2143 cm^{-1} , la fréquence change pour des valeurs entre $1700\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ qui dépendent du sites d'adsorption sur le métal donc de la coordination du complexe CO/métal. Par la technique HREELS, on peut également observer la création d'une liaison métal-carbone autour de $200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Ces spectres confirment la liaison carbone-métal ainsi que l'affaiblissement du lien carbone-oxygène[56].

À la figure 2.7, nous présentons un schéma qui permet de rationaliser la formation du lien chimique du CO avec le métal par l'entremise des orbitales moléculaires. Un nouveau minimum d'énergie se crée lors de la liaison de l'adsorbat à la surface et on peut s'attendre à ce que le travail de sortie local des électrons à cet endroit est plus élevé. À cause du moment dipolaire créé, les niveaux d'énergie de la surface sont alors déplacés par rapport à ceux du volume et la résonance tunnel est perdue. Nous avons alors un courant tunnel plus faible se traduisant par une tache sombre au-dessus du CO.

Cependant, les contrastes des images STM changent selon la tension appliquée. La figure 2.8 montre deux images STM, l'une à -10 meV et l'autre à -50 meV . Les molécules de CO sur le Pd(110) passent d'une tache sombre à une tache claire à la tension seuil de -40 meV . Des calculs DFT montrent que le courant émanant de la bande de conduction du Pd augmente linéairement en tension. Par ailleurs, le courant provenant de la surface via le monoxyde de carbone augmente paraboliquement car la densité d'états du CO est croissante autour du niveau de Fermi [51]. Lorsque le courant tunnel impliquant le CO dépasse celui provenant de la surface de Pd nue, soit près de la valeur mesurée de 40 meV , les contrastes associés aux adsorbats sur la surface changent et apparaissent alors comme des taches claires.

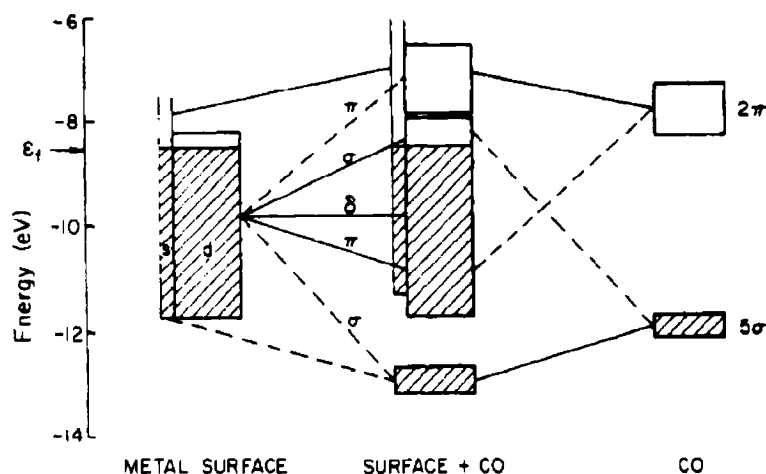


FIG. 2.7 Schéma explicitant les liens créés lors de la chimisorption du monoxyde de carbone avec une surface métallique. Les lignes pleines indiquent contribution forte au lien chimique, tandis que les lignes pointillées montre les mélanges plus faibles. Les nomenclatures des orbitales d : σ , π et δ correspondent respectivement à z^2 , (xz ou yz) et $x^2 - y^2$ [54].

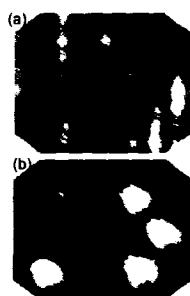


FIG. 2.8 Images STM de quatre molécules de CO sur une surface de Pd(110), pour $V =$ (a) -10 meV et (b) -50 meV[51]. La tache sombre présente dans le haut de ces deux images est probablement causé par un défaut.

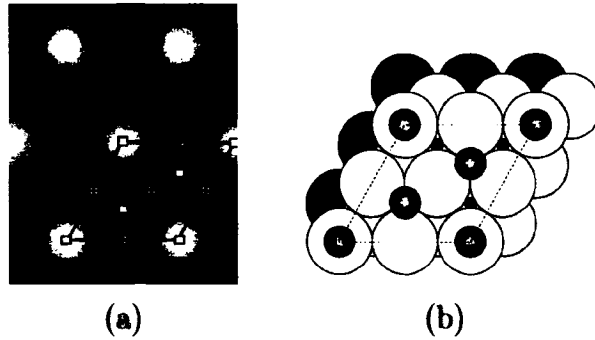


FIG. 2.9 Adsorption du monoxyde de carbone sur une surface de Pd(111) avec un réseau en surface de (2×2) -3CO. (a) Image STM expérimentale ($I=420\text{pA}$, $V=1010\text{mV}$, $T=120\text{K}$) avec l'identification des CO par des carrés et des atomes de Pd sans CO au-dessus par des ronds étoilés. (b) Modèle atomique de l'agencement [52]

Nous pouvons observer à l'aide d'images STM que les molécules de CO s'organisent avec différents réseaux selon la couverture en surface [52]. Par exemple, sur une surface de Pd(111), avec moins de 0.33ML (Monocouche, ML- *MonoLayer*), un réseau $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ se forme sur les sites triples de la surface. À partir de 0.5ML, un réseau $c(4 \times 2)$ -2CO apparaît avec les CO qui s'ajoutent sur les sites pontés. Il y a alors une progression de différents réseaux jusqu'à 0.75ML, où un réseau (2×2) -3CO est bien défini [59] comme à la figure 2.9. Contrairement aux sites triples, les CO en position «on-top» contribuent de façon dominante aux courants tunnel de l'image. Nous voyons donc seulement les adsorbats en position «on-top» dans l'image et ceux dans les sites triples ne sont pas visibles. Sur le Pd(111), le CO est plus stable en site triple, car il forme plus de liens avec les atomes en surface. Lorsque l'interaction adsorbat-adsorbat devient considérable à des couvertures plus grandes, l'occupation de sites énergétiquement moins favorables devient alors possible.

Les contrastes dans l'image STM dépendent de la nature quantique des états en cause. L'hybridation de la structure électronique avec le métal, notamment π et σ , doit être considérée, et celle-ci dépendra des géométries d'adsorption [53]. Les



FIG. 2.10 *Changement important dans la mesure STM, la pointe change de nature métallique (partie supérieure de l'image STM) à moléculaire (partie inférieure de l'image STM, probablement contaminée par une molécule de CO) [51].*

travaux antérieurs sont d'accord sur la nature attractive des liens π entre l'adsorbat et le métal, mais le rôle des liens σ est encore très controversé dans la communauté scientifique. Certains prétendent que la répulsion σ explique pourquoi la configuration «on-top» pour le CO est préférentielle sur le cuivre et le platine[53].

Pour terminer, la pointe est aussi très importante dans la mesure d'une image STM, et comme le montre la figure 2.10 elle peut changer drastiquement les valeurs de corrugation. Dans cette figure, la partie du haut a été obtenue avec une pointe métallique, tandis que la partie du bas correspond à des mesures faites avec une pointe moléculaire [51]. Cette image confirme l'importance de la pointe et des orbitales sondes dans l'image STM. Nous pouvons aussi contrôler la contamination de la pointe et faire «sauter» une molécule ou un adatome sur la pointe pour le redéposer plus loin sur la surface [64, 61].

2.4.2 Dissociation d'oxygène sur le silicium

Le STM peut induire des forces de van-der-Waals entre les atomes et le champ électrique de la pointe. Cela permet de déplacer des atomes ¹, mais ceci peut aussi induire des réactions en surface par l'injection de charges [74]. Les électrons tra-

¹Comme nous l'avons vu à la figure 2.1b.

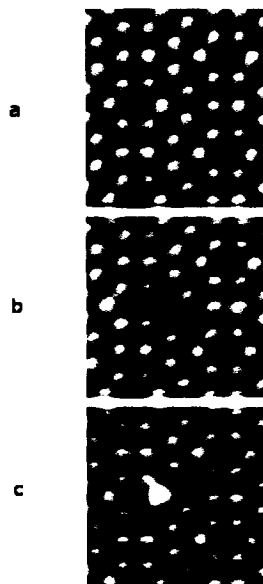


FIG. 2.11 Trois images STM d'une surface de silicium (111) reconstruite (7x7) lors d'une expérience de dissociation de l'oxygène [43].

versent la molécule absorbée par l'entremise d'états qui peuvent coupler avec des modes de vibration et de rotation pour induire des changements chimiques [64]. Une telle étude permet de comprendre comment les molécules se brisent et se lient aux surfaces. Un bon exemple traite de la dissociation d'une molécule d'oxygène O_2 adsorbée sur une surface de silicium à l'aide du STM [43]. Des images STM mesurées à différents moments de la dissociation sont présentées à la figure 2.11. Dans l'image du haut (figure 2.11a), nous voyons la structure atomique typique des adatoms² de la surface de silicium (111) reconstruite (7x7) et dont le modèle atomique est donné à la figure 2.12.

Lorsqu'une molécule de dioxygène se lie à la surface de silicium, nous constatons une tache sombre. Le niveau de Fermi de l'adsorbat (O_2) est plus faible que celui de la surface (Si), et il y a alors un transfert de charge du silicium vers l'oxygène.

²atome en surface

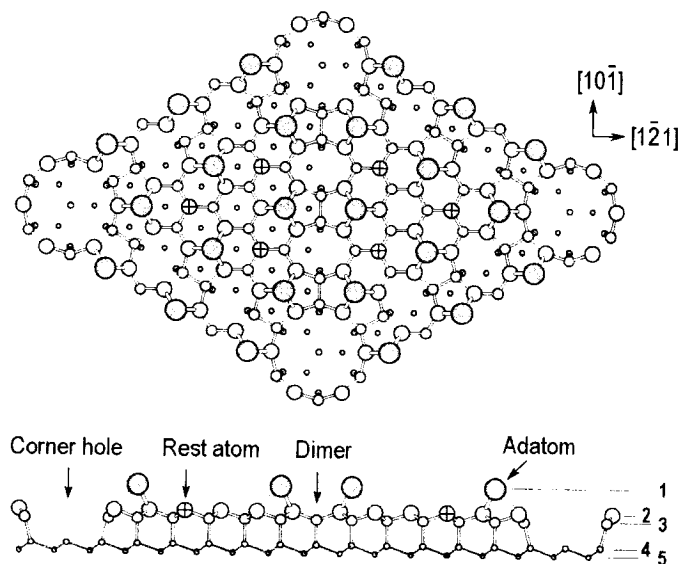


FIG. 2.12 Vu de dessus et de coté de la surface de silicium (111) reconstruite 7x7. [94].

La molécule se charge négativement par rapport au silicium et un dipôle de surface apparaît en direction de la surface. Ce dipôle augmente le travail de sortie de la surface à cet endroit et résulte en une tache sombre dans l'image STM. Dans la figure 2.11b, l'image divulgue une tache sombre double car l'axe de la molécule de dioxygène est parallèle à la surface et coincée entre deux adatoms qui apparaissent plus sombres.

L'injection de charge de la pointe STM vers la molécule à une énergie donnée induit une excitation qui brise la molécule de dioxygène présente en surface. Un atome d'oxygène est alors incorporé dans la surface de silicium et apparaît comme un point clair dans l'image STM (voir figure 2.11c). Les changements de contrastes que nous détectons avec le STM résultent de la modification du travail de sortie et de la densité d'états de surface induite par les différentes configurations atomiques. À la figure 2.13, nous présentons des modèles atomiques qui montrent les géométries d'adsorption de l'oxygène pour les images STM de la figure 2.11. L'interprétation

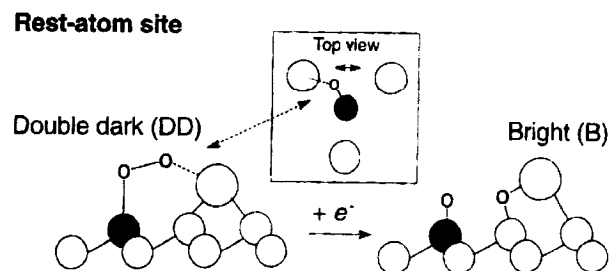


FIG. 2.13 Les différents sites d'adsorption de l'oxygène dans les images de la tache sombre double (Double Dark-DD) et de la tache claire (Bright-B) sont illustrés. L'atome en noir correspond à un Rest atom et le gros rond à un adatome [43].

des images STM est parfois difficile car les images ne représentent pas simplement une vue de l'arrangement atomique de la surface.

2.5 Résolution atomique

La résolution atomique de la surface avec le STM n'est possible qu'en certains cas très précis car nous sondons la distribution des orbitales moléculaires de surface. La résolution atomique est atteinte si la densité finale de la structure électronique est localisée sur les atomes. Par exemple, de telles images peuvent permettre de comprendre la croissance de certains alliages dont nous discernons les atomes [36]. Un travail antérieur présente des analyses STM sur des métaux et formule quelques hypothèses à savoir pourquoi nous obtenons une meilleure résolution atomique avec les métaux dit «*sp-metal*» qui ont peu d'électrons *d* au niveau de Fermi [35]. Selon les auteurs, les interactions de la pointe avec les électrons *d* sont attractives, ce qui distribue la densité de courant tunnel sur les atomes avoisinants et diminue l'amplitude du courant au-dessus de ces atomes. Le STM permet également de déterminer la chiralité d'une molécule en identifiant l'emplacement de groupements chimiques grâce à leur signature de contraste spécifique [66].

2.6 Conclusion

Les images STM sont donc généralement difficiles à interpréter due à la nature quantique des états impliqués dans l'effet tunnel. Une modélisation théorique nous permet de prédire des images tout en explicitant l'origine des contrastes. Au prochain chapitre, nous allons discuter comment traiter le courant tunnel et évaluer ce phénomène quantique complexe.

CHAPITRE 3

ÉVALUATION DU COURANT TUNNEL

Le calcul des images STM requiert un formalisme quantique pour décrire le couplage électronique et le transport tunnel. Plusieurs approches théoriques ont été développées afin de valider notre compréhension physique du phénomène et pour expliquer l'origine des courants tunnel caractérisant l'image STM. Nous comprenons maintenant que l'effet tunnel est dominé par l'interaction des états électroniques de la pointe et de la surface. Plusieurs effets importants dans les mesures STM sont mieux compris et s'expliquent désormais, par exemple : l'implication des densités d'états locales dans le courant tunnel, la dépendance des images en tension et les phénomènes de résistance différentielle négative, la convolution de la structure électronique de la pointe avec celle de la surface, et l'interférence nette des différents canaux de propagation qui donne lieu aux contrastes finaux présents dans les images STM.

Dans ce chapitre, nous allons introduire quelques modèles simples pour identifier l'origine du courant tunnel et nous présentons en détail le modèle du STM numérique utilisé pour le calcul des courants tunnel de l'image STM de synthèse.

3.1 Traitement de la fonction d'onde électronique dans l'effet tunnel

L'effet tunnel est un phénomène quantique qui permet à un électron de traverser une barrière de potentiel plus grande que sa propre énergie. La fonction d'onde pénètre la barrière de potentiel avec une probabilité non-nulle de la traverser. Le microscope à effet tunnel mesure le courant tunnel provenant des électrons qui

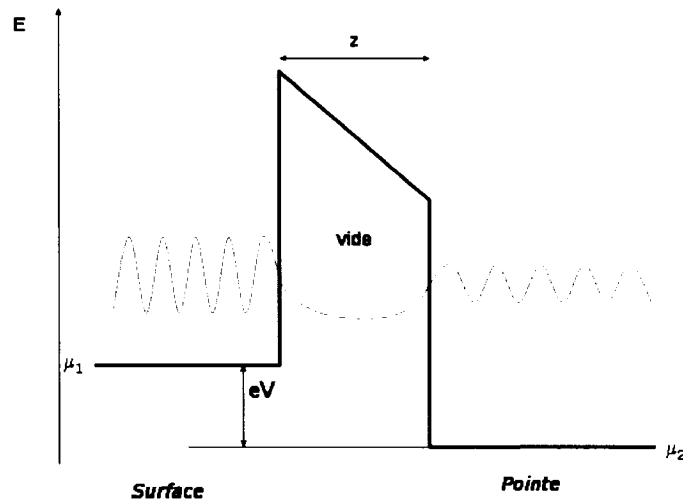


FIG. 3.1 Représentation de la fonction d'onde qui traverse par effet tunnel une barrière de potentiel carrée rectangulaire asymétrique. Le vide séparant d'une distance z la pointe de la surface est représenté par la barrière de potentiel. Nous avons une différence de potentiel $eV = |\mu_1 - \mu_2|$ entre chaque côté de la barrière définie selon les potentiels chimiques μ .

traversent le vide séparant la pointe et la surface. Nous pouvons poser un corollaire simple pour le STM, soit que le vide entre la pointe et la surface correspond à une barrière de potentiel rectangulaire asymétrique sous tension (voir figure 3.1).

Les fonctions d'onde définissant les structures électroniques de la surface et de la pointe sont évanescences dans le vide. Le recouvrement mutuel de ces structures donne la possibilité à une transmission des électrons de la pointe vers la surface (ou vice-versa) par effet tunnel. Il s'agit donc d'un phénomène résultant d'une convolution spectro-spatiale¹ complexe des états électroniques des deux côtés de la barrière de vide. Il devient très difficile d'interpréter l'image et de distinguer la surface sondée car le saut tunnel dépend de l'interaction des états de la pointe et de la surface dans le vide.

¹des états dans l'espace

Le courant électronique est défini comme un flux de charge par unité de temps. Dans un contexte quantique, cela revient à évaluer à partir de la fonction d'onde le nombre d'électrons par unité de temps. Soit $|\psi\rangle = \psi(\mathbf{r}, t)$ une fonction d'onde qui est une solution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, nous pouvons définir la densité de probabilité $\rho = |\psi(\mathbf{r}, t) \psi^*(\mathbf{r}, t)|$ afin de trouver l'électron dans l'espace. De l'équation de continuité qui s'écrit à partir de l'équation de Schrödinger,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\hbar}{2im_e} \nabla \cdot [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)] \quad (3.1)$$

nous identifions alors le flux de la densité de probabilité, c'est-à-dire le courant électronique, par le terme suivant :

$$I \propto \frac{\hbar}{2im_e} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)] \quad (3.2)$$

Le courant électronique ou flux de probabilité électronique est donné par la variation de la fonction d'onde. La transmission peut alors être obtenue à partir du ratio des coefficients définissant l'onde incidente et celle transmise. Il nous faut toutefois trouver une expression générale pour décrire cette transmission entre les états complexes de la pointe et de la surface afin de résoudre le courant électronique.

3.2 Approche de Bardeen

Pour évaluer le courant, il faut calculer la transmission tunnel entre les états ψ_μ de la pointe et ψ_ν de la surface. Bardeen [3] a montré que nous pouvons décrire le couplage tunnel à travers une surface $\mathbf{S}$ selon une matrice de transmittivité $M_{\mu\nu}$

entre les états μ et ν :

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\mathbf{S}} (\psi_{\mu}^* \nabla \psi_{\nu} - \psi_{\nu} \nabla \psi_{\mu}^*) d\mathbf{S} \quad (3.3)$$

Cette quantité correspond à la probabilité liée au flux électronique pour chacun des électrons traités de façon indépendante à travers une surface de propagation $\mathbf{S}$ qui sépare la pointe et la surface. En fait, c'est une formulation explicite de la conductance tunnel à travers le vide selon le flux de densité de probabilité électronique. Le courant tunnel s'exprime alors en perturbation du premier ordre comme :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (3.4)$$

où $f(E)$ sont les distributions de Fermi et V la tension appliquée pour passer d'un état E_{μ} occupé à un état $E_{\nu} + eV$ vide. Le δ signifie que l'on considère la trace de la matrice de transmittivité tunnel $M_{\mu\nu}$ entre les états μ et ν , la matrice de transmission étant tout simplement le carré de cette dernière. Dans l'approximation de faible tension et de faible température, nous pouvons réduire l'équation du courant tunnel au courant émergeant des niveaux de Fermi dans la fenêtre d'énergie eV :

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_F) \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (3.5)$$

Si les deux contacts ont le même potentiel chimique dans cette limite, la résistance du vide peut s'exprimer selon la valeur de la transmission T au niveau de Fermi, c'est-à-dire $R = \frac{\hbar}{2e^2 T(E_F)}$.

Le problème consiste essentiellement à calculer la matrice de transmittivité $M_{\mu\nu}$ entre les états. Pour ce faire, il faut déterminer la nature des fonctions d'onde pour évaluer le courant.

3.3 Modèle de Tersoff-Haman

Un des problèmes fondamentaux dans l'étude des structures électroniques des surfaces est de découpler les effets associés à la sonde. Le STM est très sensible à la structure tridimensionnelle de la surface et de la pointe et la description exacte de leur interaction en dépend. Encore aujourd'hui, l'influence exacte de la pointe mystifie les physiciens car sa fabrication est difficile à contrôler et sa reproductibilité n'est pas assurée. Cependant, on a réussi à obtenir plusieurs images semblables avec différentes pointes de W, de Mo et d'inox [92]. Les détails de la structure de la pointe affectent l'image et, malgré que la forme exacte de la pointe demeure un mystère, on remarque une certaine corrélation entre les images obtenues et les différentes pointes.

En première approximation, nous considérons que, dans la région terminale de la pointe, la fonction d'onde aura une forme radiale. Le modèle de Tersoff-Haman modélise alors l'orbitale sonde comme une fonction d'onde avec la forme d'une orbitale s [1],[4] associée à un potentiel sphérique localisé à l'extrémité de la pointe. Cette approche permet de décrire l'orbitale sonde $\psi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o)$ de la pointe sphérique centrée en $\mathbf{r}_o$ avec R de rayon de courbure terminal montré à la figure 3.2 :

$$\psi_\mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}_o) = \frac{\Omega_t^{-1/2} R \exp(\kappa R) c_{tip}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_o|} \exp(-\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}_o|) \quad (3.6)$$

avec $\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}$, où ϕ est le travail de sortie. La constante c_{tip} qui normalise la

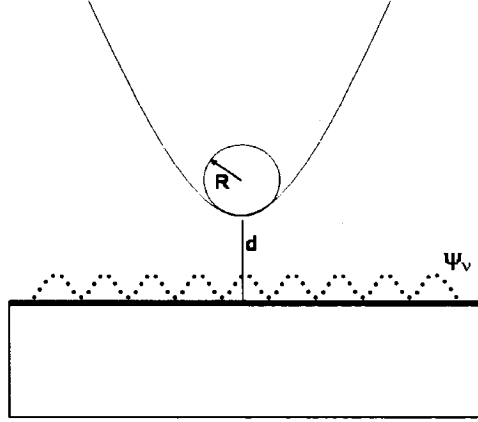


FIG. 3.2 *Potentiel sphérique au bout de la pointe de rayon de courbure terminal R . La fonction d'onde de type s , solution du potentiel de la pointe, ainsi qu'une fonction d'onde en surface sont représentées.*

fonction dépend de la courbure et de la géométrie de la pointe [1] et Ω_t est le volume de la sonde. Pour les états de surface ψ_ν , on développe les fonctions d'onde selon les fonctions de Bloch de surface ou modes de surface $k_\parallel$:

$$\psi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G \exp \left[-z \sqrt{\kappa^2 + |k_\parallel + G|^2} \right] \times \exp [i (k_\parallel + G) (x + y)] \quad (3.7)$$

où Ω_s est le volume de la surface et G est le vecteur réciproque de la surface pour cette expansion en série sur toutes les zones de Brillouin de coefficients a_G . Ces modes dans le plan $x + y$ sont évanescents dans le vide selon la direction z et pondérés par le travail de sortie contenu dans le terme κ .

Une fois les états électroniques de la pointe et de la surface explicités, nous pouvons

déterminer la matrice de transfert $M_{\mu\nu}$. Le résultat de l'intégrale de l'équation 3.3 dépend alors de la valeur de l'état de surface au centre de courbure de la pointe,

$$M_{\mu\nu} = \Omega_{tip} \frac{2\pi\hbar^2}{m} R \exp(\kappa R) \psi_\nu(\mathbf{r}_o) \quad (3.8)$$

L'expression du courant se réduit alors à :

$$I = \frac{32\pi^3}{\hbar} e^2 V \phi^2 D_{tip}(E_F) \frac{R^2 \exp(2\kappa R)}{\kappa^4} \sum_{\nu} |\psi_\nu|^2 \delta(E_\nu - E_F) \quad (3.9)$$

où $D_{tip}(E_F)$ est la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi. On associe également $D_{surf}(E_F) = \sum_{\nu} |\psi_\nu|^2 \delta(E_\nu - E_F)$ à la densité d'états de la surface. La mesure différentielle du courant avec la tension, la conductance, nous donne directement la densité d'états de la surface pour une sonde de type s. La nature exponentielle décroissante de l'effet tunnel est présente dans l'équation du courant 3.9 par la forme intrinsèque décroissante des fonctions ψ_ν suivant z .

Le fait de fixer la nature de l'orbitale sonde à un type s simplifie l'évaluation du couplage avec les états de surface. La résolution latérale que l'on obtient est de $\sqrt{2(R+d)}$, et elle dépend du rayon de courbure R et de la distance d de la pointe avec la surface. On néglige évidemment les dépendances du moment angulaire de l'orbitale de la pointe, car $l = 0$ pour une orbitale s, ce qui limite les termes d'interaction dans ce calcul. Un traitement plus rigoureux requiert une connaissance plus exacte de la nature des orbitales de la pointe. Toutefois, cette approximation permet de relier l'origine du courant tunnel à la densité d'états des structures électroniques.

3.4 Modèle de Landauer-Buttiker

L'approche de Landauer-Buttiker [79],[30] permet d'évaluer le courant entre deux contacts séparés par un conducteur. Dans notre cas, ce conducteur est la résistance du vide mesurée entre la pointe (t) et la surface (s). Pour une énergie E donnée, une fonction de transmission $\overline{T_{s \rightarrow t}(E)}$ décrit la probabilité qu'un électron injecté à un contact puisse atteindre le deuxième contact. Le courant total entre les contacts s et t peut s'exprimer comme :

$$I = \frac{2e}{h} \int_0^\infty \overline{T_{s \rightarrow t}(E)} [f_s(E) - f_t(E)] dE \quad (3.10)$$

La tension appliquée décale les potentiels chimiques par :

$$|\mu_1 - \mu_2| = eV \quad (3.11)$$

On doit intégrer l'ensemble des canaux d'énergie E de la fonction de transmission pour calculer la contribution totale au courant (voir figure 3.3). La présence du facteur 2 de l'équation 3.10 provient de la considération du spin. Nous remarquons aussi la présence des distributions de Fermi $f_i(E)$ décrivant le peuplement électronique en énergie pour chacun des cotés $i = s, t$.

$$f_i(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu_i}{k_B T}\right)} \quad (3.12)$$

L'ensemble du problème consiste à évaluer la fonction de transmission $\overline{T_{t \rightarrow s}(E)}$ afin d'évaluer le courant. Nous pouvons évaluer la fonction de transmission à l'aide

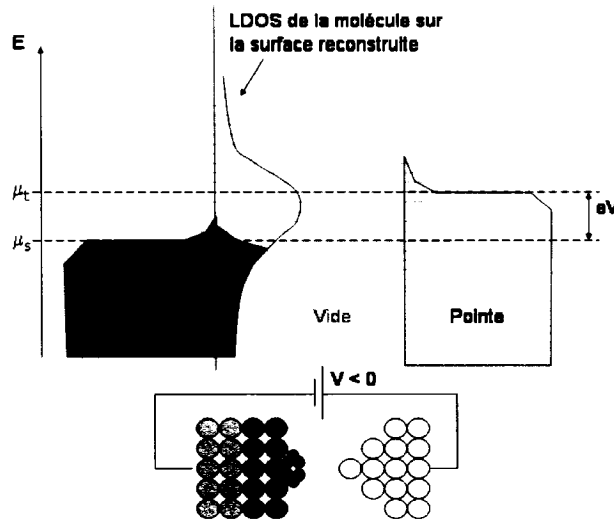


FIG. 3.3 Nous voyons la densité d'états locale (LDOS) de la surface reconstruite r , ici illustrée avec un adsorbat de benzène. Le peuplement thermique est décrit avec les fonctions de Fermi des états électroniques de la pointe et de la surface. L'électron voyage de la pointe vers les états inoccupés de la surface. Nous avons une probabilité de transmission décrit par $\overline{T_{t \rightarrow s}}(E)$ pour chacune des énergies discrètes dans la fenêtre d'énergie qui sont représentées par des lignes pointillées. La résolution en énergie définit l'espacement de la grille.

des fonctions de Green. Cette approche est spécialement choisie car elle permet également de décrire correctement les effets des milieux volumiques semi-infinis formant les contacts métalliques.

3.5 Modèle ESQC

Typiquement, la longueur d'onde de Fermi pour les métaux se trouve dans les dimensions atomiques. Cela signifie que l'interférence des fonctions électroniques devrait être sensible à l'arrangement atomique de la pointe et de la surface. Il faut donc décrire les morphologies exactes de la pointe et de la surface au niveau

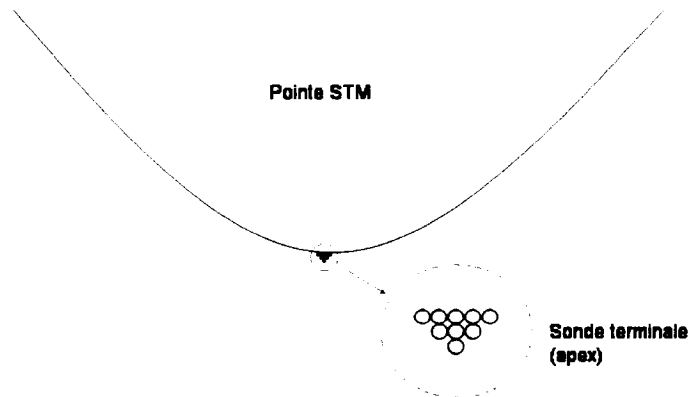


FIG. 3.4 La pointe sonde se termine par une extrusion qu'on voit en agrandissement et qu'on appelle l'apex de la pointe. Par la forme exponentielle décroissante du courant tunnel avec la distance, seulement les atomes les plus près de l'apex contribueront au courant tunnel.

atomique pour évaluer correctement le couplage entre les états [9]. Les atomes terminaux de la sonde sont les plus significatifs dans la contribution tunnel, car la nature exponentielle de l'effet tunnel ne permet qu'aux atomes les plus près d'avoir une contribution appréciable. Plusieurs modèles simples idéalisent la pointe mais une configuration plus exacte de celle-ci est nécessaire pour décrire correctement le recouvrement électronique pointe/surface. La nature exacte de l'extrémité de la pointe appelé *apex* reste une inconnue, mais nous pouvons supposer qu'elle correspond à une construction pyramidale d'un petit groupe d'atomes, telle que montrée à la figure 3.4.

Le modèle ESQC (*Elastic-Scattering Quantum Chemistry* [9]) améliore la théorie d'interaction tunnel pointe/surface en considérant une composition exacte des orbitales atomiques du couple pointe/surface. Pour résoudre le courant, elle connecte

les états électroniques de la surface et de la pointe grâce à l'équation de Landauer-Buttiker. Mentionnons seulement que dans cette approche, la transmission pour un canal de propagation est donnée par la matrice de diffusion S , qui est elle-même obtenue à l'aide des techniques de matrice de transfert.

Ce modèle s'est révélé très efficace et relativement rapide pour calculer des images STM [24][50][10][11]. Il inclut des matériaux massifs de chaque côté, mais ceux-ci doivent être des systèmes symétriques. Nous ne pouvons résoudre que des systèmes avec des réservoirs électroniques semblables, i.e. avec un agencement volumique identique [6]. Par ailleurs, cette approche n'est valable que dans la limite de très petites tensions et ne permet pas de sonder spectroscopiquement les états, car lorsque l'on applique une tension, on décale les niveaux électroniques et on brise la symétrie.

3.6 Modèle du STM numérique

Le programme *green*, que nous allons paralléliser dans ce travail, a évolué à partir du modèle ESQC. Dans ce modèle ESQC amélioré, on utilise les fonctions de Green pour déterminer la matrice de transmission et pour résoudre le courant tunnel [6]. Cela permet une évaluation plus large des images STM, car il n'y a plus de contraintes de faible tension et de jonctions symétriques. Dans les prochaines sections, nous allons présenter les détails de ce modèle pour en identifier les concepts physiques susceptibles d'être utiles pour le parallélisme du programme.

Pour décrire adéquatement le transport tunnel, nous considérons un système mésoscopique à deux niveaux. Nous avons besoin d'un traitement quantique pour décrire l'interaction de la sonde avec la surface, ainsi qu'une description des électrodes. Ces électrodes sont des contacts semi-infinis qui agissent comme des réservoirs d'élec-

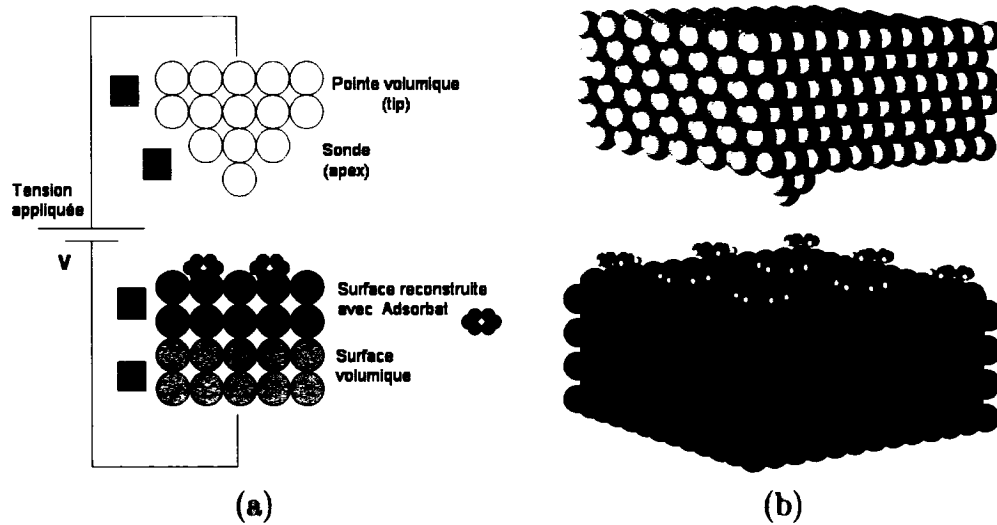


FIG. 3.5 Décomposition du STM virtuel sous tension en 4 régions. (a) Représentation schématique (b) STM virtuel : Système de benzène sur une surface de cuivre (100) avec une pointe de platine.

trons. Nous connectons ensemble les milieux infinis des contacts à travers un point localisé de transmission tunnel où la sonde effectue la mesure STM.

Le modèle STM possède quatre régions précises : deux régions de contact (s et t) ainsi que les interfaces du bout de la pointe a et de la surface reconstruite r où la jonction tunnel a lieu (voir figure 3.5). Les milieux volumiques s et t nous permettent de décrire les effets des contacts semi-infinis de part et d'autre de l'interface STM et la matrice de transmission doit être déterminée entre ceux-ci. Au long de ce mémoire, nous ferons référence aux indices suivants :

- t : contact de la pointe (tip)
- a : apex de la sonde STM (apex)
- r : surface reconstruite (reconstructed)
- s : contact de la surface (substrate)

Nous devons aussi définir le concept des couches principales (PL- *Principal Layer*)

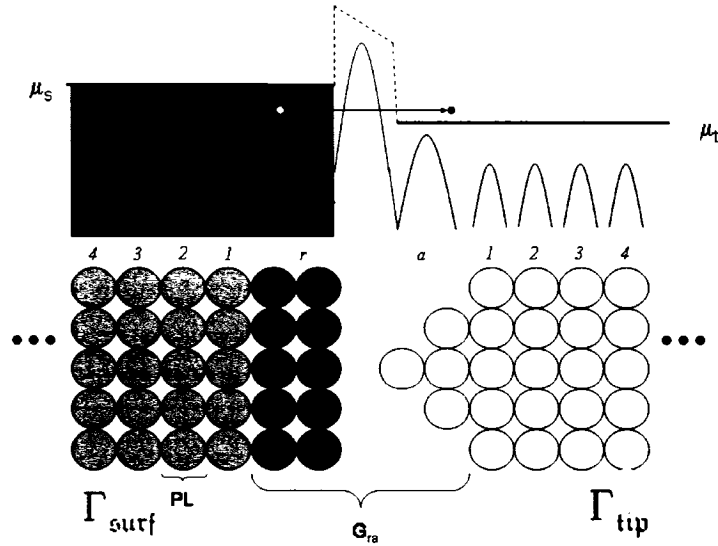


FIG. 3.6 *Illustration du potentiel et de la propagation des électrons entre les couches principales (PL-principal layer). Chaque couche principale dans les contacts est nommée avec un entier n . Les matrices de contact de la pointe Γ_{tip} et la surface Γ_{surf} représentent les effets des contacts semi-infinis.*

qui sont les éléments de base de la description du transport à l'aide des fonctions de Green. Une couche principale est une «tranche» contenant un ou des plans atomiques perpendiculaires à la direction du transport. Comme montré à la figure 3.6, les ondes électroniques se propagent à travers les couches principales empilées qui constituent notre STM virtuel.

Pour étendre ce modèle au cas tridimensionnel, nous devons considérer la périodicité latérale à chaque plan principal. Autrement dit, les fonctions de Green sont résolues en intégrant dans l'espace k de la zone de Brillouin pour chaque plan principal. Ainsi, les conditions périodiques transverses permettent d'introduire une considération volumique du système dans le transport.

3.7 Formalisme de Green

Nous pouvons évaluer la matrice de transmission et résoudre l'équation 3.10 en utilisant des fonctions de Green [34, 35, 13, 76]. Une fonction de Green détermine une solution générale d'un opérateur ayant pour source une distribution de Dirac. Soit la fonction $R(\mathbf{r})$, une stimulation appliquée à l'Hamiltonien H pour l'énergie E décrivant la fonction électronique. Nous cherchons la réponse de la fonction d'onde électronique Ψ à cette stimulation,

$$(E - H) \Psi(\mathbf{r}) = R(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

Pour ce faire, nous transformons notre opérateur dans l'espace impulsionnel de Green qui relie l'effet du point $\mathbf{r}'$ induit sur le point $\mathbf{r}$, tel que :

$$(E - H)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (3.14)$$

La fonction de Green $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ contient la représentation des effets de l'opérateur $(E - H)$. Il suffit alors de propager les effets de la stimulation $R(\mathbf{r})$ afin d'obtenir la solution $\Psi(\mathbf{r})$ pour le système dont la réponse est décrite par $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, donc que :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') R(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (3.15)$$

La solution revient au produit de la convolution de la fonction de Green avec la stimulation $R(\mathbf{r})$.

3.7.1 Solution générale

La fonction de Green s'exprime comme l'inverse de l'opérateur $[EI - H]$, ce qui implique que cet opérateur doit être borné. Lorsque E appartient aux énergies propres de H , la fonction est indéfinie. Nous considérons donc qu'une quantité infinitésimale complexe $i\eta$ s'ajoute aux valeurs propres ϵ pour évaluer la singularité,

$$G \equiv G(E) = [EI - H]^{-1} \quad (3.16)$$

avec

$$E = E + i\eta \quad (3.17)$$

L'expression ci-dessus est souvent exprimée comme une limite implicite vers les valeurs propres de l'hamiltonien, autrement dit :

$$G(E) \equiv \lim_{\eta \rightarrow 0} G(E + i\eta) \quad (3.18)$$

La fonction de Green possède deux solutions possibles par l'implication causale de l'opérateur par rapport au temps : la solution avancée G^A et la solution retardée G^R . La solution retardée consiste à la propagation de l'excitation ou des ondes créées suite à l'excitation. La solution avancée, quant à elle, est une annulation de l'excitation ou des ondes incidentes qui disparaissent suite à l'excitation. Comme l'hamiltonien est hermitien, les solutions retardées et avancées seront hermitiennes conjuguées. La partie complexe des fonctions de Green est un nombre d'onde décrivant la propagation². En effet, en changeant le signe des parties complexes, nous

²Le signe de la partie complexe de l'énergie $\pm i\eta$ est relation selon la solution avancée ou retardée.

changeons la direction de propagation dans le temps,

$$G^R = [G^A]^\dagger \equiv [G^A]^* \quad (3.19)$$

.

3.7.2 Fonction de Green en base non-orthonormale

L'introduction des fonctions de Green a été faite avec une base orthonormale. Dans une base non-orthogonale, il faut considérer le recouvrement O :

$$G(E) = [EO - H]^{-1} \quad (3.20)$$

Nous définissons donc l'équation caractéristique :

$$F(E) = EO - H \quad (3.21)$$

qui montre la propriété suivante :

$$F(E)G(E) = G(E)F(E) = I \quad (3.22)$$

.

Cette équation caractéristique de notre opérateur représente l'interaction d'un domaine via le recouvrement O d'un système décrit par un Hamiltonien H à une énergie E . Le domaine est une région réelle où des atomes sont présents et interagissent. Les fonctions de Green sont associées à la propagation d'une excitation à travers un domaine donné. La fonction F permet de coupler les domaines afin de

modéliser le transport électronique.

3.7.3 Fonction de Green d'une couche principale

Nous sommes intéressés à la propagation (ou diffusion) à travers les couches principales (PL) de notre système STM. La fonction de Green est la réponse généralisée d'une couche principale pour la propagation d'une excitation incidente. Nous pouvons la résoudre de deux façons : (1) avec une inversion ou (2) avec une décomposition spectrale. La première consiste à inverser directement F . La deuxième utilise la définition de la fonction de Green sous sa forme spectrale. Pour ce faire, nous diagonalisons l'hamiltonien et déterminons les vecteurs propres des états quantiques α . Nous pouvons alors écrire la fonction de Green avec l'expansion des vecteurs propres de l'hamiltonien, telle que :

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\alpha} \frac{|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})\rangle \langle \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}')|}{E - \epsilon_{\alpha} + i\eta} \quad (3.23)$$

3.7.4 Évaluation de la transmission

La fonction de transmission s'écrit dans un contexte multimode de propagation (multicanaux) selon la matrice de transmission qui contient le couplage des canaux m, m' présents et respectifs aux régions s et t . Nous sommes en présence d'une surface avec des conditions périodiques. Dans ce contexte, la matrice de transmission doit inclure tous les modes $\mathbf{k}$ transverses présents dans les zones de Brillouin bidimensionnelles pour chaque canal de propagation m . La somme de tous les canaux et de tous les modes transverses nous donne la probabilité totale de transmission :

$$\overline{T_{s \rightarrow t}(E)} = \sum_{m,m'} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} T_{m,m'}(E, \mathbf{k}, \mathbf{k}') \quad (3.24)$$

Pour alléger la notation, nous allons toujours implicitement considérer l'intégrale d'échantillonnage $\mathbf{k}$. Nous donnerons un sens physique aux canaux de propagation m lorsque nous exprimerons une base de fonctions de Bloch pour décrire la propagation. Soit une onde électronique $|u^m\rangle$ pour le canal m qui émerge du contact s en direction de propagation vers le canal m' du contact t . La matrice de transmission entre les régions s et t est tout simplement obtenue à partir de la matrice de diffusion S (*scattering matrix*) entre les états, telle que le présente l'équation suivante :

$$T_{m,m'}(E) = \frac{\nu_s^m}{\nu_t^{m'}} |S_{mm'}|^2 = \frac{\nu_s^m}{\nu_t^{m'}} \left| \langle u_s^m(E) | S | u_t^{m'}(E) \rangle \right|^2 \quad (3.25)$$

où les ν sont les vitesses de propagation des porteurs dans les canaux m et m' des régions respectives s, t . Le module au carré de la matrice de propagation S donne la probabilité de diffusion de l'électron et donc la probabilité de transmission entre les canaux m, m' . Avec l'équation de Fisher-Lee, nous pouvons relier les éléments de matrice de diffusion $S_{m,m'}$ à partir des fonctions de Green [30]. Dans le cas d'un système qui possède plusieurs modes de propagation dans les contacts, l'expression des éléments de matrice diffusion est :

$$S'_{mm'} = -\delta_{mm'} + i\hbar\sqrt{\nu_m\nu_{m'}} \sum_{i,j} \chi_m(i) G_{st}^R(i, j) \chi_{m'}(j) \quad (3.26)$$

où χ sont les modes de propagation m, m' pour respectivement chacun des contacts s, t et, $S'_{mm'}$ est la matrice de diffusion unitaire définie comme $S'_{mm'} = \sqrt{\frac{\nu_m}{\nu_{m'}}} S_{mm'}$.

Les indices i, j correspondent aux points de couplage discrets entre les contacts s, t via un conducteur décrit par la fonction de Green G^R . La fonction de transmission entre $s \rightarrow t$ sera la somme de tous les modes de transmission pour $m \neq m'$. Finalement, la fonction de transmission est le carré de la matrice de diffusion unitaire,

$$\overline{T} = \sum_{m \in s, m' \in t} |S'_{mm'}|^2 \quad (3.27)$$

donc

$$|S'_{mm'}|^2 = \sum_{i, i', j, j'} \chi_m(i) G_{st}^R(i, j) \chi_{m'}(j) \chi_m(i') G_{sr}^{R*}(i', j') \chi_{m'}(j') \quad (3.28)$$

En rappelant que $G^{R*} = G^A$ (qui implique également une permutation des indices). Avec la définition des éléments de la matrice de couplage des contacts suivante :

$$\Gamma(i, i') = \sum_m \chi_m(i) \frac{\hbar \nu_m}{a} \chi_m(i') \quad (3.29)$$

nous avons :

$$\begin{aligned} \overline{T_{s \rightarrow t}} &= \sum_{i, i', j, j'} \Gamma_s(i, i') G^R(i, j) \Gamma_t(j, j') G^A(j', i') \\ &= \text{Tr} [\Gamma_s G_{st} \Gamma_t G_{ts}] \end{aligned}$$

Ce résultat décrit la fonction de transmission entre deux contacts grâce à la réponse du conducteur aux porteurs injectés à partir des contacts. La réponse du conducteur est définie par sa fonction de Green et les deux formes, avancée et retardée, sont présentes pour décrire la propagation : directement à partir de s et

contre le flux à partir de la région t . Les matrices de couplage Γ décrivent la probabilité de transmission des électrons du contact dans le conducteur. Seulement les éléments diagonaux représentent une probabilité de transmission d'un porteur, autrement dit que le contact $\Gamma(i, i')$ injecte un porteur dans le conducteur en $i = i'$. Nous conservons alors seulement la trace (Tr) de la matrice pour la fonction de transmission $\overline{T}$.

3.7.5 Contact semi-infini

En considérant le transport entre deux milieux semi-infinis séparés par une interface tunnel, l'hamiltonien du système devient une matrice infinie telle que schématisée à la figure 3.7. Dans ce cas, la matrice de Green de l'équation 3.20 devient impossible à inverser, et donc la fonction de Green complète est malheureusement inaccessible. Par contre, il est possible de tronquer la matrice en utilisant la définition des énergies auto-consistantes (*self-energies*). Les énergies auto-consistantes nous permettent d'écrire le couplage du conducteur avec le contact semi-infini. Imaginons la jonction de la surface r avec le contact semi-infini s . Nous pouvons écrire la fonction de Green totale dans la forme de sous-matrices telles que :

$$G^R = \begin{bmatrix} G_s & G_{sr} \\ G_{rs} & G_r \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} EI - H_s & \tau \\ \tau^\dagger & EI - H_r \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.30)$$

Les éléments de couplage τ sont non-nuls seulement aux points adjacents de l'interface surface/contact. À partir de ces sous-matrices, nous pouvons dériver une expression explicite de la fonction de Green pour la solution retardée de la surface avec le contact :

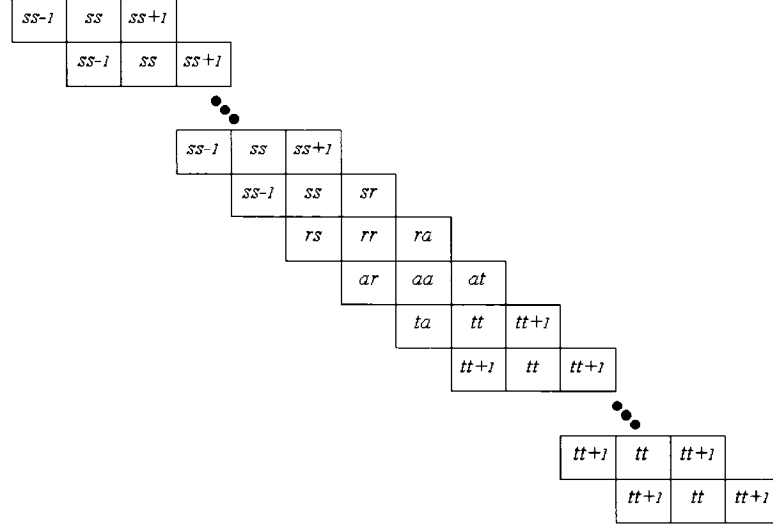


FIG. 3.7 Représentation schématique de la matrice de recouvrement O ou Hamiltonien H d'un STM dans l'axe d'empilement. Dans un système 3D, chaque case correspond à une matrice construite avec des conditions périodiques transverses. Les éléments de matrice font référence aux indices de notation d'une couche principale pour les régions concernées s, r, a, t . Les couches principales des régions s et t s'empilent à l'infini pour créer les contacts. Avec les termes d'auto-énergie Σ , nous devons tronquer la matrice afin de la rendre finie et ainsi pouvoir la résoudre.

$$G^R = [EI - H_r - \Sigma^R]^{-1} \quad (3.31)$$

où $\Sigma^R = \tau^\dagger g_s^R \tau$ avec $g_s^R = [EI - H_s]^{-1}$ la fonction de Green du contact infini s isolé. De la même façon, nous pouvons retrouver la solution avancée. La nouvelle matrice de Green tronquée utilise un hamiltonien effectif contenant le terme Σ qui tient compte du couplage de r avec le contact s .

Le terme Σ^R représente le potentiel effectif du couplage au contact et est non-hermitien. Ceci signifie qu'il est non-conservatif et non-local car il s'agit d'une troncature de matrice représentée par un couplage externe. La fonction de Green

de cette couche inclut les effets du contact infini par le terme effectif. Le bilan de charges nettes avec le contact peut alors s'écrire en fonction de ce qui entre et sort du domaine avec les potentiels effectifs avancés et retardés de la fonction de Green du contact g_s^A et g_s^R :

$$i\Gamma \equiv \Sigma^A - \Sigma^R \quad (3.32)$$

Le terme Γ décrit la puissance de drainage du réservoir des porteurs du milieu semi-infini. Autrement dit, ce terme détermine la probabilité d'injection de charge en provenance du contact dans le conducteur par effet tunnel.

3.7.6 Densité d'états

Plusieurs modèles STM, [2, 1], décrivent le courant tunnel grâce aux densités d'états locales. La densité d'états $\rho(E)$ somme les états α présents de la manière suivante :

$$\rho(E) \equiv \sum_{\alpha} \delta(E - E_{\alpha}) \quad (3.33)$$

En utilisant l'expression suivante pour la distribution de Dirac (δ) :

$$\delta(x) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \text{Im} \left[\frac{1}{x + i\varepsilon} \right] \quad (3.34)$$

L'équation 3.23 a une forme semblable, nous pouvons alors exprimer la densité locale $\rho(\mathbf{r}, E)$ avec la diagonale de la partie imaginaire de la fonction de Green,

$$\rho(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} [G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}, E)] \quad (3.35)$$

Ceci implique que les fonctions de Green contiennent implicitement les densités d'états. Une fonction spectrale A peut aussi être définie pour décrire les densités d'états généralisées :

$$A \equiv i [G^R - G^A] = G^R \Gamma G^A = G^A \Gamma G^R = G^R \Gamma [G^R]^* \quad (3.36)$$

Dans ce cas, la densité d'états s'exprime comme :

$$\rho(\mathbf{r}, E) \equiv \frac{1}{2\pi} A(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \quad (3.37)$$

3.7.7 Interfaces semi-infinies

La région la plus importante à traiter est la jonction de vide où la sonde collecte des électrons tunnel de la surface. Pour résoudre le transport entre deux milieux semi-infinis à un point de couplage précis, il faut utiliser la technique des SGFM (*Surface Green Function Matching*)[31].

Le calcul des SGFM implique une projection des modes de propagation dans l'espace réel. L'analogie physique est que le STM a une sonde localisée dans l'espace réel au-dessus de la surface pour le calcul précis d'un pixel (x, y) . Comme nos deux domaines de projection sont des surfaces, la perturbation sur les SGFM prend une forme matricielle dans ce système discret. La fonction de Green totale est donc définie par les fonctions de Green de la surface reconstruite G_{rr} et de la sonde de la pointe G_{aa} qui sont couplées ensemble via G_{ra} et G_{ar} pour respectivement

surface/pointe et pointe/surface. Ce qui donne :

$$G_{SGFM} = \begin{bmatrix} G_{rr} & G_{ar} \\ G_{ra} & G_{aa} \end{bmatrix} \quad (3.38)$$

Pour coupler les deux domaines à travers la barrière de potentiel créée par le vide et ainsi trouver la fonction de Green G_{SGFM} à l'interface tunnel pour la mesure d'un pixel, nous utilisons une perturbation décrite par l'équation de Dyson :

$$G = G^o + G^o F G \quad (3.39)$$

En projetant l'équation de Dyson avec les SGFM sur l'interface tunnel, on obtient :

$$G_{SGFM} = \begin{bmatrix} (G_{rr}^o)^{-1} & F_{ra} \\ F_{ar} & (G_{aa}^o)^{-1} \end{bmatrix}^{-1} \quad (3.40)$$

Nous pouvons alors résoudre la fonction de Green d'un système perturbé, en considérant le système isolé G^o et sa perturbation F . La perturbation $F = EO - H$ est l'équation caractéristique qui décrit l'interaction suite au recouvrement O entre les orbitales de la pointe et de la surface entre les régions a et r . Une représentation de la fonction de Green totale est présentée à la figure 3.8 où nous voyons précisément le rôle des SGFM.

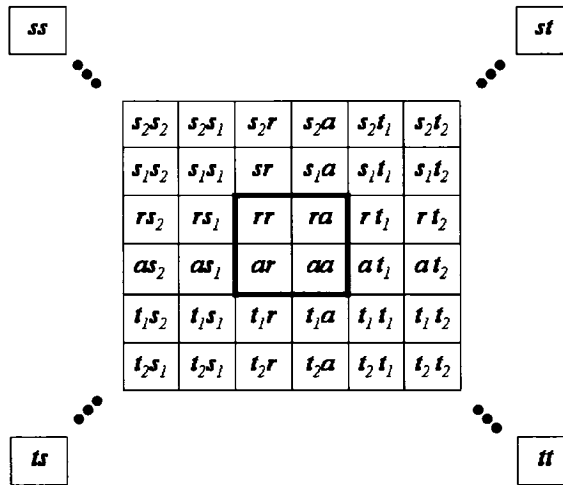


FIG. 3.8 Représentation schématique de la fonction de Green totale pour connecter les différentes couches. Encadrée au centre, nous avons la fonction de Green évaluée avec la méthode SGFM à un pixel précis. Les chiffres sont associés au plans principaux des contacts, comme montré à la figure 3.6. Chaque case est une matrice de Green.

3.8 Connecter les fonctions de Green

Pour évaluer la matrice de transmission à partir de la matrice de diffusion, nous devons obtenir la fonction de Green totale. Il faut donc connecter les fonctions de Green pour modéliser le transport à travers toutes les couches principales de notre système STM. Nous avons vu que nous pouvons développer les fonctions de Green avec l'équation de Dyson et obtenir un résultat en fonction d'un système non-perturbé. Avec la connaissance de G_{SGFM} et de G^o , nous pouvons écrire les connections entre les couches principales de la surface et de la pointe. Nous exprimons alors la propagation G de la couche principale n à n' en passant à travers une interface décrite par les couches principales i et i' et qui sont situées entre les couches n et n' .

$$G_{n'n} = G_{n'n}^o + G_{n'i'}^o (G_{i'i'}^o)^{-1} (G_{i'i} - G_{i'i}^o) (G_{ii}^o)^{-1} G_{in}^o \quad (3.41)$$

Avec l'équation de Lippman-Schwinger [6], on propage alors la fonction d'onde d'un électron non-perturbé $|a^o\rangle$ de la couche n à n' .

$$|a_{n'}\rangle = G_{n'n} (G_{nn}^o)^{-1} |a_n^o\rangle \quad (3.42)$$

Cette dernière équation dépend de la propagation de la fonction de Green $G_{n'n}$ entre n' et n à partir de G_{nn}^o . On définit la matrice de transfert $\mathcal{T}$ de n à n' , et sa forme inverse $\mathcal{S}$ pour l'autre direction de propagation de n' à n .

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_{n'n} &= G_{n'n}^o (G_{nn}^o)^{-1} \\ \mathcal{S}_{nn'} &= (G_{nn}^o)^{-1} G_{nn'}^o \end{aligned} \quad (3.43)$$

L'électron $|a^o\rangle$, qui se propage de la couche n à n' , peut alors s'écrire directement avec les matrices de transfert $\mathcal{T}_{n'n}$ via les régions i et i' , qui sont par exemple des couches appartenant aux interfaces de la jonction tunnel,

$$|a_{n'}\rangle = \mathcal{T}_{n'n} |a_n^o\rangle + \mathcal{T}_{n'i'} (G_{i'i} - G_{i'i}^o) \mathcal{S}_{in} (G_{nn}^o)^{-1} |a_n^o\rangle \quad (3.44)$$

L'interprétation de cette équation est la suivante : la propagation de l'électron est décrite par sa forme non perturbée avec le premier terme auquel on ajoute la variation due à la perturbation de l'interface tunnel de i à i' du second terme.

De manière plus générale, si $i = i'$ et que les couches n, n' sont du même côté de l'interface tunnel, l'expression du deuxième terme décrit l'amplitude réfléchie par cette interface. Tandis que si $i \neq i'$ et n, n' sont de chaque côté de l'interface, nous obtenons alors l'amplitude transmise qui correspond au cas où l'électron franchit le vide. La matrice de diffusion S qui perturbe la propagation parfaite de l'électron du système isolé est donc extraite directement du deuxième terme,

$$S_{n'n} = \mathcal{T}_{n'i'} (G_{i'i} - G_{i'i}^o) \mathcal{S}_{in} (G_{nn}^o)^{-1} \quad (3.45)$$

Comme nous sommes intéressés par la transmission entre la pointe et la surface, nous avons besoin de la matrice de diffusion entre les couches $n' \in s$ et $n \in t$. Les plans principaux i et i' font partie respectivement des régions r et a de chaque côté du vide dans l'évaluation du pixel.

Le système isolé sépare les deux côtés du STM (s, r) et (a, t) , donc l'interaction entre la pointe et la surface est nulle $G_{ra}^o = 0$. Nous couplons les deux côtés du STM avec la perturbation SGFM qui dépend du recouvrement électronique entre

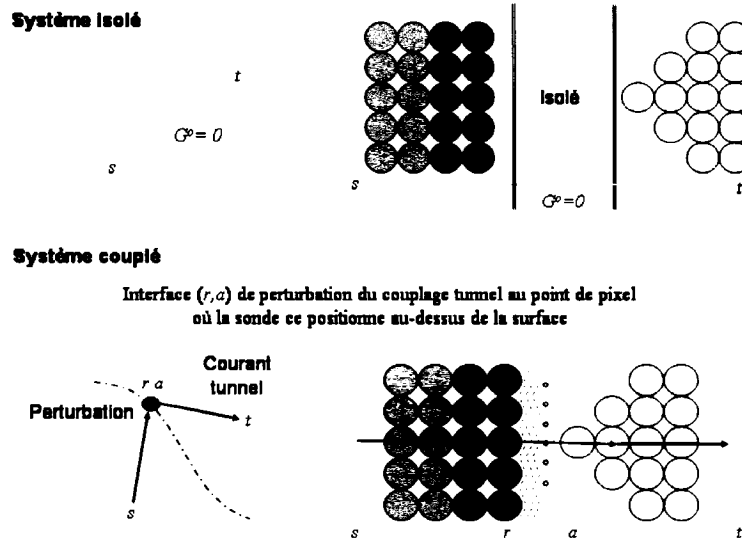


FIG. 3.9 Représentation dans l'espace de Green et transposition dans l'espace réel du système isolé et du système couplé. La perturbation du recouvrement à une position de pixel ra est représentée avec l'interface SGFM qui couple les deux régions ensemble. La fonction de Green entre les deux côtés isolés est nulle, $G_{st}^o = 0$. Le couplage dans le vide entre r et a à un pixel permet une propagation (en rouge) qui est reliée à la matrice de diffusion S à l'origine du courant tunnel.

r et a pour déterminer la propagation de l'électron par effet tunnel. La figure 3.9 résume cette dernière considération. La matrice de diffusion se réduit alors à :

$$\begin{aligned} S_{n'n}^- &= T_{n'r} G_{ra} S_{an} (G_{tt}^o)^{-1} \\ S_{nn'}^+ &= T_{na} G_{ar} S_{rn'} (G_{ss}^o)^{-1} \end{aligned} \quad (3.46)$$

Les signes $+$ et $-$ de la matrice de diffusion indiquent le sens de propagation, respectivement de la pointe vers la surface ($+$) et de la surface vers la pointe ($-$). Nous avons enfin l'expression de la matrice de diffusion S nécessaire pour écrire la matrice de transfert. Cependant, nous n'avons pas encore explicité les modes de propagation et leur vitesse de groupe.

3.8.1 Fonction de Bloch

Il faut déterminer une base irréductible pour écrire les fonctions électroniques et résoudre les matrices. Pour une énergie E , nous écrivons la fonction d'onde $|u_n\rangle$ d'un électron de la n^{ieme} couche avec une combinaison linéaire des N_{orb} orbitales atomiques $|\alpha_i\rangle$. Il s'agit des orbitales contenues dans la couche qui est en position $\mathbf{r}_n$.

$$|u_n\rangle = \sum_i^{N_{orb}} c_{i,n} |\alpha_i(\mathbf{r}_n)\rangle \quad (3.47)$$

Les contacts semi-infinis sont de nature périodique, ce qui nous amène naturellement à décrire la base des fonctions électroniques sous une forme de Bloch $\theta_\alpha^{\pm m}(E)$. Il s'agit des modes de propagation selon l'axe du transport tunnel qui forment les canaux de transmission multi-modes m . L'indice m réfère à la m^{ieme} bande d'énergie E de la matrice de couplage Γ construite avec N_{PL} couches principales. Le signe $\pm$ des canaux m détermine la direction de propagation de l'onde de Bloch, donc :

$$|\theta_\alpha^{\pm m}(E)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{PL}}} \sum_n |u_n^{\pm m}(E)\rangle \quad (3.48)$$

L'onde électronique de Bloch est caractérisée par,

$$\theta_\alpha^{\pm m}(E) = k_{\perp\alpha}^{\pm m}(E) a_n \quad (3.49)$$

où $k_{\perp\alpha}$ est le nombre d'onde dans le contact semi-infini dans la même direction que le transport et a_n est le paramètre de maille de la couche. Ces fonctions de Bloch décrivent la propagation des électrons dans les contacts pour le m^{ieme} canal

d'énergie E . La vitesse de groupe ν_α du mode m pour les contacts $\alpha = s, t$ est donnée par :

$$\nu_\alpha^m(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial \theta_\alpha^m} \quad (3.50)$$

Nous avons notamment besoin de cette vitesse de groupe pour décrire la matrice de transmission (équation 3.25). La fonction respecte la condition de Bloch : l'amplitude de l'onde entre les couches ne change pas mais la phase de l'électron varie.

$$\begin{aligned} |u_{n\pm 1}^{+m}(E)\rangle &= \exp[\pm i\theta_\alpha^{+m}(E)] |u_n^{+m}(E)\rangle \\ |u_{n\pm 1}^{-m}(E)\rangle &= \exp[\mp i\theta_\alpha^{-m}(E)] |u_n^{-m}(E)\rangle \end{aligned} \quad (3.51)$$

La fonction de Bloch de la couche $n \pm 1$ est donnée par celle de la couche n à un facteur de phase près. Les fonctions de Bloch sont orthogonales entre elles, donc l'expression des matrices de recouvrement dans cette base est diagonale. Par contre, dans l'espace réel, il faut ajouter un terme de phase au recouvrement [14].

Les fonctions de Bloch sont des vecteurs propres de la matrice de transfert $\mathcal{T}$ du contact. La matrice de transfert du contact est décrite entre deux couches successives, $n \pm 1$ et n , du contact semi-infini $\alpha = s$ ou t ,

$$\mathcal{T}_{\alpha\pm 1,\alpha} \equiv \mathcal{T}_{n\pm 1,n} \quad (3.52)$$

L'équation à valeurs propres des fonctions de Bloch sont les solutions des milieux semi-infinis, tels que :

$$\mathcal{T}_{\alpha\pm 1,\alpha} |u_n^{\pm m}\rangle = \exp [i\theta_{\alpha}^{\pm m}(E)] |u_n^{\pm m}\rangle \quad (3.53)$$

Notons que le signe du mode $\pm m$ de la fonction de Bloch est en accord avec la direction de propagation entre les couches de la matrice de transfert de $n \pm 1$ à n . Le terme de phase de Bloch est $\exp [i\theta_{\alpha}^{\pm m}(E)]$. Si les termes θ sont réels, il s'agit alors d'un canal propagateur. Sinon, une partie complexe indique une onde évanescence, directement en lien avec un amortissement inélastique suite à des événements de diffusion dans le contact [6].

Nous pouvons écrire l'équation à valeurs propres sous une forme matricielle $U_{\alpha}^{\pm}$ des vecteurs propres de Bloch $|u_n^{\pm m}\rangle$ pour tous les canaux de propagation $m = 1, 2, \dots, N_{orb}$ du contact $\alpha = s, t$.

$$\mathcal{T}_{\alpha\pm 1,\alpha} U_n^{\pm} = U_n^{\pm} \Theta_{\alpha}^{\pm} \quad (3.54)$$

où Θ est la matrice diagonale à valeurs propres avec les termes $\exp [\pm i\theta_{\alpha}^{\pm m}(E)]$.

Il manque seulement les matrices de transfert $\mathcal{T}_{\alpha\pm 1,\alpha}$ pour décrire les modes de propagation (base des fonctions de Bloch) provenant des contacts semi-infinis s et t . Ces dernières matrices sont résolues itérativement à travers des passages successifs de plusieurs plans principaux du contact semi-infini (voir annexe). La position du niveau de Fermi est très sensible à l'empilement des couches du système STM. Une fois la convergence atteinte, nous avons alors la matrice de transfert qui émerge du contact. Malheureusement, plusieurs coûteuses inversions de matrices sont nécessaires dans cette avenue et qui ont pour effet d'augmenter considérablement le temps d'évaluation du courant tunnel.

3.8.2 Matrice de transmission pour la base des canaux

Nous pouvons maintenant écrire la matrice de diffusion de l'équation 3.46 en explicitant la contribution des contacts,

$$\begin{aligned} S_{n'n}^- &= [\mathcal{T}_{s-1s}]^{n'} \mathcal{T}_{sr} G_{ra} \mathcal{S}_{at} (G_{tt}^o)^{-1} [\mathcal{T}_{t-1t}]^n \\ S_{nn'}^+ &= [\mathcal{T}_{t+1t}]^n \mathcal{T}_{ta} G_{ar} \mathcal{S}_{rs} (G_{ss}^o)^{-1} [\mathcal{T}_{s+1s}]^{n'} \end{aligned} \quad (3.55)$$

En considérant la solution des matrices de transfert $\mathcal{T}_{\alpha\pm 1, \alpha}$ des contacts $\alpha = s, t$ connues, nous pouvons réécrire la matrice de diffusion $\overline{S}$ selon les modes propres des contacts. Tout d'abord, nous considérons que

$$\begin{aligned} S^- &= [U_s^-] [\Theta_s^-]^{n'} \overline{S}^- [\Theta_t^-]^n [U_t^-]^{-1} \\ S^+ &= [U_t^+] [\Theta_t^+]^n \overline{S}^+ [\Theta_s^+]^{n'} [U_s^+]^{-1} \end{aligned} \quad (3.56)$$

qui signifie que les électrons émergent des contacts avec un facteur de phase Θ et ne change en rien l'amplitude. Ceci nous donne une matrice de diffusion dans une base de canaux de Bloch,

$$\begin{aligned} \overline{S}^- &= [U_s^-]^{-1} \mathcal{T}_{sr} G_{ra} \mathcal{S}_{at} [G_{tt}^o]^{-1} U_t^- \\ \overline{S}^+ &= [U_t^+]^{-1} \mathcal{T}_{ta} G_{ar} \mathcal{S}_{rs} [G_{ss}^o]^{-1} U_s^+ \end{aligned} \quad (3.57)$$

Pour une question de simplicité, nous n'avons pas inclus les points $\mathbf{k}_\alpha$ dans ces équations, mais chacune des matrices impliquant une région $\alpha = s, r, a, t$ doit inclure le point $\mathbf{k}_\alpha = k_s, k_r, 0_a, k_t$ de sa propre zone de Brillouin³. La sonde de la pointe est un point où une orbitale localisée couple avec la surface. Le vecteur

³Une expression complète de l'équation 3.57 est présentée à l'annexe I.3.

d'onde dans l'espace $\mathbf{k}$ de l'apex est donc nul, c'est à dire $\vec{0}_a$.

Finalement, nous avons l'expression complète pour résoudre la matrice de transmission : la matrice de diffusion $\bar{S}$ écrite dans la base de Bloch des contacts. Cette dernière décrit la propagation électronique à travers le système STM en considération de la perturbation causée par le recouvrement dans le vide des états électroniques au point de mesure d'un pixel. Nous avons finalement une expression simple pour résoudre la matrice de transmission,

$$T(E) = |\bar{S}(E)|^2 \quad (3.58)$$

En comparaison de l'équation 3.25, on peut remarquer que cette expression n'est plus pondérée par les vitesses de groupe des modes, car celles-ci sont implicitement incluses dans les matrices de transfert des contacts. Une propriété découle de cette dernière équation pour une énergie E donnée. La matrice de diffusion a deux formes distinctes selon la direction du courant, soit $S_{s \rightarrow t}^-$ ou $S_{t \rightarrow s}^+$. L'équation n'est donc pas nécessairement symétrique avec la tension car les états impliqués ne sont pas obligatoirement les mêmes.

La physique de ce modèle est très intuitive lorsqu'on parcourt les indices. Par exemple, pour une tension positive, considérons un électron d'énergie E injecté au contact s et décrit par un vecteur propre de Bloch de la matrice U_s . L'électron voyage alors jusqu'à la bordure du vide de la surface avec la matrice de transfert $\mathcal{T}_{sr}$. À cet endroit, l'évaluation du pixel est effectuée avec la technique SGFM et la perturbation G_{ra} à une position précise (pixel) de la sonde a au-dessus de la surface r . L'électron tunnel parcourt ensuite son trajet jusqu'à la région t où il sera drainé par le contact avec la matrice de transfert de direction inverse $\mathcal{S}_{at}$. Bref, nous pouvons résumer simplement cette propagation avec : $s \rightarrow r \rightarrow a \rightarrow t$

pour la direction de propagation – de la matrice de diffusion $\overline{S^-}$. Avec le même raisonnement, une tension négative implique un propagation + de la matrice de diffusion $\overline{S^+}$, en parcourant les régions $t \rightarrow a \rightarrow r \rightarrow s$.

La somme des valeurs diagonales de la matrice nous donne la probabilité totale qu'un électron d'énergie E traverse la système STM d'un contact à l'autre. Autrement dit, on obtient la fonction de probabilité de transmission $\overline{T(E)}$ en calculant la trace de la matrice. Nous effectuons alors la somme des contributions de tous les modes de propagation m émanant des contacts pour chacun des modes transverses $\mathbf{k}$ inclus dans la zone de Brillouin,

$$\overline{T(E)} = \text{Tr} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{m, m'} \left| \overline{S(E, \mathbf{k}, \mathbf{k}')} \right|^2 \quad (3.59)$$

Nous retrouvons alors la correspondance avec la fonction de transmission, en utilisant $|\overline{S}|^2 = \overline{S} \cdot \overline{S}^*$ et $G_{ra} = G_{ar}^*$,

$$\overline{T(E)} \Leftrightarrow \text{Tr} \left| \overline{S(E)} \right|^2 \Leftrightarrow \text{Tr} [\Gamma_{\text{surf}} G_{ra} \Gamma_{\text{tip}} G_{ar}] \quad (3.60)$$

où les équivalents des matrices de contact Γ_{surf} , Γ_{tip} sont les matrices de transfert provenant des contacts, respectivement $\mathcal{T}_{rs}$ et $\mathcal{S}_{rs} [G_{ss}^o]^{-1}$ pour la surface, et $\mathcal{T}_{ta}$ et $\mathcal{S}_{at} [G_t^o]^{-1}$ pour la pointe (voir l'équation 3.57 sous sa forme complète en annexe I.3). Ces matrices de transfert sont la propagation de l'électron dans le contact jusqu'à la surface. La signification physique de ces matrices de contact est la probabilité d'injection de l'électron du contact jusqu'à la surface en bordure du vide, et non plus seulement à partir du contact semi-infini.

Nous remarquons aussi que la dépendance en énergie de la formule de transmission

n'a pas été incluse dans l'expression de la fonction de transmission, contrairement à l'expression fondée sur la matrice de diffusion qui donne la probabilité de propagation d'un électron à une énergie E . En effet, les matrices de contact Γ contiennent toutes les énergies, il faut donc appliquer la chute de potentiel entre les deux côtés du STM pour décaler les niveaux et évaluer la probabilité de transmission d'une énergie E .

3.9 Intégration en énergie

Lors de la mesure STM, la tension appliquée entre la pointe et la surface désaligne le niveau de Fermi et crée une plage énergétique où les électrons peuvent traverser par effet tunnel d'un état occupé vers un état inoccupé de l'autre côté du vide via différents canaux de propagation. Nous avons vu comment traiter ce phénomène avec la matrice de transmission. Il faut donc intégrer toute la plage d'énergie pour obtenir la contribution de tous les canaux. Évidemment, nous devons discrétiser l'intégrale de la propagation des porteurs en énergie et, pour chacune des énergies, nous aurons à évaluer une nouvelle matrice de transmission et de nouvelles fonctions de Green (voir figure 3.3).

À partir de notre modèle et de l'équation de transmission qui le décrit, nous pouvons identifier les énergies à différentes régions : entre la surface et la pointe, la surface semi-infinie et la pointe semi-infinie. En d'autres termes,

$$\begin{aligned}
 E_{ar} &= \frac{1}{2} [E_{F-s} + E_{F-t}] = \frac{1}{2} [\mu_s + \mu_t] \\
 E_{rs} &= E_{F-s} + E = \mu_s + E \\
 E_{at} &= E_{F-t} + eV + E = \mu_t + eV + E
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

où l'énergie E est située sur un niveau discret dans l'intervalle $[0, -eV]$ selon la

résolution en énergie E_{inc} de l'intégrale. Les niveaux de Fermi de la surface s et de la pointe t , respectivement E_{F-s} et E_{F-t} , sont aussi une définition des potentiels chimiques μ_s, μ_t des contacts semi-infinis.

La différence de potentiel entre la pointe et la surface est toujours à mi-chemin des potentiels chimiques respectifs de la pointe et de la surface, car la chute de tension est considérée comme localisée autour de la région du vide. En insérant ces considérations dans la fonction de transmission, nous retrouvons,

$$\overline{T(E)} = \text{Tr} [\Gamma_{\text{surf}} (\mu_s + E) G_{ra} (E_{ar}) \Gamma_{\text{tip}} (\mu_t + eV + E) G_{ar} (E_{ar})]$$

Le courant tunnel qui résulte de l'intégrale de la fonction de transmission dépend directement de l'alignement des matrices Γ en énergie car ces matrices spécifient la capacité des contacts à injecter les électrons dans l'interface tunnel r/a . Les modes de propagation en émergence des contacts, de part et d'autre du STM, sont donc déplacés en énergie selon la tension appliquée, ce qui implique des spectres d'états différents.

3.10 Approximation de l'équation de Dyson au premier ordre

L'équation de Dyson⁴ exprime une fonction de Green perturbée G à partir de la perturbation F et de la fonction de Green initiale isolée G^o . Nous appliquons cette équation pour traiter la perturbation due au recouvrement électronique entre la pointe et la surface pour décrire le couplage à l'origine de l'effet tunnel. L'expansion de l'équation de Dyson au premier ordre nous donne,

⁴voir la démonstration à l'annexe I.1

$$\begin{aligned}
G &= G^o + G^o F G \\
&= G^o + G^o F G^o + G^o F G^o F G^o + G^o F G^o F G^o F G^o + \dots \\
&\approx G^o + G^o F G^o
\end{aligned} \tag{3.62}$$

où le terme de premier ordre est $G' = G^o F G^o$. À la section 3.8, nous avons expliqué que le transport entre la pointe et la surface de la fonction de Green isolée est nul, seul le terme de premier ordre sera important pour décrire le couplage. Nous retrouvons alors :

$$\begin{aligned}
G'_{ra} &= G^o_{rr} F_{ra} G^o_{aa} \\
G'_{ar} &= G^o_{aa} F_{ar} G^o_{rr}
\end{aligned} \tag{3.63}$$

Dans ces équations, on comprend qu'il s'agit d'interaction directe F de courte portée des systèmes isolés et non-perturbés G^o qui considère un événement tunnel à la fois. La fonction de Green étant un propagateur, nous illustrons à la figure 3.10 la différence entre l'approximation du premier ordre et la fonction de Green complète développée selon Dyson.

À partir de la fonction de transmission complète,

$$\overline{T} = \text{Tr} [\Gamma_{\text{sutf}} G_{ra} \Gamma_{\text{tip}} G_{ar}] \tag{3.64}$$

nous appliquons cette approximation aux matrices de perturbation de Green,

$$\begin{aligned}
G_{ra} &\Rightarrow G^o_{rr} F_{ra} G^o_{aa} \\
G_{ra} &\Rightarrow G^o_{aa} F^*_{ra} G^o_{rr}
\end{aligned} \tag{3.65}$$

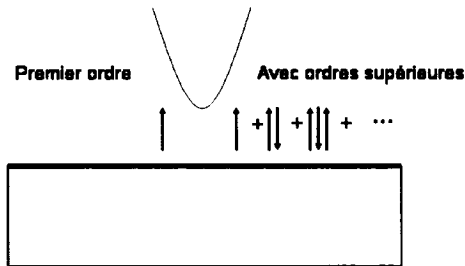


FIG. 3.10 *Fonction de Green au premier ordre. Les électrons n'ont qu'un seul événement tunnel à la fois avec cette approximation.*

Les termes non-perturbés de la surface G_{rr}^o et de la pointe G_{aa}^o sont insérés dans leur matrice de contact isolée respective Γ_{surf}^o et Γ_{tip}^o . Il en résulte une forme finale que nous considérons pour résoudre le courant tunnel, soit :

$$\overline{T} \approx \text{Tr} [\Gamma_{\text{surf}}^o F_{ra} \Gamma_{\text{tip}}^o F_{ra}^*] \quad (3.66)$$

Dans ce résultat, nous avons une expression avec des contacts Γ^o complètement isolés et indépendants. Désormais, le couplage perturbatif pour la mesure du pixel se résume à $F = EO - H$. Les courants tunnel à chacun des pixels dépendent donc du recouvrement électronique O des orbitales dans la zone de vide entre la pointe et la surface. Comme les fonctions d'onde sont explicitées avec une base d'orbitales atomiques, nous pouvons alors décomposer l'origine du courant en fonction des différentes orbitales qui y contribuent.

L'équation 3.66 implique aussi qu'une fois les matrices de contact isolées Γ^o résolues pour les deux côtés, aucune inversion de matrice n'est nécessaire pour évaluer la matrice de transmission, seulement une multiplication de matrices. Nous pouvons donc changer l'ordre des multiplications grâce à la propriété de conservation de la trace. De plus, les matrices Γ^o sont indépendantes et réutilisables pour chacun des pixels. Donc, nous pouvons évaluer celles-ci séparément dans un calcul de référence. Ce qui est très avantageux car elles réclament un traitement numérique plus coûteux dû aux nombreuses inversions, qui elles sont incontournables.

3.11 Formalisme quantique pour les électrons

Pour évaluer les fonctions de Green, il nous faut définir une représentation quantique des électrons afin de trouver H et O . Nous utilisons une méthode de type liaison forte (*tight-binding* - TB) pour notre matrice hamiltonienne selon l'essence de la théorie de Hückel étendue (*Extended Hückel Theory* - EHT). D'autres méthodes plus sophistiquées, comme les calculs *ab-initio* ou la DFT, permettent d'atteindre une meilleure précision dans la description de la structure électronique et ses propriétés, mais ces dernières demandent beaucoup plus de ressources et de temps de calcul.

La méthode EHT est une forme semi-empirique qui évalue le couplage électronique entre les orbitales des atomes. L'hamiltonien EHT est une somme de termes mono-électroniques. La version étendue de la théorie d'Hückel tient compte explicitement du recouvrement des fonctions d'onde électroniques et, par conséquent, des termes non-diagonaux. Les intégrales de recouvrement des orbitales sont définies par :

$$O_{rs} = \langle \psi_r | \psi_s \rangle = \int \psi_r^*(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.67)$$

où ψ est une fonction d'onde décrite avec une combinaison linéaire des orbitales atomiques LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, voir équation 3.47). Nous utilisons une base atomique réduite constituée seulement des orbitales de valence pour évaluer les orbitales moléculaires [86, 87]. Chacune des orbitales atomiques est représentée par une fonction d'onde Slater de type *double* $-\zeta$.

L'hamiltonien EHT effectif H^{eff} est défini en paramétrisant les valeurs propres de chaque orbitale. Ces éléments diagonaux de la matrice peuvent être directement reproduits à partir du potentiel d'ionisation des électrons. Cette approximation semble raisonnable, dans la mesure où les termes diagonaux représentent la charge centrée sur un seul atome. Par exemple, l'élément de matrice pour l'orbitale 1s pour l'hydrogène peut être défini : $\langle H_{1s} | H^{eff} | H_{1s} \rangle = -13.6 \text{ eV}$. Pour ce qui est des éléments de matrice non-diagonaux, on définit l'équation empirique (version de Helmolz-Wolfsberg) :

$$H_{rs}^{eff} = K_{rs}^{EHT} \frac{H_{rr}^{eff} + H_{ss}^{eff}}{2} O_{rs} \quad (3.68)$$

où K_{rs} est une constante adimensionnelle.

La théorie EHT simplifie l'évaluation de l'hamiltonien et présente un avantage significatif au niveau des ressources computationnelles nécessaires. Ceci permet l'étude de systèmes de grandes tailles (plus de 1000 atomes). Cette méthode permet une interprétation qualitative raisonnable des liens moléculaires, des interactions chimiques et des géométries de réaction. Par contre, elle ne positionne pas correctement en énergie les états, ce qui altère quantitativement le résultat du courant tunnel. Toutefois, nous pouvons élucider les énergies propres de chaque orbitales avec d'autres méthodes, comme des calculs DFT. Cela nous permet d'obtenir des éléments de matrice mieux adaptés à l'hamiltonien réel du système.

Les paramètres standards EHT ne sont pas vraiment adaptés à l'étude de solide périodique. Il est donc nécessaire de reparamétriser les termes pour les solides et ainsi reproduire les caractéristiques des structures de bandes, comme à partir de calculs DFT [85, 81]. Cela permet, en outre, une meilleure transférabilité des paramètres aux différents environnements chimiques, une adaptation aux métaux et une considération plus exacte de la définition structurale des matériaux⁵. Notons que le formalisme généralisé permet également de paramétriser la constante adimensionnelle de Hückel K_{rs}^{EHT} pour chaque paire d'orbitale. D'autres types de paramétrisation sont aussi possibles, telle que la méthode Slater-Koster [86] ou la *multi* - ζ Slater [97].

3.12 Récapitulation

Dans ce chapitre, nous avons vu comment résoudre le courant tunnel, nous présentons maintenant une récapitulation des étapes nécessaires que nous illustrons à la figure 3.11. Plusieurs concepts sont présents afin d'obtenir la fonction de transmission et ainsi résoudre l'équation de Landauer-Buttiker. Cette dernière intègre en énergie les fonctions de transmission qui couplent des états spécifiques de la surface avec la pointe pour une différence de potentiel appliquée.

Chacune des fonctions de transmission est obtenue en connectant les fonctions de Green de différents domaines du modèle STM. Les contacts sont créés avec des milieux semi-infinis qui modélisent l'effet des électrodes. Nous avons vu comment définir les contacts et comment résoudre concrètement les canaux de propagation de ces contacts qui injectent les électrons vers la jonction tunnel. Toutes les fonctions de Green sont décrites à l'aide de la théorie Hückel étendue (EHT).

⁵voir l'annexe III pour nos résultats pour le benzène chimisorbé sur du cuivre

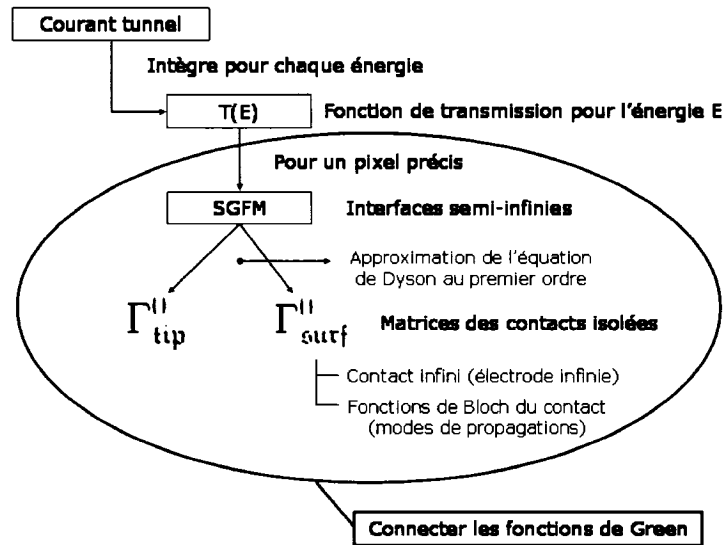


FIG. 3.11 Schéma expliquant comment résoudre le courant tunnel pour notre modèle STM.

L'approximation au premier ordre de l'équation de Dyson nous permet de réduire la fonction de transmission à une équation plus simple. Dans ce cas, les deux contacts Γ_{surf}^0 et Γ_{tip}^0 sont isolées. La perturbation tunnel à un pixel qui est décrite par les SGFM ne nécessite plus d'inversion de matrice. Nous obtenons alors une formule plus simple et rapide pour décrire la probabilité de transmission à un pixel décrit par l'interaction (r, a) .

Dans le chapitre suivant, nous allons voir l'algorithmie complexe qu'implique le calcul des courant tunnel d'une image STM. Elle utilise en outre de la récursivité qui apparaît naturellement afin de résoudre les fonctions de Green de la matrice de transmission. Nous présenterons aussi les orientations possibles du parallélisme envisagé pour améliorer les temps de calcul d'images STM qui utilisent ce modèle.

CHAPITRE 4

MÉTHODOLOGIE POUR LE STM PARALLÈLE

Avec la venue d'ordinateurs de plus en plus puissants, nous sommes en mesure de résoudre des problèmes hautement complexes comme les courants tunnel des images STM. Cependant, le calcul scientifique ne compte pas seulement sur la puissance des machines pour résoudre les problèmes dans un temps décent. L'efficacité des algorithmes et le parallélisme sont des méthodes qui y contribuent également.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les algorithmes et concepts nécessaires pour évaluer un courant tunnel de l'image STM. Ensuite, nous introduirons la gestion algorithmique du programme originel *green*, développé par Jorge Iribas Cerdà [6][14], en vue de résoudre plusieurs matrices de transmission pour les différents pixels de l'image. Subséquemment, nous examinerons les possibilités de partitionnement pour le parallélisme et nous détaillerons notre recherche de solution. Nous aborderons les interdépendances entre les variables et concepts utiles au calcul des courants tunnel. Nous présenterons ensuite une amélioration pour l'initialisation des calculs selon la solution retenue. Enfin, nous expliquerons les méthodes d'accélération du calcul des images STM en s'attardant sur le parallélisme et les optimisations en vue de calcul temps-réel. Finalement, nous allons présenter les détails de notre programme parallèle *STM-GREEN* pour démontrer comment le parallélisme est implanté. Nous présenterons les performances qu'apportent ce parallélisme STM au prochain chapitre.

4.1 Résolution du courant tunnel

Dans cette section, nous allons présenter les particularités des algorithmes afin de construire un STM virtuel et résoudre la matrice de transmission. Nous constaterons la nature récursive des fonctions de Green dans notre système STM. La fonction de transmission au premier ordre s'écrit selon la trace de :

$$\overline{T(E)} \approx \text{Tr} [\Gamma_{\text{surf}}^0 F_{ra} \Gamma_{\text{tip}}^0 F_{ar}] \quad (4.1)$$

Nous appliquerons par la suite les intégrations en énergie E pour résoudre le courant selon l'équation de Landauer-Buttiker,

$$I = \frac{e}{\pi\hbar} \sum_E \overline{T(E)} \quad (4.2)$$

Nous allons montrer comment la construction du système STM avec des blocs en supercellule affecte le calcul des courants tunnel et les optimisations possibles dans la résolution numérique des matrices en cause.

4.1.1 Nature récursive des fonctions de Green

Nous construisons le système STM virtuel à l'aide de blocs (BL). Chaque bloc est une unité de construction du modèle STM qui spécifie comment résoudre sa fonction de Green et comment la connecter dans le système STM pour créer la matrice de transmission. Un bloc peut être constitué d'un agencement de sous-blocs (*stacking*). On peut ainsi propager le transport électronique à travers l'ensemble des régions à partir desquelles est construit le STM virtuel. Nous assemblons ainsi les

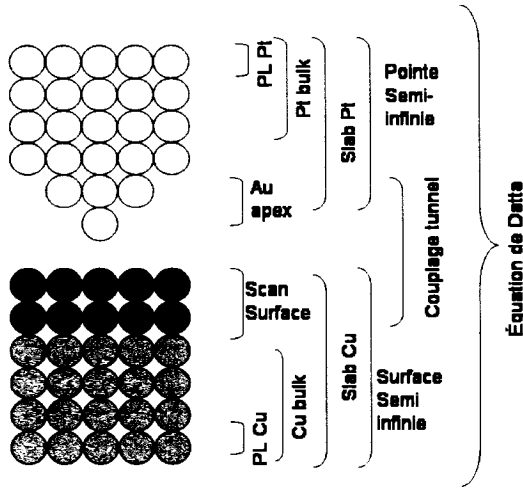


FIG. 4.1 Nature récursive des fonctions de Green. Dans l'exemple présenté, le système est composé de 11 blocs, où chaque bloc est une accolade. Les quatre types de blocs (PL, BULK, SURFACE, SLAB) ainsi que le bloc principal où la fonction de transmission est évaluée (Équation de Datta) pour donner le courant tunnel à un pixel (Couplage tunnel).

blocs jusqu'au dernier bloc STM principal qui contient les deux côtés de l'interface tunnel. Une fonction de transmission est alors déterminée pour le recouvrement électronique des orbitales de la pointe et de la surface pour un point donné (pixel) au-dessus de la surface.

L'assemblage des blocs du STM virtuel doit nous permettre de relier le transport électronique des contacts semi-infinis à la jonction tunnel définie par un pixel. La connectivité de ces blocs doit être réalisée par une décomposition successive du STM principal duquel nous obtenons une récursivité. Par exemple, la figure 4.1 montre un système composé de 11 blocs pour décortiquer la fonction de transmission (chaque bloc est une accolade dans la figure).

En général, quatre types de blocs sont possibles :

1. Couche principale (PL)
2. Volume (BULK)
3. Interface (SLAB)
4. Surface (SURFACE)

Le bloc de base (PL) définit les atomes présents dans une couche principale. Cette unité élémentaire de quelques plans atomiques contient : les atomes dans la couche, l'échantillonnage $\mathbf{k}$ dans la zone de Brillouin associée à son réseau (ou sa supercellule) et une méthode de résolution des fonctions de Green (spectrale ou inverse comme expliquée à la section 3.7.3). Les atomes et leurs orbitales qui composent ce bloc créent les matrices de recouvrement (O) et les Hamiltoniens (H) nécessaires à la nature intrinsèque des fonctions de Green. Les autres domaines du STM virtuel, tels que le volume infini (BULK), les interfaces de connection (SLAB) et les surfaces en bordure de l'interface tunnel (SURFACE) ont leurs fonctions de Green construites en connectant cette unité de base.

Pour les milieux infinis (BULK), les fonctions de Green de volume sont résolues de façon itérative en connectant plusieurs couches principales (PL) successives jusqu'à ce que la convergence de la matrice de transfert soit atteinte (voir annexe I.2). Nous déterminons ainsi la capacité de drain des réservoirs décrits par les matrices de $\Gamma_{s,t}$ de l'équation 3.32. Nous avons ensuite besoin des matrices de contact sous une forme qui considère la propagation jusqu'à la jonction du vide où les pixels sont évalués. Pour ce faire, nous utilisons le bloc d'interface (SLAB) qui connecte deux sous-blocs ensemble et propage les fonctions de Green des milieux semi-infinis vers l'interface tunnel. Les blocs SURFACE permettent de résoudre les fonctions de Green avec la méthode SGFM, où celle-ci sert directement à l'évaluation des pixels. Ces blocs consistent à l'assemblage principal du STM virtuel, la surface `surf` et la pointe `tip`, créées respectivement par l'assemblage des régions `sr` et `at` et distancées par une

barrière tunnel. Par exemple, pour le côté de la surface, la matrice de couplage Γ_s est désormais définie en considération du nouveau domaine ra de la jonction tunnel. Elle n'est donc plus l'expression du contact semi-infini de s , mais plutôt le contact semi-infini s couplé avec le domaine de s jusqu'à r , soit Γ_{surf} . Un exemple concret est l'assemblage d'une surface reconstruite (PL) empilée sur un volume semi-infini (BULK). Le même raisonnement prévaut pour Γ_{tip} qui est le contact semi-infini t connecté au domaine de t jusqu'à a . L'équation de Dyson au premier ordre considère chacun des côtés isolés. Nous pouvons ainsi déterminer les matrices générales des contacts $\Gamma_{\text{surf}}^0, \Gamma_{\text{tip}}^0$. La matrice de transmission requiert ces matrices auxquelles nous appliquons la perturbation tunnel causée par le recouvrement dans le vide entre les états.

Les fonctions de Green décrivent la propagation du transport électronique à travers toutes les couches et les interfaces présentes dans l'assemblage de blocs empilés dans l'axe du transport. Toutefois, en combinant deux blocs différents, nous créons une interface qui nécessite un traitement particulier, par exemple entre le milieu volumique et le bloc de surface reconstruite, à la jonction de la surface reconstruite et le vide, ou encore entre la pointe et la surface. À chaque type d'interfaces entre les blocs, il faut résoudre une connectivité des fonctions de Green spécifiques [14]. Les différents cas sont :

1. Pour une couche principale, on doit résoudre la fonction de Green directement avec une inversion ou avec une décomposition spectrale.
2. Pour le couplage d'une interface simple, où l'équation caractéristique $F = EO - H$ décrit l'interaction entre les deux blocs.
3. Pour la propagation d'une interface¹,
 - (a) propagation à partir d'une interface (avec fonction de transfert $\mathcal{T}$)

¹L'expansion au premier ordre rend les deux cas semblables [14].

- (b) propagation vers une interface (utilisant la forme inverse $\mathcal{S}$)
- 4. Propagation d'une interface vers un sous-bloc
- 5. Propagation d'un sous-bloc à un autre sous-bloc

Les paramètres généraux du calcul des fonctions de Green sont : le rayon de coupure du recouvrement des orbitales, la partie complexe de l'énergie à considérer dans les fonctions de Green et le pas d'intégration de l'espace $\mathbf{k}$. Tous ces paramètres peuvent être redéfinis au besoin dans n'importe quel bloc. Par exemple, on raffine le pas d'intégrale de l'espace réciproque dans le bloc de surface si on veut des états de surface mieux résolus, ou encore, on augmente le rayon de coupure de l'interaction électronique dans le bloc principal pour une interaction pointe/surface plus étendue.

4.1.2 Échantillonnage dans l'espace $\mathbf{k}$

Pour évaluer la probabilité de transmission d'un électron à une énergie E , la matrice de transmission doit être intégrée dans l'espace $\mathbf{k}$, car nous modélisons les états électroniques avec des conditions périodiques latérales pour créer une surface infinie. Lors de la jonction des fonctions de Green entre les différents blocs, nous devons intégrer les zones de Brillouin bidimensionnelles de manière à considérer le couplage des différents modes transverses (parallèles à la surface).

Chaque bloc possède sa propre grille d'échantillonnage $\mathbf{k}$ définie selon son réseau réciproque (voir figure 4.2) que nous pouvons déclarer de deux façons : définir des vecteurs de maille primitive, ou créer une supercellule d'un réseau préalablement défini.

Supercellule commensurée

Pour avoir une cohérence dans l'intégration en $\mathbf{k}$ points entre les zones de Brillouin des différents blocs, nous devons nous assurer qu'il y ait correspondance entre les réseaux. Autrement dit, les supercellules doivent être des multiples entiers l'une de l'autre, ou commensurées. Par exemple, pour la jonction du volume à la surface reconstruite, il faut intégrer les matrices en considération du vecteur réciproque de surface $\mathbf{G}_{rs}$ qui relie la supercellule de la surface $\mathbf{k}_r$ et le réseau initial du volume $\mathbf{k}_s$:

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}$$

Nous procédons de la même manière pour le côté de la pointe ou pour tout assemblage de blocs utilisant des supercellules. Un exemple d'une surface hexagonale ayant une reconstruction de surface rectangulaire $c(4 \times 2)$ et d'une pointe *at* dotée d'un réseau carré est présenté à la figure 4.2.

De manière concrète, supposons que nous désirons modéliser un nanotube de carbone sur une surface de cuivre. Les conditions périodiques de la surface de cuivre et du nanotube ne correspondent pas nécessairement. Il existe alors deux étapes que nous pouvons combiner afin de créer deux réseaux commensurés. La première est de trouver un multiple commun entier entre les deux réseaux, comme par exemple la périodicité de l'axe d'un nanotube $(8,0)$ à un ratio $\frac{6}{10}$ avec la cellule élémentaire de surface du cuivre (100) . Par contre, de telles supercellules parentes peuvent devenir énormes. La deuxième étape est d'étirer et de compresser les réseaux pour obtenir un multiple commun plus raisonnable, comme pour le cas du nanotube $(5,5)$. Dans ce cas, nous étirons le nanotube et compressons la surface de 2% afin d'obtenir un multiple unitaire entre les cellules.

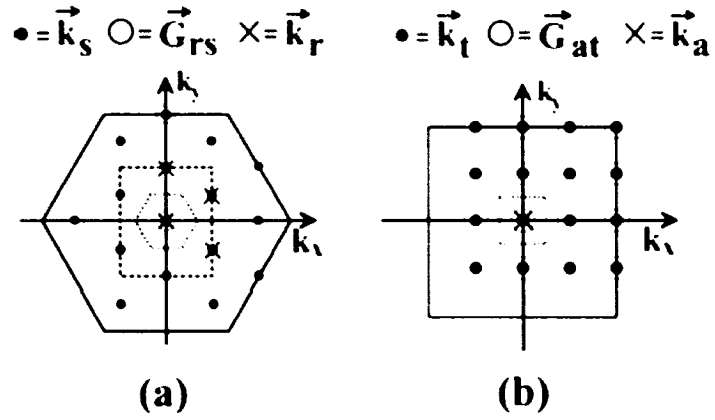


FIG. 4.2 Échantillonnage dans l'espace $\mathbf{k}$ (a) d'une surface hexagonale ayant une reconstruction de surface rectangulaire $c(4 \times 2)$ (b) d'une pointe *at* dotée d'un réseau carré et de la sonde à son extrémité. L'échantillonnage des $\mathbf{k}$ -points (rond plein), des points des vecteurs réciproques (rond vide) et des points de la surface (croix) est affiché à l'intérieur des zones de Brillouin. Les limites de la première zone de Brillouin du volume, de la surface et de la supercellule sont illustrées respectivement avec des lignes pleines, tiretées et pointillées pour chaque côté [6].

Supracellule principale

Les modes de propagation dans les contacts sont très importants pour décrire les électrons injectés dans le vide par effet tunnel. Nous représentons la nature volumique des contacts avec des fonctions de Bloch dans la direction du courant et avec des modes transverses dans les zones de Brillouin perpendiculaires à ce courant. Ces deux composantes nous permettent de décrire la structure de bande du contact. Toutefois, les contacts s et t ont une configuration cristalline propre, ce qui implique évidemment différents échantillonnages en $\mathbf{k}$ -point. Ce manque de symétrie entre la pointe et la surface rend l'intégration difficile. Nous utilisons alors une supracellule qui est commensurée avec les deux côtés semi-infinis de la pointe et de la surface. Le code *green* permet donc d'outrepasser le problème de jonction symétrique imposé par le modèle *ESQC*.

Une particularité existe à l'interface tunnel pour la sonde STM, elle est une singularité de dimensionnalité nulle. Donc, il n'y a qu'un seul point d'échantillonnage pour la pointe : le point Gamma de vecteur $\mathbf{k} = \vec{0}$. La sonde peut donc coupler avec tout les $\mathbf{k}_r$, ce qui implique qu'elle permet le couplage entre les états $\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r$ de la surface. Par conséquent, la fonction de Green $G_{rr}(\mathbf{k}_r, \mathbf{k}'_r)$ est non-nulle contrairement au cas du système isolé. Toutefois, cela implique qu'un électron change d'état $\mathbf{k}_r$ en traversant par effet tunnel plusieurs fois entre la pointe et la surface. Avec l'approximation de l'équation de Dyson au premier ordre, nous ne considérons que le couplage direct de $G_{ra}(\mathbf{k}_r, \mathbf{0}_a)$ et le couplage d'ordre supérieur des modes de surface à travers la pointe lors du transport tunnel est négligé.

Exploitation de la symétrie

Les réseaux cristallins possèdent une périodicité et une symétrie précise. Les dimensions des matrices en $\mathbf{k}$ peuvent devenir considérables avec le raffinement de l'échantillonnage. Pour minimiser l'utilisation de mémoire pour de telles matrices, nous pouvons exploiter les symétries présentes et ainsi réduire la redondance à l'intérieur des matrices. Nous utilisons principalement la symétrie dans les calculs des volumes. En imagerie STM, notre but est d'étudier le plus grand système possible avec de très grande supercellule de surface et aucune symétrie de translation. Nous sommes alors en présence de surface sans symétrie qui demande beaucoup de ressources pour être traitée.

4.1.3 Canaux d'énergie

Dans les sections précédentes, nous avons dérivé l'évaluation de la fonction de transmission pour une énergie E , suivant une décomposition récursive des fonctions de Green du système STM. Il s'agit maintenant d'intégrer l'équation de Landauer-Buttiker pour sommer la contribution sur la plage d'énergie voulue.

La tension appliquée entre la pointe et la surface désaligne les niveaux de Fermi. On obtient le courant en intégrant sur tous les canaux d'énergie présents entre les deux contacts du STM définis par la différence des potentiels chimiques. Cette intégrale est discrète sur cette plage d'énergie et, pour chacune des énergies E , nous avons une nouvelle matrice de transmission dont il faut ajouter la contribution. Le calcul de toutes les fonctions de Green associées aux matrices de transmission requiert beaucoup de ressources. Il est alors évident que le temps réel à l'évaluation des images STM consiste principalement à calculer des fonctions de Green en énergie, surtout pour résoudre les matrices des contacts.

Dans l'approximation du premier ordre de l'équation de Dyson, les matrices des contacts sont découplées, elles peuvent donc être résolues de façon indépendante. Nous identifions alors une source de parallélisation possible, complémentaire au parallélisme des pixels, qui permet d'évaluer en parallèle les fonctions de Green en énergie des contacts non-perturbés. Cette alternative, que nous appelons le «calcul de référence», entrepose sur disque les matrices de Green des blocs associés aux calculs de matrices de contact ($\Gamma_{\text{surf},\text{tip}}^0$) pour une fenêtre d'énergie donnée pertinente à l'expérimentation STM.

4.2 Algorithmie pour les calculs d'images STM

Les calculs STM requièrent l'utilisation de nombreuses matrices de Green de taille considérable pour évaluer la matrice de transmission et obtenir les courants tunnel associés aux pixels de l'image. Chacune des matrices de transmission est composée de matrices de Green qui dépendent de la construction récursive des blocs du système STM. Toutes ces matrices entraînent des besoins informatiques qui surpassent souvent les ressources disponibles, il faut donc ordonner les opérations afin de gérer intelligemment le travail. Nous allons maintenant élaborer l'algorithme qui ordonne les calculs d'une image STM.

4.2.1 Récursivité de Green (Phase I)

Pour obtenir une matrice de transmission, les fonctions de Green sont résolues avec une méthode à appel récursif qui contient intrinsèquement leur nature récursive discutée à la section 4.1.1 et qui est illustrée à la figure 4.1. Cependant, une image STM est issue de plusieurs matrices de transmission à évaluer. Selon le type de calcul demandé, les matrices de transmission d'une image STM ont des sous-parties

communes qui sont basées sur l'empilement de blocs définissant le système. En considération de l'approximation du premier ordre de l'équation de Dyson, nous profitons du fait que les matrices de contact du STM sont isolées et indépendantes. Par exemple, seulement la perturbation de recouvrement F_{ra} diffère entre les pixels car les matrices des contacts demeurent les mêmes.

Nous décomposons donc les étapes assujetties au calcul des matrices de transmissions désirées en fonction de l'utilisation des matrices communes. Un premier passage à travers les fonctions de Green nous permet d'identifier et d'indexer les liens entre les matrices de Green selon le type de calcul désiré. Cette première étape de récursivité de Green est illustrée à la figure 4.3.

4.2.2 Boucles imbriquées à niveaux interchangeables (boucles flexibles)

La solution de l'ensemble des matrices de transmission implique la présence de plusieurs boucles imbriquées qui dépendent des variables présentées au tableau 4.1. Les deux premières, E et K , permettent de résoudre le courant tunnel en intégrant respectivement l'énergie et les $\mathbf{k}$ -points. La boucle (pix) nous permet de résoudre plusieurs pixels d'une image STM, tandis que les autres nous permettent de faire des images pour différents modes : courant constant (cyc), spectroscopique (V) et aussi pour différentes valeurs de hauteur ou de courant constant (Z).

Pour résoudre les matrices de transmission nécessaires à la tâche demandée, le programme *green* contient un algorithme qui permet un ordre interchangeable flexible des boucles imbriquées. Cette technique est avantageuse car l'ordre de résolution des matrices peut être adapté à la situation de calcul afin de réutiliser au mieux les matrices et donc les ressources informatiques. Par exemple, nous pouvons résoudre certaines matrices dans des niveaux internes et conserver les matrices de résultats

Variable	Description
K	Échantillonnage en k points
E	L'énergie (pour les canaux présents)
pix	Les pixels
cyc	Boucle de convergence de la hauteur pour le mode courant constant
V	Les tensions appliquées (V)
Z	Les hauteurs ou courants constants

TAB. 4.1 Ensemble des variables pour les boucles imbriquées à ordre interchangeable.

intérimaires pour les niveaux supérieurs. Donc, au lieu de conserver la totalité des matrices en mémoire, cette optimisation ordonne les calculs, réduit le temps de calcul ainsi que la mémoire utilisée en évaluant progressivement les matrices. Par contre, les boucles flexibles à niveaux interchangeables doivent prendre en compte les différentes dépendances entre les niveaux des boucles imbriquées. L'entrelacement entre les niveaux est organisé par l'intermédiaire de variables d'induction. Il s'agit d'une structure de donnée qui coordonne les niveaux de boucles, notamment dans les moments propices d'allocation, de la gestion des calculs et de la libération de mémoire.

Selon les besoins du calcul, on peut déterminer un ordre de boucles qui optimise l'utilisation des matrices. Une fois l'ordre des boucles imbriquées connu, nous déduisons les procédures d'appel et nous initialisons en conséquence les variables d'induction. Chaque niveau d'appel d'une boucle imbriquée correspond à une marche de la figure 4.3. Les matrices seront donc construites selon l'ordre d'apparition des variables dans les boucles imbriquées. L'algorithme de boucle flexible est implanté avec une forme récursive qui change la variable d'intérêt de la boucle à chaque appel. Une fois au niveau le plus interne des boucles imbriquées, nous pouvons enfin évaluer et résoudre nos matrices de Green avec la deuxième phase (II).

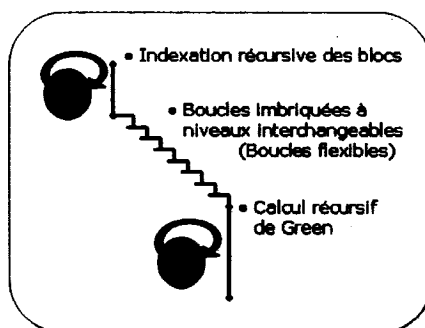


FIG. 4.3 *Illustration des deux phases pour le calcul de Green et les boucles imbriquées à niveaux interchangeables (boucles flexibles) qui optimisent la mémoire. Chaque marche est une boucle selon l'ordre optimal des boucles.*

4.2.3 Récursivité de Green (Phase II)

À la phase I, nous avons construit un index de fonction de Green pour calculer la matrice de transmission selon le type de calcul choisi. Par la suite, nous avons déterminé l'ordre optimal des boucles imbriquées pour décortiquer le calcul, pour les différentes matrices de transmission à résoudre. Nous sommes donc prêts à évaluer les matrices. Premièrement, la routine «récursive» vérifie ce qu'elle a besoin dans les index et identifie ce qui est déjà présent. Elle initie ensuite ce qui lui manque par un nouvel appel récursif. Toutes les données manquantes sont ainsi de suite décomposées et les matrices sont compilées. On permet également aux routines calculant les fonctions de Green d'aller consulter une base de données (calcul de référence) contenant les matrices emmagasinées sur disque. Cette récursivité parfaitement cohérente avec la nature récursive des fonctions de Green ne sera pas

privilégée par notre programme, car nous avons négligé les variables de calcul. Par exemple, dans le cas d'un grand nombre de pixels à évaluer, il est plus logique d'évaluer les matrices F_{ra} de la transmission (équation 3.66) en dernier, car les matrices des contacts Γ_{tip}^0 et Γ_{surf}^0 peuvent être réutilisées d'un pixel à l'autre. Cependant, la question suivante se pose : est-ce plus avantageux d'évaluer tous les canaux d'énergie du pixel pour sommer directement le courant, ou encore d'évaluer tous les pixels à cette énergie et de conserver les résultats partiels dans une matrice temporaire afin d'intégrer l'énergie en toute fin pour déterminer le courant ? Nous comprenons l'impact que peut avoir l'algorithme de boucles flexibles dans l'optimisation de l'ordre du calcul pour les variables du tableau 4.1.

À la figure 4.4, nous présentons un tableau qui illustre les effets de l'interchangement des boucles imbriquées pour quatre cas envisageables. Selon le nombre de matrices nécessaires au type de calcul, l'ordre des boucles à niveaux interchangeables change pour optimiser le travail du programme.

4.3 Élaboration de la solution

Nous avons introduit les différentes variables nécessaires et les algorithmes pour effectuer les calculs d'images STM. Nous allons maintenant élaborer une solution pour résoudre ces algorithmes en parallèle. Pour ce faire, nous allons expliciter les dépendances algorithmiques qui imposent tout un défi au parallélisme. Les solutions et approches du programme parallèle *STM-GREEN* pour calculer des images STM en temps-réel seront présentées par la suite.

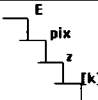
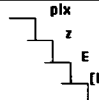
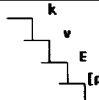
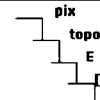
Illustration à l'aide de quelques cas de l'impact des boucles flexibles à niveaux interchangeable				
Cas test	A	B	C	D
Pixels	5	700	1	15
Échantillonnage de l'espace k	Intrinsèque	Intrinsèque	Fixe	Intrinsèque
Hauteur (Z)	2 Z	1 Z	1 Z	Topographique
Canaux d'énergie	20	5	Spectroscopie E(V)	15
Ordre des boucles optimal				

FIG. 4.4 Quatre cas avec différents ordonnancement des boucles imbriquées. A) Valeurs des courants tunnel pour 5 pixels à 2 hauteurs pour une tension de 20 canaux d'énergie. B) Image avec 700 pixels C) Valeurs du courant tunnel pour les vecteurs k pour plusieurs tensions. D) Valeurs des hauteurs du mode topographique pour un courant constant, une boucle de convergence est alors nécessaire. L'échantillonnage k est souvent nommé intrinsèque quand aucune vraie dépendance sur celui-ci n'est présente.

4.3.1 Identification du partitionnement possible de l'image STM

Notre objectif principal est de générer des images STM de synthèse rapidement. Dans une approche d'imagerie en temps-réel qui permet un rendu partiel et graduel de l'image, nous devons évaluer le plus promptement possible les pixels complémentaires de l'image en cours d'affichage. De plus, nous voulons calculer rapidement des images différentes pour le même système, tel qu'amènerait un changement du mode du microscope, de la tension ou de la valeur hauteur/courant constant(e).

Nous avons identifié deux zones pouvant bénéficier du parallélisme :

1. Le calcul indépendant et simultané de plusieurs pixels car une image STM nécessite beaucoup² de pixels pour mettre en évidence les contrastes.
2. L'évaluation des éléments de matrices $\Gamma(E)$ qui modélisent les effets des contacts en énergie. Ces matrices nécessitent le calcul des fonctions de Green en énergie du système qui est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul pour produire une image.

Ces deux approches permettent d'améliorer substantiellement le temps de génération d'images STM. Il y a toutefois des dépendances critiques entre les zones de calcul à cause de la nature récursive des algorithmes. Autrement dit, les variables de calcul, en particulier les pixels et les canaux d'énergie, sont corrélées. De ce fait, les variables doivent être synchronisées lors de l'exécution des boucles imbriquées à niveaux interchangeable afin d'être conforme à l'ordre de résolution de la matrice de transmission.

²Le nombre de pixels dépend de la superficie sondé et de la résolution voulue.

4.3.2 Recherche de solution pour le parallélisme

Le parallélisme d'une boucle nécessite de dérouler celle-ci parmi différents processeurs. Il doit y avoir indépendance du calcul entre les différentes branches de déroulement sinon les différentes répartitions de la boucle doivent se coordonner entre elles pour obtenir les informations manquantes et nécessaires à leur tâche. Il s'agit de la dépendance transversale dans la boucle. Dans un ordinateur à mémoire distribuée, nous utilisons les modules de communication MPI (*Message Passing Interface*) pour communiquer les informations entre les processeurs. Pour le cas du parallélisme des pixels ou des canaux d'énergie, les deux boucles sont indépendantes transversalement car le calcul d'un pixel ne nécessite pas les résultats d'un autre pixel, et les fonctions de Green à une énergie E_1 n'ont pas besoin de la connaissance des fonctions de Green à l'énergie E_2 . Nous pouvons donc théoriquement paralléliser le calcul de l'une ou l'autre de ces boucles sans avoir à se préoccuper d'aucun synchronisme. Par exemple, considérons le calcul des pixels (npix) d'une image STM pour lequel nous désirons paralléliser la boucle avec les modules MPI. Nous divisons tout simplement la tâche de chaque pixel (ipix) sur chacun des processeurs (ncpu) des processeurs disponibles (ncpu) :

```
do ipix = icpu ; ipix <= npix ; ipix += ncpu
```

Lorsqu'il y a plusieurs boucles imbriquées, il peut aussi y avoir des dépendances entre les différents niveaux des boucles. Il s'agit alors de dépendances verticales. Le plus souvent, il s'agit d'information spécifique à une boucle interne, qui est générée par une boucle mère. Dans notre cas précis, les boucles imbriquées à niveaux interchangeables sont des appels récursifs de la routine qui gère les différentes boucles. Chaque niveau de récursivité est constitué d'une boucle sur l'une des variables du calcul (voir tableau 4.1). Les dépendances des calculs entre les niveaux sont syn-

chronisées à l'aide de variables d'induction. Ceci implique que nous ne pouvons malheureusement pas insérer de commande MPI simple au niveau de récursivité correspondant à la boucle à paralléliser car les dépendances entre les niveaux sont fatidiques pour calculer les matrices de transmission et résoudre les courants tunnel.

Inspiré de l'algorithme du programme «*green*» , nous avons conçu un exemple qui parallélise des appels récursifs de boucles imbriquées à niveaux interchangeable. Nous pouvons alors changer l'ordre des boucles et paralléliser à n'importe quel niveau de la récursivité. Une condition nécessaire dans le parallélisme de fonctions récursives est qu'il faut connaître la profondeur de récursivité maximale et les dépendances entre les niveaux [96]. Nous avons réussi cette parallélisation pour deux boucles flexibles simples dans lesquelles aucune dépendance d'information n'était requise, seulement des dépendances en allocation de mémoire et en ordination des calculs étaient incluses. Nous avons utilisé des variables d'induction pour coordonner les procédures aux différentes incursions. La supermatrice (ensemble de toutes les matrices) est générée comme si aucune division parallèle n'était présente. Elle est donc incomplète car chaque processeur cible une partie précise de celle-ci. Évidemment, le STM numérique doit alors gérer des dépendances d'information entre les niveaux. Il faut alors communiquer les morceaux de la supermatrice entre les noeuds de l'ordinateur à un niveau quelconque de récursivité de la boucle déroulée pour effectuer le calcul. Cela s'avère une tâche très difficile à réaliser et que nous avons évitée pour ce STM numérique.

Une solution alternative est alors de fixer l'ordre récursif pour s'assurer que la boucle parallèle choisie n'entrecoupe pas des boucles internes dépendantes. Nous pouvons ainsi éviter la communication de données entre les noeuds de la grappe de calcul et s'assurer que le programme possédera tout ce qu'il faut pour effectuer le calcul des pixels. Par contre, les efforts algorithmiques originaux sur l'usage optimal des boucles imbriquées flexibles sera compromis. L'utilisateur perd alors beaucoup de

flexibilité dans l'optimisation de la mémoire et du temps de calcul pour les paramètres utiles à la génération d'images. Cette solution a été rejetée car le problème de gestion de la mémoire devenait très rapidement critique.

La solution que nous avons finalement retenue est d'utiliser le programme «*green*» en sous-routine. L'inclusion d'un niveau mère au-dessus pour gérer la parallélisme permet de contourner différents problèmes de parallélisme de boucles imbriquées interchangeables à appel récursif. Ainsi, nous n'interférons pas avec cette gestion algorithmique et mémorielle complexe. Il suffit de communiquer adéquatement à la sous-routine les paramètres voulus pour qu'elle puisse organiser son exécution et sa gestion d'interdépendance à partir de la pré-initialisation. Nous expliquerons dans la prochaine section comment gérer les variables avec différents niveaux d'initialisation. Nous appellerons cette nouvelle méthode de gestion des variables par *fiche*, nomenclature en lien avec leur nom original «*%cards*».

4.3.3 Construction du calcul par fiche

La méthode par *fiche* a été développée pour faciliter la communication avec la sous-routine «*green*» à partir du niveau mère qui gère le parallélisme. Chacune des données essentielles au calcul STM est répartie dans des fiches. Les données associées à un calcul STM, comme par exemple une liste de pixels, sont alors pré-initialisées dans les fiches et transmises à la sous-routine. Ces fiches disposent de plusieurs niveaux d'initialisation qui permettent de les synchroniser entre elles. Le programme sait donc quelles étapes sont cohérentes pour poursuivre l'élaboration du calcul et pour résoudre les matrices de transmission. En d'autres mots, les fiches identifient ce qu'il y a faire et ce qui a déjà été fait. Nous pouvons donc jouer avec cette propriété afin de permettre une désaffectation partielle des fiches et les reconfigurer avec de légères variantes. Ainsi, le programme peut conserver les matrices de

Concept(Dépendance)	Description
STM(BL(O,H),k)	Définition du STM
G(STM,E,IO,k)	Fonction de Green
E(V)	Canaux d'énergie pour la tension V ou pour la fenêtre d'énergie
IO(G(E),r/w)	Gestion des disques pour les G
Scan(I(pix),cycle)	Image STM
cycle(E(V),k,pix,mode)	Ordre dans les boucles imbriquées flexibles
I(T,cycle,E(V))	Évaluation du courant-tunnel à un pixel
T(STM,cycle,pix,E,G,IO)	Matrice de transmission
pix(O,H,E)	Dépendances du pixel définies selon F_{ar}

TAB. 4.2 Identification des dépendances entre les concepts nécessaires au calcul.

Green en énergie en mémoire pour recalculer les matrices de transmission associées à un nouveau paquet de pixels, méthode que nous appelons «passage multiple».

Dépendance entre les variables

Les calculs d'une image STM peuvent être divisés en différents concepts nécessaires à l'évaluation des courants tunnel. Ces concepts et leurs dépendances sont présentés au tableau 4.2, ils sont notamment liés aux variables des boucles imbriquées à niveaux interchangeables du tableau 4.1.

Le système (STM) dépend de l'emboîtement récursif des blocs (BL). Les blocs permettent de construire nos fonctions de Green (G) avec comme base les hamiltoniens (H) et les intégrales de recouvrement des orbitales (O) des atomes présents. Nous solutionnons les intégrales dans l'espace réciproque (k), donc le STM dépend de l'agencement des supercellules du système. Les fonctions de Green sont définies pour une énergie (E) et peuvent être écrites (w) ou lues (r) sur disques (IO(r,w)). Les canaux d'énergie sont discrétisés selon la résolution E_{inc} . Ces canaux sont nécessaires à l'intégration des matrices de transmission en énergie présentes pour la différence de potentiel (V). Les fonctions de Green peuvent être générées pour une

fenêtre d'énergie lors d'un calcul de référence. Ainsi, la matrice de transmission est construite plus rapidement sans calculer de fonctions de Green. L'image STM (Scan) est constituée de plusieurs pixels, l'ordre de boucles imbriquées à niveaux interchangeables (Cycle) est déterminé en connaissance du type de calcul à effectuer et de la taille des matrices présentes. Nous pouvons donc résoudre la matrice de transmission (T) pour un pixel (pix) et finalement déterminer le courant tunnel (I) pour la tension appliquée avec la formule de Landauer-Buttiker.

Spécification du calcul

Les fiches de spécification du calcul s'initialisent en plusieurs étapes. Nous pouvons ainsi inclure les paramètres souhaités et les communiquer avec la sous-routine qui continuera les étapes suivantes d'initialisation en fonction de la cohérence requise entre les fiches, telle que définie au tableau 4.2. Les fiches utiles pour définir le calcul parallèle STM sont :

– ***Scan*** :

On définit dans celle-ci la liste des pixels à évaluer ainsi que le mode de balayage du STM pour produire l'image. La forme de l'équation 3.66 montre que le recouvrement pointe/surface est à l'origine du courant tunnel. Lors du calcul d'un nouveau pixel, les matrices $F = EO - H$ qui dépendent du recouvrement seront remplacées dans la matrice de transmission pour compléter les calculs propres aux pixels suivants. L'insertion de ces matrices fait partie de la gestion des boucles imbriquées flexibles.

– ***Energy*** :

On définit les canaux d'énergie de deux façons. La première est d'évaluer le courant tunnel pour une différence de potentiel appliquée entre le substrat et la pointe du STM. Nous considérons un incrément énergétique E_{inc} entre 0 et eV , où

pour chaque incrément une nouvelle matrice de transmission est définie, et de ce fait, de nouvelles fonctions de Green $G(E)$ sont impliquées. La deuxième consiste à résoudre les fonctions de Green $G(E)$ du système étudié dans une fenêtre d'énergie pertinente avec la résolution (E_{inc}). Il s'agit du calcul de référence qui permet d'écrire les fonctions de Green sur disque. Lorsque l'on désire calculer les courants tunnel d'une image STM, nous pouvons simplement lire les matrices nécessaires sur disques et améliorer considérablement le temps de calcul.

– ***I*** :

Dans cette fiche, on définit le terme exacte du courant, soit pour avoir la contribution résolue du côté positif ou négatif de la tension, ou pour obtenir les termes d'interférence de chaque côtés de la zone tunnel, ou pour expliciter la contribution des différentes orbitales, ou pour déterminer la contribution de chaque canal en énergie, ou encore pour obtenir le courant résolu en $\mathbf{k}$. Dans le contexte algorithmique, nous avons besoin de définir cette *fiche* pour permettre l'inclusion des routines qui évaluent la matrice de transmission dans la gestion du programme afin de résoudre les courants tunnel. Pour un calcul de référence, aucun courant n'est évalué, donc cette fiche n'est pas nécessaire.

– ***IO*** :

La fiche de lecture et d'écriture permet de gérer les fonctions de Green avec les disques locaux des noeuds. L'utilisation des disques devrait être locale pour minimiser la communication entre les noeuds sur le réseau de la grappe de calcul.

4.4 Contribution : Parallélisme STM et temps-réel

Nous allons maintenant présenter les stratégies pour la réduction du temps de calcul d'image STM que permet notre programme parallèle *STM-GREEN*.

L'architecture (ou topologie) des ordinateurs est critique par rapport au choix de

la stratégie de parallélisme. L'ordinateur parallèle voué à l'imagerie STM virtuelle possède une architecture distribuée de type grappe. Il comprend 8 noeuds avec deux gigabits de mémoire par paire de processeurs sur chacun des noeuds. Cette topologie bénéficie également de l'appellation mixte car la mémoire sur un noeud est partagée par les deux processeurs. Notre microscope virtuel est compatible à toute forme similaire de topologie d'ordinateur.

4.4.1 Parallélisme des pixels

L'approche la plus simple pour accélérer la génération des images STM est de paralléliser en premier lieu sur les pixels, car leurs calculs sont indépendants les uns des autres. Ce type de problème se marie bien au module parallèle MPI (*Message Passing Interface*). D'autant plus que pour une architecture d'ordinateur de type grappe, la méthode MPI est très efficace lorsque très peu de communication est nécessaire comme c'est le cas ici. Pour ce faire, nous devons concevoir la parallélisation pour qu'elle soit flexible au nombre de processeurs affectés à la tâche (*scalability*), mais aussi au partitionnement, i.e. comment les pixels sont distribués sur les noeuds (*granularity*).

Nous rappelons que le calcul d'une fonction de Green nécessite normalement l'inversion de matrice, ce qui est très coûteux et parfois numériquement instable. Dans l'approximation de l'équation de Dyson au premier ordre, une fois que les effets de contact Γ^0 sont résolus, aucune inversion de matrice n'est nécessaire pour le calcul d'un pixel et on doit seulement effectuer une multiplication de matrice.

4.4.2 Parallélisme du calcul de référence

Lors du calcul d'un courant tunnel, les matrices de contact de la surface et de la pointe doivent s'aligner en énergie selon la tension appliquée. Nous avons déjà identifié que le temps de calcul du courant tunnel est largement dominé par l'évaluation des matrices de contact $\Gamma_{\text{surf,tip}}$. La raison de ceci est qu'il faut résoudre de façon itérative la matrice de transfert pour modéliser les effets de chaque milieu semi-infini (substrat et pointe) pour, par la suite, connecter les fonctions de Green jusqu'à l'interface tunnel. Ces processus impliquent beaucoup d'inversions de matrice qui sont incontournables, et ce, pour chacun des canaux d'énergie définis par la tension appliquée.

Les matrices associées aux contacts sont communes à tous les pixels, et heureusement, l'approximation du premier ordre rend celles-ci totalement indépendantes du calcul des pixels. En plus, les fonctions de Green de tous les blocs appartenant aux matrices de contact sont indépendantes en énergie. Nous pouvons alors décomposer les matrices des contacts en énergie, ou de préférence partitionner une fenêtre d'énergie sur une plage d'expérimentation intéressante pour le système STM étudié. Les fonctions de Green en énergie des blocs constituant les contacts isolés du système STM sont alors évaluées en parallèle sans aucune communication. Par la suite, les différentes parties de la fenêtre d'énergie calculée en parallèle doivent être jointes afin de les rendre accessibles à tous les noeuds, puisque nous devons intégrer la contribution de tous les canaux d'énergie définis par la différence de potentiel pour évaluer le courant tunnel à un pixel. Les matrices de contact complètes pour une plage pertinente en énergie sont ainsi créées et entreposées sur disque. Autrement dit, toutes les différences de potentiel dont l'alignement demeure dans la fenêtre initiale du calcul de référence sont disponibles sur disque.

Le calcul de référence permet de diviser le calcul des fonctions de Green en énergie

au lieu de le rendre redondant sur tous les processeurs. Ceci permet une réduction appréciable du temps de calcul. Nous bénéficions aussi d'une diminution substantielle du temps de calcul des courants tunnel lorsque nous changeons les conditions de l'image STM, comme la tension ou le mode d'imagerie, car nous évitons de recalculer ces matrices par un accès aux disques. Le calcul de l'image STM se réduit alors aux interactions pointe-surface précises de chaque pixel pour tous les canaux d'énergie définis par la tension appliquée. Nous devons fournir les matrices nécessaires aux termes de contact Γ^0 de la fonction de transmission en énergie à partir des fichiers de référence.

4.4.3 Algorithme de temps-réel

Afin d'avoir un outil d'analyse efficace, nous visons à produire des images STM en temps-réel. Pour atteindre cet objectif, une solution est de permettre le rendu partiel des pixels en les affichant graduellement au fur et à mesure des calculs de courants tunnel. L'idée est de permettre plusieurs passages de la sous-routine durant lesquels nous réutilisons la mémoire vive pour conserver les matrices, d'où le nom de passage multiple.

Par la forme des initialisations à plusieurs niveaux des fiches, nous pouvons également les désinitialiser partiellement pour permettre une reconfiguration différente et réutiliser au maximum l'information disponible entre les appels successifs de la sous-routine *green*. Dépendamment du système considéré, le calcul d'un pixel peut alors devenir pratiquement instantané.

Pour s'adapter au prochain passage, le programme requiert de connaître préalablement le type de tâche qu'il aura à effectuer subséquemment. Ainsi, nous pouvons conserver adéquatement l'information valide lors du prochain passage. Les nou-

Type de changement	Description technique	Degré de complexité
D'un calcul de référence à un calcul tunnel	Type de calcul	3
Pixels	Gestion des matrices de recouvrement	1 ou 2 si le nombre de pixels varie beaucoup
Tension	Chargement des matrices de Green nécessaires pour la nouvelle plage de tension	2 ou 3 selon la taille en mémoire
Mode STM	Gestion du cycle de convergence du mode courant constant ou chargement des matrices de Green nécessaires pour la nouvelle plage spectroscopique	2 ou 3 selon la taille en mémoire
Changement de hauteur ou courant fixe selon le mode	Gestion des matrices de recouvrement	1

TAB. 4.3 Degré de complexité algorithmique pour modifier le calcul lors d'un passage multiple.

veaux paramètres sont alors insérés dans les fiches et les dépendances entre les fiches sont rétablies correctement. Pour vérifier le passage multiple, nous avons développé la version *greenp* du programme *green*, qui correspond à la version séquentielle de l'algorithme de passage multiple. Au tableau 4.3, nous avons identifié les principaux types de passage multiple pouvant survenir dans la production d'images STM et leur niveau de complexité. Les cas les plus simples sont ceux qui ne demandent que de changer les matrices de recouvrement sans affecter l'ordonnancement des boucles imbriquées.

4.4.4 Bibliothèques mathématiques

Taille du système

Par la nature de l'architecture disponible, deux approches de parallélisme du calcul sur les noeuds ont été abordées :

1. Pour des systèmes de grande taille dont la mémoire vive requise dépasse 1 gigabit : parallélisme des pixels sur chaque noeud (N), et les 2 processeurs du noeud contribuent aux calculs matriciels. Nous appelons cette méthode *calcul sur noeuds*.
2. Pour des systèmes dont la mémoire requise est moins de 1 gigabit : parallélisme sur chaque processeur disponible pour un total de $2N$ processeurs. Nous appelons cette approche *calcul sur processeurs*.

Il est à noter que ces approches peuvent être extrapolées à tout nombre de noeuds et de processeurs par noeud. Pour paralléliser les calculs en mémoire partagée sur le noeud, nous utilisons les bibliothèques mathématiques parallèles *ATLAS*.

Réduction des matrices

Les bibliothèques mathématiques servent notamment à la diagonalisation des matrices et à l'obtention des vecteurs propres des milieux semi-infinis de la pointe et de la surface. Toutefois, plusieurs de ces modes de propagation ne contribueront pas au courant tunnel, car les valeurs propres sont nulles. Notre intérêt se porte alors sur les m, n valeurs propres non-nulles des matrices de contact diagonales. Nous pouvons réduire la matrice de vecteurs propres associés U pour qu'elle se limite seulement aux m vecteurs propres associés à des valeurs propres non-nulles pour

chaque contact (surface et pointe).

$$U_{\text{surf}} \Rightarrow U_{\text{surf}}(m) \quad (4.3)$$

$$U_{\text{tip}} \Rightarrow U_{\text{tip}}(n) \quad (4.4)$$

Le nombre de valeurs propres m, n est beaucoup plus faible que le nombre d'orbitales du système, ce qui nous permet de contracter les matrices U sur les parties pertinentes de l'évaluation d'un courant tunnel. La contraction réduit ainsi la taille et les temps de manipulation de matrices.

Les matrices de contact sont réduites pour les vecteurs propres conservés, donnant lieu aux matrices de contact contractées g , par exemple pour la surface :

$$\Gamma_{\text{surf}}^o \cdot U_{\text{surf}} \Rightarrow g_{\text{surf}}^o(m) \cdot U_{\text{surf}}(m) \quad (4.5)$$

Par conséquent, la matrice de transmission se retrouve contractée selon les vecteurs propres de chaque côté de l'interface $U_{\text{surf}}(m)$ et $U_{\text{tip}}(n)$,

$$T = \sum_{m,n} [g_{\text{surf}}^o(m) f_{ra}(m, n) g_{\text{tip}}^o(n) f_{ra}^*(m, n)] \quad (4.6)$$

où les matrices f_{ra} de l'interaction sonde/substrat sont écrites pour les vecteurs propres réduits de chaque côté des contacts. La contraction peut être définie comme :

$$f_{ra}(m, n) \Rightarrow U_{\text{surf}}(m) F_{ra} U_{\text{tip}}^*(n) \quad (4.7)$$

Cette forme nous indique que seul les modes de conduction des milieux semi-infinis sont importants dans le couplage de l'interface tunnel.

4.5 Détails du programme parallèle STM-GREEN

Nous allons maintenant décrire le programme parallèle *STM-GREEN*, qui met à profit les stratégies présentées à la section précédente pour le calcul d'image STM.

4.5.1 Schème Maître-Esclaves

Pour déterminer la structure MPI vouée à notre parallélisme, nous avons effectué un choix d'après les critères suivants :

- Assurer la concurrence des tâches ;
- Permettre le temps-réel et une interface avec l'utilisateur ;
- Donner un accès aux disques locaux des noeuds pour le calcul de référence.

La méthode retenue est une interface serveur-noeuds d'appellation Maître-Esclaves que nous présentons à la figure 4.5. Le maître dans la partie supérieure divise le calcul STM demandé par l'utilisateur en tâches. Il envoie les tâches à effectuer aux N noeuds esclaves avec un protocole de communication spécifique. Les tâches sont définies selon le type de calcul (pixels ou calcul de référence) demandé et les optimisations souhaitées (passage multiple et utilisation des matrices de référence). Les noeuds procèdent au calcul, qui, avec l'algorithme de passage multiple, permet d'utiliser (IO) les disques durs (HD) et la mémoire vive (RAM) pour les fonctions de Green en énergie. Les résultats des calculs (comme les courants tunnel) sont retournés par la suite au maître. Le calcul STM se déroule sur les noeuds, il est extensible avec le nombre de noeuds initialisés avec le programme. Un noeud est

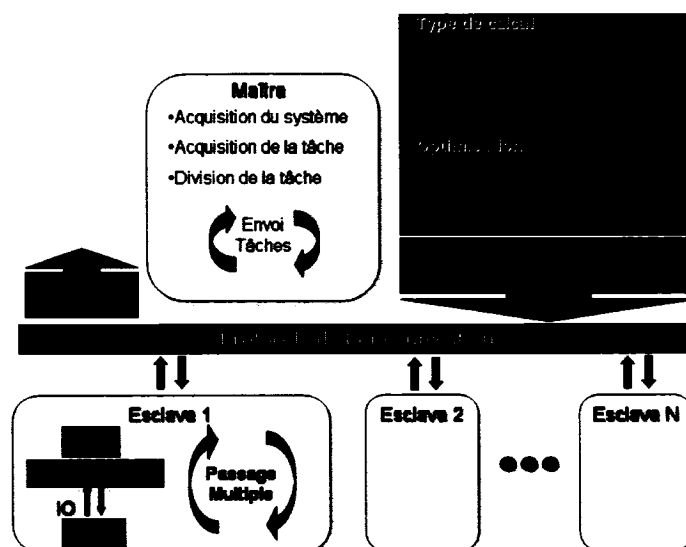


FIG. 4.5 Schème Maître-Esclave du programme STM-GREEN. Le maître dans la partie supérieure divise le calcul STM demandé par l'utilisateur en tâches. Il envoie les tâches à effectuer aux N noeuds esclaves avec un protocole de communication spécifique. Les tâches sont définies selon le type de calcul (pixels ou calcul de référence) demandé et les optimisations souhaitées (passage multiple et utilisation des matrices de référence). Les noeuds procèdent le calcul avec l'algorithme de passage multiple qui permet d'utiliser (IO) les disques durs (HD) et la mémoire vive (RAM) pour les fonctions de Green en énergie. Les résultats des calculs (comme les courants tunnel) sont retournés par la suite au maître.

un processeur de la grappe ou encore un groupement de processeur sur un noeud physique à mémoire partagée de la grappe.

La concurrence est gérée en divisant les tâches (comme des pixels) sur les différents noeuds de la grappe par le serveur. Les noeuds sont donc attitrés à effectuer leurs calculs de façon concurrente. Le premier qui finit pourra envoyer ses résultats au serveur et recevoir la tâche suivante. Cette approche permet de minimiser la latence entre les noeuds. Nous allons voir en détail les constituants du programme parallèle dans les prochaines sections.

4.5.2 Le maître ou le serveur

Le serveur est le point de la répartition du travail STM à effectuer. Il doit gérer les esclaves qui sont en charge des calculs et ceci en fonction de ce que l'utilisateur réclame. Autrement dit, il doit effectuer les activités suivantes :

- Recevoir les instructions de l'utilisateur et diviser les calculs selon les spécifications (MENU)
- Distribuer les tâches sur chaque noeud et coordonner leur travail selon les optimisations possibles ou demandées (SEND)
- Recevoir les résultats (RECV)

Pour adhérer au critère de temps-réel, le serveur est conçu en mode *thread* sous OpenMP (*MultiProcessing*) afin de répondre à toutes ces activités. Nous avons alors trois sous-processus concurrents qui s'exécutent en même temps et sont synchronisés par l'intermédiaire de verrous. Chacun d'entre-eux est associé avec une activité propre du maître (MENU, SEND, RECV). La figure 4.6 permet d'illustrer cette construction du serveur. Le maître gère les esclaves avec des contrats représentés par un parchemin dans la figure. Ces contrats permettent de conserver le statut des noeuds et de communiquer adéquatement les optimisations, puisque les noeuds nécessitent une intercorrespondance entre chaque exécution de tâche du passage multiple. Le menu divise le calcul STM en unité de tâche : un petit rond gris dans la figure correspondant à un paquet de pixels ou à une zone de la fenêtre d'énergie. Ces tâches s'empilent dans une liste afin qu'elles soient distribuées aux noeuds quand ceux-ci sont disposés à effectuer le calcul. Les informations utilisées par plusieurs *threads* sont synchronisées et protégées par l'intermédiaire d'un verrou. Finalement, nous pouvons visualiser les pixels de l'image, une fois que les résultats des courants tunnel calculés par un noeud sont reçus.

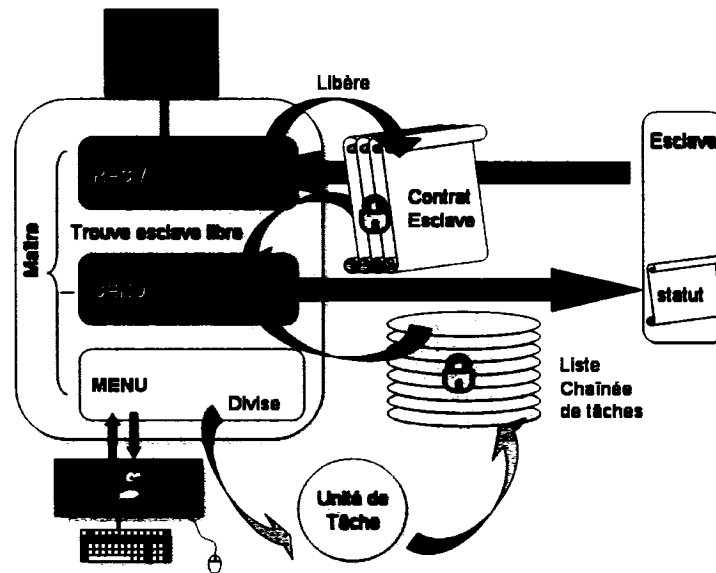


FIG. 4.6 Détail du Maître ou serveur du programme parallèle. Les trois activités (MENU, SEND, RECV) sont des sous-processus concurrents du maître qui s'exécutent en même temps. Le maître gère les esclaves avec des contrats représentés par un parchemin dans la figure. Ces contrats permettent de conserver le statut des noeuds et de communiquer adéquatement les optimisations, puisque les noeuds nécessitent une intercorrespondance entre chaque exécution de tâche du passage multiple. Le menu divise le calcul STM en unité de tâche : un petit rond gris dans la figure correspondant à un paquet de pixels ou à une zone de la fenêtre d'énergie. Ces tâches s'empilent dans une liste afin qu'elles soient distribuées aux noeuds quand ceux-ci sont disposés à effectuer le calcul. Les informations utilisées par plusieurs threads sont synchronisées et protégées par l'intermédiaire d'un verrou. Finalement, nous pouvons visualiser les pixels de l'image, une fois que les résultats des courants tunnel calculés par un noeud sont reçus.

L'utilisateur interagit avec le programme à partir de sa station de travail. Le serveur reçoit les instructions de l'utilisateur en temps réel à l'aide d'une console de commande³. En premier lieu, nous devons spécifier le système virtuel STM pour lequel les images doivent être produites (blocs et définitions). Avant de commencer le calcul, nous pouvons entrer des optimisations de calcul, soit la création ou l'utilisation du calcul de référence et du passage multiple.

Par la suite, nous devons spécifier les conditions et les modes d'image STM voulus ainsi qu'une liste de pixels provenant du maillage. L'utilisateur appelle ensuite les méthodes de partitionnement et de balancement des tâches pour diviser le calcul de l'image en éléments de tâche avant que le serveur ne les distribue en parallèle sur les noeuds. Plusieurs méthodes ont été développées pour la division de la tâche, l'utilisateur peut ainsi contrôler le partitionnement et le balancement des calculs :

1. Division de la fenêtre d'énergie pour le calcul de référence
2. Division des pixels que nous pouvons décomposer de trois façons :
 - (a) Optimal pour le nombre de noeuds présents
 - (b) Par paquets de nombres fixes de pixels
 - (c) Par nombre de paquets de pixels

Une unité de tâche est une partition du calcul STM qui consiste en une liste partielle de pixels ou en une zone de la fenêtre en énergie à évaluer par un noeud. Nous empilons les unités de tâche dans une liste chaînée que nous distribuons aux esclaves. La chaîne de travail gère implicitement la concurrence des tâches sur les noeuds; nous pouvons donc adapter le balancement du parallélisme pendant la création de la liste chaînée de tâches. Cela permet de créer des petits paquets de

³Le langage de programmation FORTRAN étant très limitatif en ce qui attrait à l'utilisation des ressources matérielles; des fonctions en langage C permettent de gérer une console de commande.

pixels afin de fournir des rendus partiels de l'image pour l'utilisateur et pour que l'algorithme de maillage adaptatif choisisse les prochains pixels les plus révélateurs. De plus, nous pouvons gérer le travail des noeuds en prévision des calculs subséquents afin de bien utiliser l'optimisation du passage multiple.

Lorsque nous transmettons une unité de tâche à un esclave, nous ajoutons tous les paramètres de configuration nécessaires aux calculs. Pour ce faire, le serveur synchronise le noeud avec les optimisations grâce à sa copie du contrat, représentée par un parchemin dans la figure 4.6, car il connaît l'état de tous les esclaves (parchemin statut). Le contrat est révisé à chaque communication. Il est renouvelé avec une tâche suivante de la liste chaînée ou sinon, le noeud est mis en attente jusqu'à ce que d'autres pixels soient ajoutés dans la liste.

4.5.3 Communication

Le serveur doit s'occuper de la gestion des flux d'entrée et de sortie (IO) et de les communiquer aux esclaves. Les esclaves utilisent leur disque local pour écrire leur progression et les fichiers affiliés au calcul de référence. Le STM virtuel se concentrant sur un système unique, nous distribuons sa définition à l'ensemble des esclaves pour que tous les noeuds connaissent le système à étudier.

Le schéma maître-serveur permet une souplesse de l'ordre d'interaction avec les noeuds. Chacune des communications s'effectue avec *hand-shaking*, i.e. que le maître et l'esclave échange de l'information après s'être présentés. Il y a deux types principaux de message : ceux du serveur vers les noeuds pour leurs indiquer les tâches à accomplir et les résultats des noeuds pour le calcul demandé.

Nous désirons un protocole de communication qui permet l'envoi de messages de taille variable pour des structures diverses. Ces messages incluent la description du

calcul à effectuer et les optimisations applicables. Pour ce faire, nous utilisons un mode de communication multi-message. Le serveur entame une conversation *hand-shaking* avec l'un de ses esclaves qui consiste en une entête descriptive annonçant une série de messages. L'esclave peut se préparer alors à une réception adéquate des requêtes qui spécifient son calcul STM. Cela permet une communication des tâches variables autant en taille qu'en style de calcul.

En contrepartie, le retour des données se fait en un seul message, soit à l'aide d'un tableau généralisé de résultats de pixels, ou d'une entête de réponse afin de transférer le fichier contenant les matrices de Green du calcul de référence. Le retour est toutefois un peu plus complexe, car il faut synchroniser les noeuds entre eux pour éviter une cacophonie à la réception (ou collision des messages). Quand un noeud a terminé son travail, il envoie une note pour en aviser le serveur. Le message est alors bloqué, sans aucun envoi de données, et le noeud attend une confirmation du serveur. Le serveur envoie la confirmation lorsqu'il est prêt à recevoir les données, ce qui est aussi du *hand-shaking*. Le serveur connaît la communication qu'il aura avec le noeud par une simple consultation du contrat de ce dernier.

L'élaboration du *hand-shaking* considère le synchronisme des communications des noeuds avec le serveur et l'utilisation de la mémoire tampon de communications (*buffers*). Pour des raisons de robustesse, tous les messages sont dits bloquants, ce qui signifie que le programme attend jusqu'à l'envoi et la réception complète des messages. De cette manière, nous garantissons qu'aucun message ne peut être écrasé ou perdu. Les noeuds attendent la réception des ordres du maître (ou le coup de fouet contractuel), car c'est le serveur qui engage les communications. Nous choisissons une orientation "*ready buffered mode*", de ce fait les noeuds utilisent leurs *buffers* pour ne pas créer de latence pendant la procédure des multi-messages.

Le protocole de communication de la figure 4.7 est l'algorithme de construction des

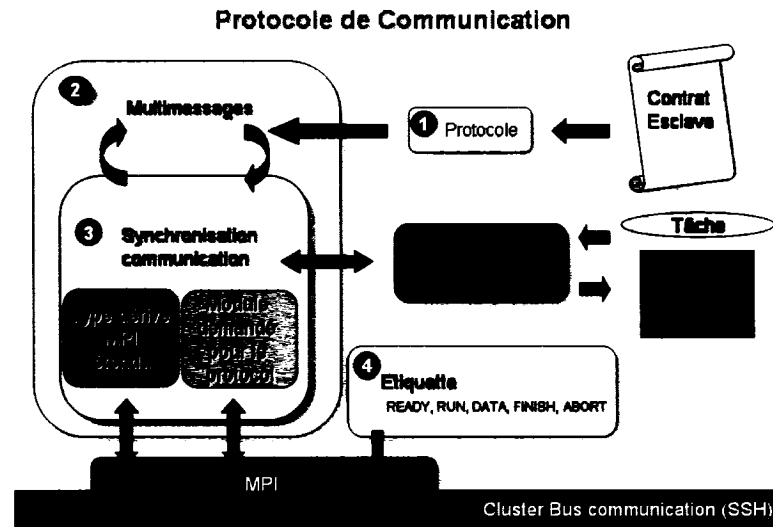


FIG. 4.7 Détail du protocole de communication. (1) Le genre de message est déterminé par la tâche à envoyer et l'état du contrat du noeud. (2) La procédure multi-message débute. (3) Les messages nécessaires sont envoyés avec des structures de données spécifiques à la communication du message. (4) Des étiquettes sont aussi ajoutées aux messages. Finalement, le message est envoyé via le réseau de la grappe.

messages entre le maître et l'esclave pour les tâches à effectuer pour le STM numérique. (1) Le genre de message est déterminé par la tâche à envoyer et l'état du contrat du noeud. (2) La procédure multi-message débute. (3) Les messages nécessaires sont envoyés avec des structures de données spécifiques à la communication du message. (4) Des étiquettes sont aussi ajoutées aux messages. Finalement, le message est envoyé via le réseau de la grappe.

4.5.4 Esclaves

Les esclaves sont les noeuds de la grappe qui sont assignés au calcul STM en appelant la sous-routine *green*. La communication du maître avec les esclaves se fait en parfaite correspondance de *hand-shaking* grâce aux entêtes et aux contrats. Le

maître est responsable de la gestion à distance de l'esclave, surtout en ce qui a trait aux optimisations présentes. L'esclave reçoit son contrat et l'applique directement, ce qui le dégage de toute responsabilité administrative.

L'esclave peut donc effectuer deux types de calcul : l'évaluation des pixels et le calcul des fonctions de Green en énergie pour le calcul de référence. Il bénéficie aussi de toutes les optimisations que nous avons implémentées, soit l'utilisation des matrices de référence pour relire les fonctions de Green en énergie du système et le passage multiple qui conserve les matrices en mémoire. Nous présentons à la figure 4.8, une illustration des calculs des noeuds dans le contexte de passage multiple et des optimisations. Les deux types de calcul sont illustrés, ainsi que les basculements de tâches avec les flèches lors du passage multiple, notamment en rouge et bleu pour la conservation des matrices en mémoire. Nous voyons aussi la lecture des matrices de référence sur disque en rose.

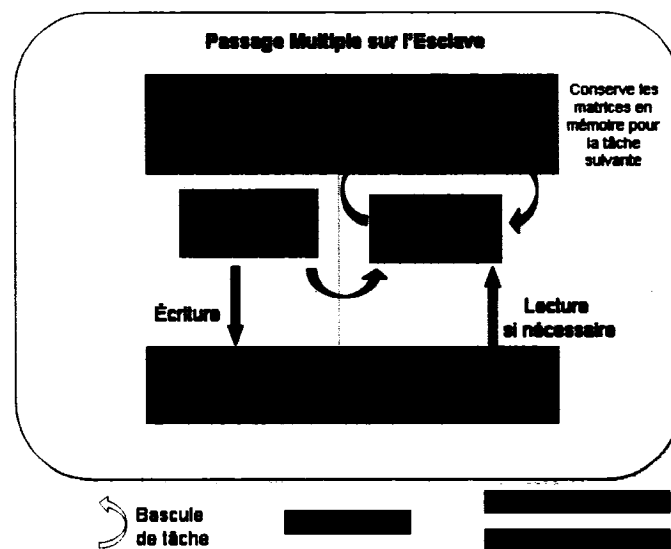


FIG. 4.8 *Détail de l'esclave qui effectue le calcul STM. Les deux types de calcul sont illustrés, ainsi que les basculements de tâches avec les flèches lors du passage multiple, notamment en rouge et bleu pour la conservation des matrices en mémoire. Nous voyons aussi la lecture des matrices de référence sur disque en rose.*

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous évaluerons les performances de notre parallélisme STM et les bénéfices de nos méthodes d'accélération pour la génération d'images STM de synthèse. Au cours des prochaines sections, nous nous doterons de bases pour analyser en détail les performances d'accélération des différentes méthodes implantées. À des fins de standardisation des résultats, tous nos essais sont réalisés sur la même grappe de calcul. Les résultats de performance dépendent de la nature du système STM étudié car le nombre de matrices et leur taille sont les principaux éléments de la complexité du calcul. Pour analyser la performance de notre parallélisme et de nos optimisations, nous allons considérer le benzène adsorbé sur une surface de cuivre(100) sondée avec un pointe de platine(111). Nous présentons les détails de la convergence du calcul des courants tunnel en annexe II et nous présenterons les images STM de synthèse obtenues au chapitre suivant.

5.1 Base pour l'analyse des performances

Nous analysons notre implémentation parallèle pour p processeurs, et nous comparons le temps séquentiel du calcul t_s et le temps parallèle t_p . Nous définissons la fraction h du temps fixe non-parallélisé, qui est une zone du programme qui est conservée en série. Il s'agit donc d'une partie de calcul dupliquée sur tous les noeuds.

$$\begin{aligned} t_s &= ht + (1-h)t \\ t_p &= ht + \frac{(1-h)}{p}t \end{aligned} \quad (5.1)$$

Comme nous le verrons dans ce chapitre, les différentes méthodes de parallélisme et d'optimisation impliquent différentes fractions h . Nous pouvons déjà estimer à priori le ratio d'accélération $\mathbb{A}$ pour le parallélisme parfait de la fraction $1-h$ distribuée sur p processeurs.

$$\mathbb{A}^{-1} = \frac{t_p}{t_s} = h - \frac{1-h}{p} \quad (5.2)$$

L'efficacité du parallélisme $\mathbb{E}$ est alors définie comme la division idéale du temps séquentiel comparé avec le parallélisme réel :

$$\mathbb{E} = \frac{t_s}{p \cdot t_p} = \frac{1}{(p-1)f + 1} \quad (5.3)$$

Pour analyser le parallélisme, nous devons en premier temps décortiquer le calcul. Nous identifions dans le calcul séquentiel, l'initialisation qui dure t_i et une zone d'intérêt au parallélisme nécessitant un temps t_c ,

$$t_s = t_i + t_c(N_e, N_{pix}) \quad (5.4)$$

Le temps de calcul t_c dépend du nombre de pixels N_{pix} et du nombre de canaux d'énergie N_e nécessaires pour produire l'image STM. En fait, nous avons deux calculs coûteux, soient : le calcul des fonctions de Green en énergie nécessaire dénotées avec l'indice G , et l'évaluation du courant tunnel pour les pixels dénotée

avec l'indice pix . Nous considérons alors que le temps de calcul peut se diviser comme :

$$t_c = t_G(N_e) + t_{pix}(N_e, N_{pix}) \quad (5.5)$$

Le temps de calcul des fonctions de Green en énergie $t_G(N_e)$ dépend de la résolution en énergie voulue, tandis que le temps de calcul des pixels $t_{pix}(N_e, N_{pix})$ dépend du nombre de pixels et de l'intégration de la fonction de transmission des N_e canaux d'énergie créés par la différence de potentiel V pour chaque pixel.

Le nombre de pixels N_{pix} et de canaux d'énergie N_e sont les unités discrètes auxquelles sont associées le coût de calcul de l'image STM. Nous désirons distribuer ces calculs en parallèle. Nous considérons dans notre évaluation que ces temps sont linéaires, par exemple que :

$$t_G(2E) + t_{pix}(2E, 3pix) = 2 \cdot t_G(1E) + 3 \cdot t_{pix}(2E, 1pix) \quad (5.6)$$

5.2 Forme générale du parallélisme

Dans le schème de parallélisme maître-esclave que nous avons choisi, le serveur ne contribue pas au calcul. Nous avons donc seulement $p - 1$ processeurs effectifs au calcul STM. Le parallélisme entraîne des contre-coûts de gestion du serveur t_o, t_{def} (*overhead*) et de communication t_{com} avec les noeuds qui pénalisent les performances. Nous pouvons introduire les composantes des temps de calcul du programme parallèle t_p sous une forme générale,

$$\begin{aligned}
t_p &= t_o + t_{def} \\
&+ t_{com} + t_i \\
&+ t_G[t_{ref}] \\
&+ t_{pix}
\end{aligned} \tag{5.7}$$

Les différents scénarios d'utilisation du parallélisme résultent en différentes formulations explicites de cette formule de coût. Nous verrons en détail chacune des approches de parallélisme et les optimisations dans les prochaines sections :

- Parallélisme des pixels
- Parallélisme du calcul de référence
- Parallélisme des pixels en utilisant le calcul de référence
- Parallélisme des pixels en lisant les fichiers de référence sans les calculer
- Parallélisme des pixels en utilisant le passage multiple

Les noeuds effectuent les calculs par l'intermédiaire des fiches de calcul. De ce fait, les temps de calcul sont répartis de la même façon que le temps séquentiel, soient : le temps d'initialisation parallèle t_i , le temps de calcul pour une plage de fonctions de Green t_G affectées au domaine d'intérêt, et les temps de calcul pour résoudre les courants tunnel pour les pixels t_{pix} de l'image. Toutefois, une légère différence est perceptible : la présence du temps t_{ref} entre crochets pour l'utilisation du calcul de référence. Nous avons inclus ce terme pour montrer que le calcul de référence peut paralléliser le temps de calcul des fonctions de Green. Il est important de faire remarquer que cette méthode implique une gestion et des étapes différentes nécessitant des temps d'accès au disque et de communication supplémentaire sur le réseau.

Tout d'abord, regardons en détail les coûts d'initialisation et de gestion parallèle. Typiquement, nous avons un temps de gestion du serveur de $t_o \sim 1.9$ secondes.

Le serveur doit aussi distribuer à tous les $(p - 1)$ noeuds le fichier d'entrée qui définit le système STM d'intérêt. Cette opération est effectuée une fois au début du programme et implique un temps de communication t_{def} d'environ 0.15 seconde. Le temps d'initialisation de la sous-routine de Green est plus conséquent $t_i \sim 10.3$ secondes. Il est surtout au premier appel, car le système de STM est conservé en mémoire entre les prochains passages et l'initialisation des fiches ne demande qu'un temps t_{ii} d'environ 3.3 secondes.

Pour évaluer les temps de communication des tâches t_{com} entre le serveur et les noeuds, nous allons présenter un exemple concret de communication amené par le schème de parallélisme maître-esclave. Dans cet exemple, nous décrirons de façon exhaustive les coûts du parallélisme des N_{pix} pixels de l'image STM, et pour lesquels nous supposons un passage unique sans utilisation du calcul de référence. Les temps d'exécution parallèle dépendent de la division de la tâche et de son balancement sur les noeuds dédiés aux calculs. Plusieurs distributions de pixels sur les noeuds sont possibles, mais nous considérons un balancement des N_{pix} pixels sur les $p - 1$ processeurs.

Nous obtenons de la division entière :

$$n_{pix} = \text{int} \left[\frac{N_{pix}}{p-1} \right],$$

et du reste de division (ou modulo) :

$$m = \text{mod} \left[\frac{N_{pix}}{p-1} \right].$$

Nous avons donc deux ensembles de tâches : $p - 1 - m$ paquets de taille n_{pix} , et m paquets de taille $n_{pix} + 1$ à exécuter dans le programme parallèle.

Le serveur communique alors les tâches spécifiques pour chacun des noeuds et reçoit les résultats des pixels une fois le calcul complété par les noeuds. Il faut rappeler

que le STM virtuel permet également de faire de la spectroscopie pour la plage de tension comprise dans N_e et aussi produire des images pour plusieurs valeurs constantes des modes courant constant ou hauteur constante. Dans ce cas, chaque pixel sera évalué pour toutes les tensions présentes dans la plage des canaux N_e et pour tous les N_{fix} demandés.

Nous allons discuter des temps de communication t_{com} affiliés aux calculs de pixels, soit le temps d'envoi t_{send} et de réception t_{recv} . Premièrement, la communication du serveur avec le noeud (t_{send}) se fait en mode multi-message. Nous incluons dans $t_{send}(n_{pix}, N_e, N_{fix})$, le temps de communication du message d'envoi pour transmettre les données du calcul qui sont dédiées à un noeud. Ce terme comprend le message d'entête du programme parallèle pour configurer le noeud et le préparer aux messages suivants : soit la liste de n_{pix} pixels et les N_{fix} valeurs pour le mode courant constant ou hauteur constante. La taille du message sera la somme de tous les messages avec l'ajout des entêtes MPI pour créer les paquets de communication sur le réseau. Deuxièmement, le serveur connaît le nombre de pixels à recevoir du noeud, la communication des résultats se fait alors avec un seul message. Le coût de réception du résultats est quant à lui $t_{recv}(n_{pix}, N_e, N_{fix})$, car la taille du message sera le produit de toutes les combinaisons de pixels possibles à partir du message d'envoi avec une entête MPI. La taille des messages d'envoi et de réception dépend donc de la description du calcul à effectuer pour la liste de pixels. Les pixels sont évalués pour toutes les constantes d'images N_{fix} demandées et pour toutes les tensions présentes dans la plage des canaux N_e .

Les paquets de communication avec les noeuds impliquent des temps pour le transfert des données. Cependant, un noeud peut communiquer avec le serveur s'il est indépendant des autres noeuds. La réception des courants tunnel s'effectue alors à mesure que les noeuds terminent leurs tâches et que le serveur est disposé à récupérer les résultats des pixels. Le serveur transmet les messages aux noeuds un à

un, ce décalage des messages à l'envoi permet une arrivée plus ordonnée des messages à la réception. Par contre, la différence de taille entre les messages d'envoi et de réception implique tout de même une contribution de temps excédentaire. Le coût effectif de la communication avec le serveur se réduit alors au coût net des messages. Considérons le cas $m = 0$, deux coûts des messages effectifs t_{com} sont possibles selon la taille relative des messages d'envoi t_{send} et de réception t_{recv} en fonction de n_{pix} , N_e , N_{fix} .

$$t_{com} = \begin{cases} (p-1)t_{send} + t_{recv} & , \text{ si } t_{send} \geq t_{recv} \\ t_{send} + (p-1)t_{recv} & , \text{ si } t_{send} \leq t_{recv} \end{cases} \quad (5.8)$$

Dans le cas où beaucoup de pixels sont à évaluer, ou que beaucoup de valeurs sont à évaluer à chaque pixel, la réception des résultats sera plus coûteuse que l'envoi. La latence se situe au niveau des $p-1$ noeuds, comme illustré à la figure 5.1a. Inversement, pour le cas où il n'y a que peu de pixels à calculer, les messages d'envoi auront un temps plus important que la réception des résultats, la latence se situe au niveau du serveur (figure 5.1b).

Dans le cas où $m > 0$, la réception des calculs des noeuds calculant n_{pix} peut donc se faire pendant que les m noeuds qui traitent les paquets $n_{pix} + 1$ ne sont pas encore complétés. Nous avons inclus un exemple de cette situation à la figure 5.1c. Nous devons donc considérer le transfert des noeuds calculant n_{pix} pendant le laps de temps requis pour le calcul du pixel supplémentaire des m noeuds. Il nous faut utiliser ici, la fonction reste-positif $L[x]$ pour retrancher au temps la communication pendant le calcul du pixel excédentaire.

$$L[x] = \begin{cases} x & , \ x > 0 \\ 0 & , \ x < 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

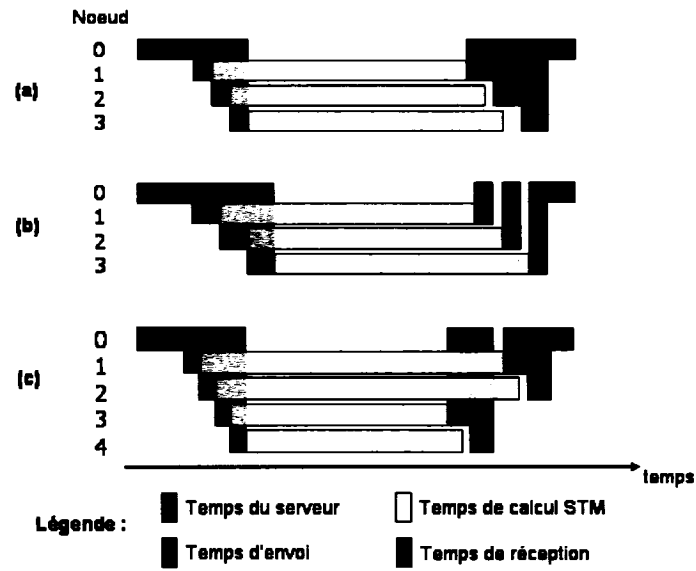


FIG. 5.1 Exemple du temps d'exécution du programme parallèle sur les noeuds pour le schème maître-esclave, où le serveur est le noeud 0. La latence des calculs est visible par les espaces entre les étapes du programme. (a) Cas $m = 0$ avec $t_{send} < t_{recv}$, la latence est au niveau des noeuds. (b) Cas $m = 0$ avec $t_{send} > t_{recv}$, la latence est au niveau du serveur. (c) Cas asymétrique $m = 2$, on voit que les noeuds (3-4) affectés avec les paquets de pixels n_{pix} ont réussi à transférer les données avant la fin des m noeuds (1-2) de taille $n_{pix} + 1$.

Pour fin d'exemple, nous allons présenter le résultat de la formulation du coût de communication d'un cas précis, tel que :

$$\begin{aligned} t_{recv}(n_{pix} + 1, N_e, N_{fix}) &\geq t_{send}(n_{pix} + 1, N_e, N_{fix}) \\ t_{recv}(n_{pix}, N_e, N_{fix}) &\geq t_{send}(n_{pix}, N_e, N_{fix}) \end{aligned} \quad (5.10)$$

Nous référons à ces temps seulement avec la dépendance en taille de pixels pour alléger la notation. La formulation du temps de communication effectif pour cette distribution asymétrique $m > 0$ est alors :

$$\begin{aligned} t_{com} &= t_{send}(n_{pix} + 1) + m \cdot t_{recv}(n_{pix} + 1) \\ &+ L[(p - m - 1) \cdot t_{recv}(n_{pix}) + t_{send}(n_{pix}) - t_{pix}(1)] \end{aligned} \quad (5.11)$$

Nous remarquons dans l'équation 5.11 que la communication effective du cas asymétrique est basée sur la formulation de l'équation 5.8 mais divisée en deux pour les deux tailles de paquets de pixels. La première ligne considère le temps effectif de communication des paquets de taille $n_{pix} + 1$ sur les m processeurs. La deuxième ligne utilise la fonction positive $L[x]$ pour décrire le transfert qui peut être incomplet des $p - m - 1$ noeuds qui s'occupent des tâches de taille n_{pix} . Si la communication des messages est $(p - m - 1) \cdot t_{com}(n_{pix}) \leq t_{pix}(1)$, il n'y aura aucune latence comme décrit par la fonction $L[x]$. Dans ce cas, le temps de communication est réduit grâce au supplément de temps nécessaire au calcul des m noeuds, comme l'exemple de la figure 5.1c.

Nous avons donc dérivé les formules complètes qui explicitent le coût effectif de temps de communication avec les noeuds pour la distribution des N_{pix} pixels à calculer pour un balancement optimal. Le coût de communication pour le parallélisme des pixels est minimal : nous envoyons la position des pixels et nous recevons

la valeur du courant tunnel. Aucune autre information n'a à être partagée pour le calcul en parallèle d'une image STM, ce qui explique des temps extrêmement courts. Typiquement, le temps de communication de 300 pixels entre le noeud et le serveur est inférieur à 0.002 seconde. Dans un essai de passage multiple pour lequel nous calculons seulement 14 pixels, nous avons mesuré des temps d'envoi et de réception de respectivement 0.00015 et de 0.0008 seconde ! Si nous ajoutons plusieurs hauteurs pour lesquelles nous effectuons un calcul spectroscopique des pixels de l'image, le nombre de pixels total effectif devient nettement plus considérable et les temps de communication augmentent également. Par exemple, pour des paquets de pixels de 1324 et 3154 courants tunnel, les messages d'envoi du serveur avec un noeud sont respectivement 0.01 seconde et 0.04 seconde , et sont de 0.05 et 0.29 seconde pour la réception. Ces temps sont donc nettement inférieurs aux temps de calcul des courants tunnel, qui eux nécessitent plusieurs minutes.

Nous avons donc montré une formule générale pour décrire les temps de communication pour le schème de parallélisation maître-esclave. Néanmoins, les temps de communication sont négligeables pour les pixels. Ceci nous permet d'envisager des performances d'accélération remarquables. Toutefois, d'autres coûts de communication s'ajoutent avec l'utilisation du calcul de référence, ce qui explique la dépendance en N_e des termes de communication.

5.3 Accélération des pixels

Notre première orientation de parallélisme porte sur le calcul des pixels. Dans le cas d'un balancement optimal ($m = 0$), la formule du coût théorique du calcul parallèle de l'image STM sur $p - 1$ processeurs devient :

$$\begin{aligned}
t_p &= t_o + t_{def} + t_{com} \\
&+ t_i + t_G(N_e) + t_{pix}(N_e, n_{pix})
\end{aligned} \tag{5.12}$$

Le temps séquentiel s'écrit également en considération de $p - 1$ paquets de n_{pix} :

$$\begin{aligned}
t_s &= t_i + t_G(N_e) + t_{pix}(N_e, N_{pix}) \\
&= t_i + t_G(N_e) + (p - 1) \cdot t_{pix}(N_e, n_{pix})
\end{aligned} \tag{5.13}$$

où la fraction $1 - h$ du temps de calcul dédiée aux pixels est :

$$1 - h = \frac{t_{pix}(N_e, N_{pix})}{t_i + t_G(N_e) + t_{pix}(N_e, N_{pix})} \tag{5.14}$$

L'accélération est décrite par le gain du temps parallèle sur le temps séquentiel :

$$\mathbb{A} = \frac{t_i + t_G(N_e) + (p - 1)t_{pix}(N_e, n_{pix})}{t_o + t_{com} + t_i + t_G(N_e) + t_{pix}(N_e, n_{pix})} \tag{5.15}$$

Comme nous avons vu, les temps d'initialisation et de communication sont beaucoup moins significatifs que le temps accordé au calcul des pixels et des fonctions de Green, nous pouvons donc négliger la contribution de ces derniers, et alors :

$$\frac{t_i + t_o + t_{com}}{t_{pix}} \ll \frac{t_G}{t_{pix}} \tag{5.16}$$

La formule d'accélération se réduit alors à :

$$\mathbb{A} = \frac{\frac{t_G(N_e)}{t_{pix}(N_e, n_{pix})} + (p - 1)}{\frac{t_G(N_e)}{t_{pix}(N_e, n_{pix})} + 1} = \frac{R + p - 1}{R + 1} \quad (5.17)$$

où nous définissons alors le ratio $R = \frac{t_G(N_e)}{t_{pix}(N_e, n_{pix})}$, qui spécifie la proportion de temps du calcul entre le calcul des fonctions de Green et le calcul des pixels. Cette formule dépend principalement du ratio de temps de calcul des pixels R et de la distribution des pixels sur les $p - 1$ noeuds effectifs dédiés aux calculs des pixels. La figure 5.2a présente l'accélération théorique selon ce ratio R qui dicte également l'efficacité de notre parallélisme. Nous n'aurons pas d'accélération substantielle si la majorité du temps de calcul est pour les fonctions de Green car tout les noeuds effectueront cette tâche prédominante. À l'opposé, si le temps de calcul des pixels est la partie dominante du calcul de l'image STM, la division des pixels en parallèle permet alors de réduire efficacement le temps de calcul. L'efficacité du calcul selon le ratio R est présentée à la figure 5.2b. Il faut noter que dans le schème de parallélisme maître-esclave, le serveur ne contribue pas au calcul et pénalise donc notre efficacité. Dans le cas de deux processeurs, seulement un des deux processeurs contribue au calcul donc l'efficacité est divisée en deux. Lorsque $R = 1$, les temps de calcul des fonctions de Green et des pixels s'équivalent. Dans ce cas, peu importe le nombre de noeuds, seulement la moitié du calcul (celui des pixels) sera divisé en parallèle, ce qui également divise notre efficacité en deux.

Nous présentons à la figure 5.3 les performances des calculs d'images STM pour quatre grilles de pixels (paquets de 324, 676, 2704 et 4096 pixels notés «P» dans la légende) et deux tensions (0.5 et 1.0 V notées «V» dans la légende) pour lesquelles 11 et 21 canaux d'énergie doivent être calculés¹. Dans ce graphique, seulement le calcul des pixels est parallélisé sur les noeuds effectifs (qui n'incluent pas le serveur).

¹Intégrales en énergie résolues avec un pas de 50 meV.

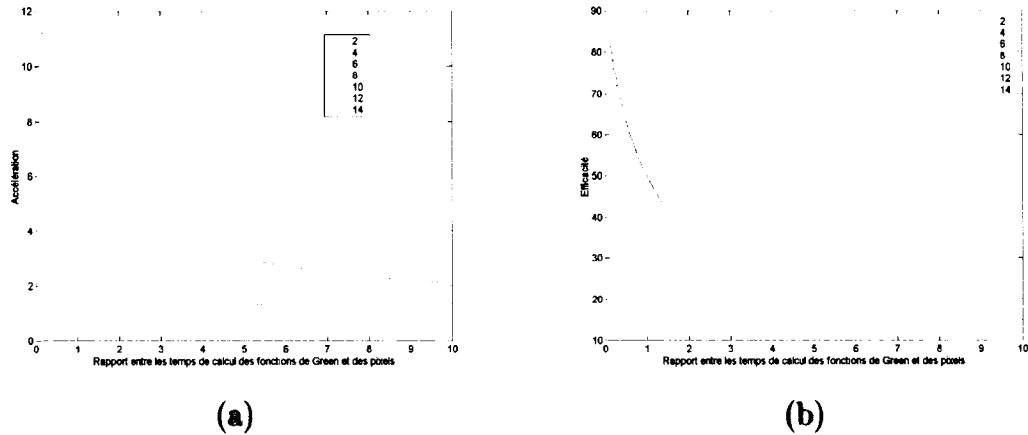


FIG. 5.2 Accélération (a) et efficacité (b) théorique du calcul parallèle de 2 à 14 processeurs selon le rapport $R = \frac{t_G(N_e)}{t_{pix}(N_e, n_{pix})}$ et en négligeant l'initialisation et la communication.

Nous présentons les résultats avec deux courbes de performance : (a) l'accélération relative qui consiste au gain fait par l'ajout de plus de noeuds au programme parallèle et, (b) l'efficacité du programme parallèle pour le calcul des courants tunnel. La courbe théorique présentée suppose que tout le calcul est divisible et peut être distribué en parallèle, autrement dit que $h = 0\%$, et ce, sans coût de communication qui lui confère une efficacité de parallélisme de 100%. Il est à remarquer que nous présentons des courbes de performance effectives et non pas celles qui comparent le programme parallèle à celui séquentiel. Ces deux programmes ne sont pas identiques à ce qui attrait à la gestion du calcul STM, car le programme parallèle utilise les fiches d'initialisation différemment. Le programme parallèle surpasse le programme séquentiel et offre des performances surlinéaires.

La division des pixels de l'image et la distribution de leur calcul en parallèle sur les noeuds diminuent le temps de calcul et réduisent le temps de production de l'image. Dans cette approche, le calcul des fonctions de Green résolue en énergie est réalisé entièrement sur chaque noeud. Le gain est alors plus important lorsque la fraction

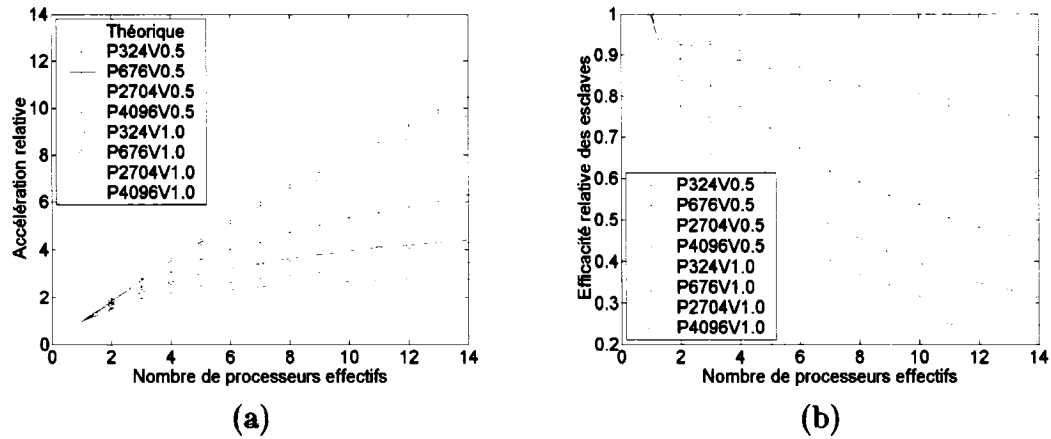


FIG. 5.3 Performance du parallélisme des pixels du programme *STM-GREEN* sur les processeurs de la grappe. (a) Accélération relative (a) Efficacité relative. Les images sont évaluées à deux tensions, impliquant un nombre différent de canaux d'énergie, pour différents nombres de pixels (324, 676, 2704 et 4096) distribués en parallèle. Seulement les processeurs effectifs dédiés aux calculs des courants tunnel sont considérés.

de temps de calcul R est dominée par le calcul des pixels. Nous avons donc une accélération plus notable dans le cas d'images constituées d'un grand nombre de pixels. Les images avec peu de pixels ont cette fraction concentrée sur les fonctions de Green et ne bénéficient pas aussi bien du parallélisme. Nous voyons aussi l'effet de cette tendance entre les images à 0.5 et à 1.0 V. Les images pour lesquelles on doit résoudre un nombre plus grand de fonctions de Green conduisent à une accélération et une efficacité plus faible, parce que la partie indivisible du calcul h augmente avec le nombre de fonctions de Green. Nous remarquons aussi dans cette figure que le parallélisme relatif plafonne à une tension de 0.5 V malgré l'augmentation de pixels de 2704 à 4096. La fraction du calcul admissible au parallélisme est donc identique. Cela nous indique que les temps de la gestion du programme, d'initialisation et de communication deviennent importants avec ce faible nombre de canaux d'énergie. L'accélération ne peut être améliorée que si le ratio entre les fonctions de Green et les pixels devient plus important sur ces termes de coût, comme c'est le cas de ces

mêmes images avec les tensions de 1.0 V. L'efficacité du parallélisme est donc plus grande quand le ratio R est en faveur des pixels, comme prédit par notre analyse.

5.4 Calcul de référence

La constatation du parallélisme des pixels est que le calcul des fonctions de Green est le calcul le plus coûteux dans l'évaluation de l'image STM. Le calcul des fonctions de Green en énergie est indépendant et est donc propice au parallélisme. Nous pouvons alors écrire ces matrices sur disque afin de les réutiliser, ce qui est plus efficace que les recalculer à nouveau. Les matrices de Green en énergie des différents blocs du système STM permettent de reconstruire les matrices des contacts Γ_{surf}^0 et Γ_{tip}^0 , que nous avons besoin pour évaluer les matrices de transmission.

Cette méthode, appelée le calcul de référence, est divisée en deux étapes : la création des matrices disque pour une fenêtre d'énergie et la lecture des fonctions de Green pour recréer rapidement les matrices de transmission nécessaires au calcul de nos pixels. Pour la partie écriture du calcul de référence, nous divisons la fenêtre d'énergie de façon optimale sur les noeuds. Considérons une fenêtre d'énergie entre deux tensions $V1, V2$ avec un incrément de résolution E_{inc} donnant lieu à N_e canaux,

$$N_E = \frac{|V1 - V2|}{E_{inc}} \quad (5.18)$$

Chaque noeud aura donc une parcelle de la fenêtre des fonctions de Green à calculer. Nous obtenons la taille des ensembles de tâches avec la division entière $n_e = \text{int} \left[\frac{N_e}{p-1} \right]$ et le modulo (reste de la division) $m = \text{mod} \left[\frac{N_e}{p-1} \right]$. Nous retrouvons $p - 1 - m$ paquets de taille n_e et m paquets de taille $n_e + 1$ pour la fenêtre

partitionnée sur les $p - 1$ noeuds. Le calcul de référence écrit les matrices dans des fichiers binaires gérés par registre. Des temps d'accès aux disques locaux sont présents pour écrire les résultats de chaque bloc pour chaque énergie à un emplacement de registre. Ces temps d'accès au disque dépendent du nombre de canaux d'énergie n_e et de la taille des fonctions de Green du système.

Les temps de communication des fichiers de référence sont inclus dans les messages d'envoi et de réception. Pour un balancement asymétrique m , les étapes du calcul de référence nous permette d'écrire la formule de temps suivante,

$$\begin{aligned}
 t_{ref} = & (p - 1)t_{send}(0_{pix}, n'_e) \\
 & + t_G(ne + 1) \\
 & + L[(p - m - 1)t_{recv}(0_{pix}, n_e) - t_G(1)] + mt_{recv}(0_{pix}, n_e + 1) \\
 & + t_{jnd}(N_E) \\
 & + (p - 1)t_{send}(n_{pix}, N_e)
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

En premier, on communique à chaque noeud une zone de la fenêtre d'énergie n'_e à traiter avec un temps : $(p - 1)t_{send}(0_{pix}, n'_e)$. Nous différencions ici les messages qui contiennent l'information propre au calcul de la fenêtre d'énergie n'_e et les messages impliquant le transfert de fichier de référence de taille n_e . On remarque que la communication d'aucun pixel 0_{pix} n'est nécessaire car le calcul de référence n'évalue pas de courants tunnel. Ces messages prennent des temps plus faibles qu'une communication de pixels.

Par la suite, les calculs de référence s'effectuent sur les noeuds avec un temps $t_G(n_e + 1)$, car la plus grande fenêtre d'énergie sera latente. Dans un balancement parfait, ce temps est évidemment $t_G(n_e)$. Une fois les différents canaux évalués,

il faut les unir pour compléter la fenêtre d'énergie totale à considérer pour notre expérimentation. Nous assemblons toutes les parties de la fenêtre d'énergie sur le serveur. Nous devons donc transférer les fichiers de référence entre les noeuds et le serveur à cette fin. La manipulation d'un fichier de référence de taille n_e requiert un temps $t_{recv}(0_{pix}, n_e)$ sur le réseau de la grappe et sur les disques. Comme les débits matériels des disques sont entre 40 - 55.5 Mb/sec et celui du réseau de la grappe de 1.5 Gb/sec, ce sont les disques qui sont les gouleaux d'étranglement. Une fois tous les fichiers reçus, le serveur peut assembler le fichier de référence complet en un temps $t_{jnd}(N_e)$. Ensuite, le fichier de référence complet de taille N_e doit être redistribué à tous les noeuds pour utilisation lors du prochain envoi de pixels, ce qui nécessite un temps : $(p - 1)t_{send}(n_{pix}, N_e)$.

Typiquement, le temps de calcul d'un canal d'énergie est plus important que la communication d'une partie de la fenêtre : $t_{calc-ref}(1) \gg (p - m - 1) \cdot t_{comm-recv}(0, n_e)$. Comme nous avons explicité pour la communication des pixels, seulement les m noeuds affectés avec $n_e + 1$ canaux seront latents en communication. Les autres noeuds $p - m - 1$ auront le temps de transmettre en partie les résultats de leurs fichiers de référence. Nous considérons donc le transfert non-négligeable partiel des fichiers de référence pendant la latence de calcul des fenêtres plus étendues dans la formule de temps. Ajoutons que seulement le transfert des fichiers de référence a de l'importance, car $t_{send}(n'_e) \ll t_{recv}(n_e)$.

Dans le cas d'un balancement $m = 0$, le plein transfert doit être réalisé. L'expression du coût devient alors :

$$\begin{aligned}
t_{ref} &= (p-1)t_{send}(0_{pix}, n'_e) \\
&+ t_G(ne) \\
&+ (p-1)t_{recv}(0_{pix}, n_e) \\
&+ t_{jnd}(N_E) \\
&+ (p-1)t_{send}(n_{pix}, N_e)
\end{aligned} \tag{5.20}$$

Le résultat du parallélisme des fonctions de Green en énergie dans le cadre d'un calcul de référence est présenté à la figure 5.4. Nous avons réalisé ce calcul pour trois fenêtres d'énergie : (-0.5 à 0.5), (1.0 à -1.0) et (-2.5 à 2.5) eV avec une résolution énergétique 50 meV, et qui possèdent respectivement 10, 20 et 30 énergies discrètes. Évidemment, plus le nombre de fonctions de Green à calculer est élevé, plus le parallélisme est efficace. La plus petite fenêtre d'énergie ne contient que 10 valeurs et donc, ne peut pas être parallélisée sur plus de 10 processeurs. Nous pouvons aussi percevoir des changements de pente dans les courbes suite aux changements de taille des paquets de la division. Les calculs de référence montrent beaucoup de communication à cause des transferts des fichiers sur le réseau entre les noeuds et le serveur.

Les temps de transfert du calcul de référence sont plus conséquents que la communication quasi-nulle des pixels. Nous présentons les temps associés à ces fichiers au tableau 5.1. Les fenêtres d'énergie plus larges requièrent un temps de manipulation plus élevé non seulement par la taille, mais aussi par la latence de transfert des noeuds. Il est important de noter que ces temps varient beaucoup car ils dépendent de l'utilisation momentanée des disques du serveur et ne sont présentés qu'à titre indicatif.

Le calcul de référence est associé à une seule construction précise, pour une fenêtre d'énergie donnée. Comme nous l'avons vu, l'approximation du premier ordre nous

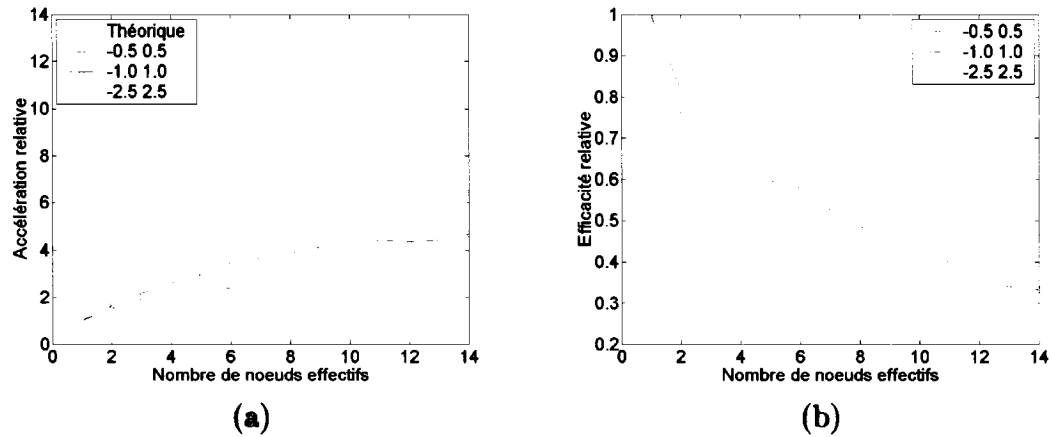


FIG. 5.4 Performance du calcul de référence en parallèle sur les processeurs de la grappe. Elle correspond au parallélisme des fonctions de Green du système STM, pour différentes fenêtres d'énergie de -0.5 à 0.5, 1.0 à -1.0 et -2.5 à 2.5 eV avec une résolution énergétique 50 meV. Seulement les processeurs dédiés aux calculs sont considérés. (a) Accélération relative (b) Efficacité relative

Nombre de Canaux	41	101
Temps fichier partiel (secondes)	4-5	12-20
Temps pour joindre (secondes)	3	16
Taille du fichier surface/pointe (Mb)	38 et 1.1	192 et 4.8
Temps fichier complet (secondes)	7-12	80-100

TAB. 5.1 Manipulation des fichiers de référence pour deux fenêtres d'énergies avec 14 noeuds effectifs.

permet de considérer le système STM en deux parties isolées, la pointe et la surface. Les deux fichiers de référence, un pour la pointe et l'autre pour la surface, sont spécifiques à chaque système STM. En effet, la combinaison des blocs et de l'échantillonnage $\mathbf{k}$ crée des matrices uniques pour le système STM. Donc, les matrices des contacts générées par le calcul de référence sont spécifiques à l'arrangement final du STM. Ceci est en partie causé par l'emboîtement des supercellules, notamment pour la supracellule comprenant les réservoirs de la pointe et de la surface, qui définissent une intégration particulière entre les zones de Brillouin entre les différents réseaux. Les matrices sur disque qui sont générées par le calcul de référence devront être recalculées si nous modifions l'un des éléments suivants :

1. La décomposition récursive des fonctions de Green définies par l'agencement spécifique des blocs ;
2. Les éléments chimiques (atomes) et leurs positions donnant lieu aux matrices de recouvrement et d'Hamiltonien ;
3. L'échantillonnage dans l'espace $\mathbf{k}$ à travers l'agencement des réseaux réciproques ;
4. L'intégrale en énergie qui nécessite la résolution des fonctions de Green pour chaque énergie de l'incrément E_{inc} .

À noter que lors de la réutilisation des matrices pour le calcul du courant d'un pixel, nous pouvons utiliser un multiple de l'incrément énergétique (E_{inc}) du calcul de référence pour augmenter le pas de l'intégrale et réduire son coût. Cette option nous permet d'accélérer davantage le calcul des pixels afin de produire des images un peu moins précises mais beaucoup plus rapidement. De plus, l'utilisation du calcul de référence nécessite moins de mémoire. Ce qui est aussi vrai lors de la création des matrices car la fenêtre d'énergie est divisée entre les noeuds, mais aussi lors du calcul des pixels car le calcul des matrices de contact nécessite beaucoup de

ressources par la nature des régions semi-infinies du calcul.

5.5 Parallélisme des pixels en utilisant le calcul de référence

Le parallélisme complet du calcul d'images STM s'obtient avec le calcul parallèle des fonctions de Green pour ensuite calculer les pixels de l'image. Nous montrons les performances qu'apportent le calcul de référence dans le calcul des images aux figures 5.5 et 5.6. Pour fin de comparaison, nous avons aussi ajouté les courbes de performance du parallélisme uniquement basé sur les pixels. Nous remarquons que le parallélisme est alors optimal car les deux régions coûteuses du calcul peuvent être réparties en parallèle et nous surpassons de beaucoup le parallélisme limité sur les pixels. Les coût de communication obtenus par le transfert des fichiers de référence ne nuit pas aux performances, car le temps requis pour cette opération est très faible comparativement au temps de calcul des pixels. Cela prouve que le calcul des fonctions de Green est une étape coûteuse dans le calcul des courants tunnel et que le calcul de référence en parallèle permet d'améliorer substantiellement les temps de génération de l'image. Une fois les fichiers de référence générés, nous pouvons produire les images STM (pour tous les modes et paramètres du microscope) avec seulement des multiplications de matrices pour obtenir la transmissions, car aucun autre calcul des fonctions de Green, ni inversion de matrices, n'est nécessaire.

5.6 Utilisation des matrices de référence déjà calculées

Supposons que le calcul de référence est déjà exécuté et que les fichiers de référence du système pour lequel nous désirons produire une image sont prêts. L'image peut alors être produite très rapidement et la fraction du calcul apte au parallélisme est optimale. En négligeant la communication et l'initialisation, la formule

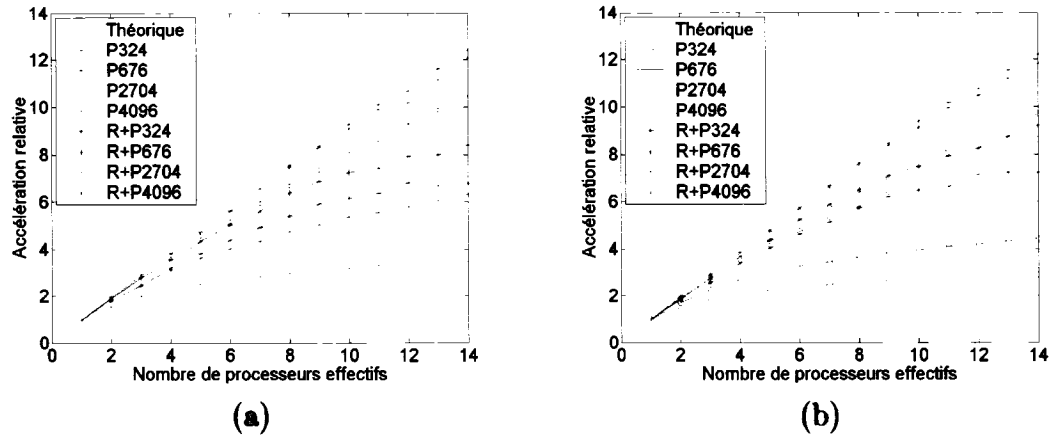


FIG. 5.5 Accélération du parallélisme du calcul avec un calcul de référence sur la grappe de calcul. Le calcul de référence est exécuté pour une fenêtre de -1.0 à 1.0 eV avec une résolution de 50 meV, ensuite le passage multiple permet d'évaluer des images STM de différents nombres de pixels : 324 , 676 , 2704 et 4096 ($R+P$). Seulement les processeurs effectifs dédiés aux calculs des courants tunnel sont considérés. Nous comparons les résultats d'Accélération avec le parallélisme simple de pixels (P), pour des tensions de (a) 0.5 V et (b) 1.0 V.

d'accélération devient :

$$A \approx p - 1 + R \quad (5.21)$$

L'accélération suit alors la tendance théorique, comme témoigne la figure 5.7a, car la communication des pixels est négligeable. Nous atteignons cette performance puisqu'aucune fonction de Green ne doit être calculée, et donc le ratio de parallélisme est concentré sur les pixels. Les calculs d'images avec des ratios R dominés par le calcul des fonctions de Green bénéficient grandement de cette approche (faible nombre de pixels). Nous obtenons même des résultats surlinéaires car les images produites avec les matrices de référence évitent les calculs des fonctions de Green et n'incluent pas le coût de production du calcul de référence. Il y a alors une

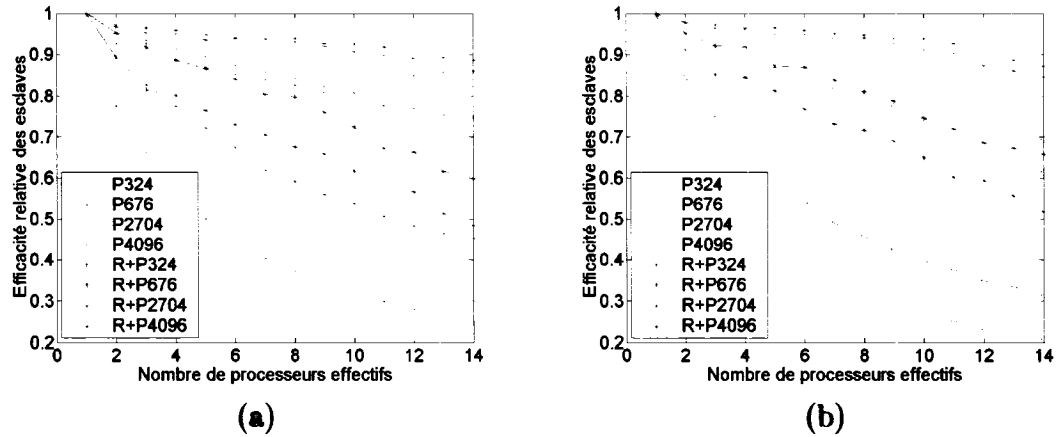


FIG. 5.6 *Efficacité du parallélisme du calcul avec un calcul de référence sur la grappe de calcul. Le calcul de référence est exécuté pour une fenêtre de -1.0 à 1.0 eV avec une résolution de 50 meV, ensuite le passage multiple permet d'évaluer des images STM de différents nombres de pixels : 324, 676, 2704 et 4096 (R+P). Seulement les processeurs effectifs dédiés aux calculs des courants tunnel sont considérés. Nous comparons les résultats avec le parallélisme simple de pixels (P). Efficacité relative pour une tension de : (a) 0.5 V et (b) 1.0 V.*

différence dans les temps de gestion/initialisation du programme par rapport aux fonctions de Green, tel que :

$$t_i(G, pix) > t_i(0, pix) \quad (5.22)$$

L'impact est alors plus important lorsqu'il y a très peu de pixels et ceci explique les pentes légèrement plus grandes que 1 pour les images de 324 pixels, car pour 14 processeurs le temps d'initialisation représente 30% du temps de calcul des pixels. Par ailleurs, ce graphique prouve également que la communication est quasi-nulle dans le parallélisme des pixels et une fois le calcul de référence complété le calcul des images en parallèle offre une performance quasi-idéale.

Le gain de performance lorsque nous évitons le calcul des fonctions de Green permet

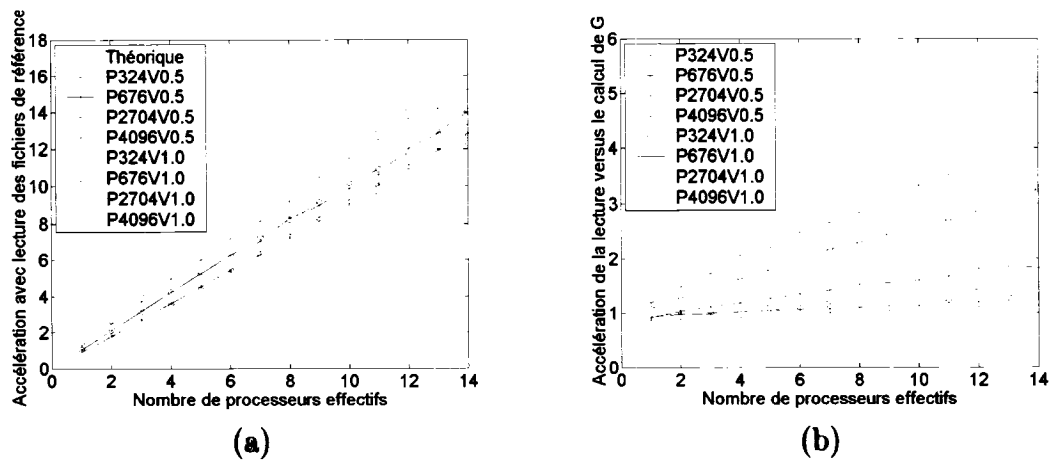


FIG. 5.7 Gain de performance du programme parallèle qui lit des matrices de référence à partir du disque comparativement au calcul complet pour produire des images STM constitués de 324, 676, 2704 et 4096 pixels pour des tensions de 0.5 et 1.0 V. Il ne s'agit pas d'une vraie courbe d'accélération, car le temps de calcul pour les fichiers de référence ne sont pas inclus. (a) Gain en considération des $p - 1$ processeurs effectifs à la tâche par rapport au calcul complet séquentiel (un processeur). (b) Gain pour un nombre de processeurs donné de la lecture des matrices de référence comparée avec le calcul complet du programme parallèle.

Nombre de pixels	Tension (V)	Séquentiel (sec)	Para1 (sec)	Para2(sec)
324	0.5	751.3	148.6	49.2
	1.0	981.7	159.3	60.6
676	0.5	1330.4	201.7	99.9
	1.0	1638.6	214.7	116.7
2704	0.5	4689.5	454.4	364.5
	1.0	5698.8	545.6	446.5
4096	0.5	7042.7	652.6	547.2
	1.0	8374.5	832.7	681.9

TAB. 5.2 Temps de calcul des images STM pour différents nombres de pixels et différents canaux d'énergie créés par la différence de potentiel (V). Nous comparons les temps séquentiels contre le temps parallèle utilisant 14 processeurs effectifs : pour le parallélisme complet du calcul de référence et pixels en parallèle (Para1) et des pixels qui utilisent les résultats du calcul de référence (Para2).

des performances optimales. À la figure 5.7b, nous comparons le gain qu'apporte la lecture du fichier de référence pondéré avec le parallélisme des pixels qui doivent évaluer ces matrices de Green. Lorsque le ratio du temps de calcul accordé aux fonctions de Green est important, et par ce fait défavorable au parallélisme des pixels, l'utilisation du calcul de référence est alors très efficace. L'accélération présentée comble ce désavantage et limite le calcul au pixel uniquement.

Les temps de production des images STM avec les différentes méthodes de parallélisme pour 14 processeurs sont présentés au tableau 5.2. Nous remarquons immédiatement le gain appréciable qu'amène le calcul parallèle des images STM. Nous constatons que les performances du parallélisme d'une image STM avec le calcul de référence et l'évaluation des pixels amène des temps jusqu'à 10 fois plus courts que le temps séquentiel, dépendamment du ratio R du calcul entre les pixels et les fonctions de Green. Tandis que l'utilisation d'un calcul de référence (Para2) permet des temps de calcul d'image plus rapides car les matrices ont déjà été calculées. Une image STM peut maintenant être produite en quelques minutes au lieu de plusieurs heures.

5.7 Approche de temps-réel

Dans un contexte d'imagerie temps-réel qui utilise des algorithmes itératifs d'ajout de pixels, nous désirons calculer un faible nombre de pixels et afficher des images même partielles à l'utilisateur. Nous traiterons ce dernier cas avec l'accélération des pixels avec l'aide du passage multiple.

Le programme utilise toujours l'algorithme du passage multiple pour exécuter les tâches soumises par le serveur. Les calculs STM sont effectués pour le même système et la définition de ce dernier est conservée sur la mémoire des noeuds. Cette approche permet de basculer entre les différents types de calcul, soit entre le calcul de référence et le calcul des courants tunnel. Le passage multiple pour les courants tunnel permet d'évaluer différents paquets de pixels pour différentes conditions d'imagerie STM. L'algorithme change les conditions d'évaluation des pixels en réutilisant au mieux la mémoire grâce à la gestion des fiches implémentées. Nous avons spécifiquement développé cet algorithme afin de conserver les matrices de Green en mémoire entre les passages pour accélérer le calcul des pixels qui nécessite seulement de recalculer les matrices de recouvrement pour chacun des pixels. Toutefois, avec cette optimisation, il faut annoncer une étape à l'avance quel sera le calcul subséquent. Le noeud configure en conséquence les fiches pendant la sortie de son calcul. Il conserve alors les matrices de Green en énergie propices aux calculs des canaux d'énergie des prochains pixels qui seront envoyés sur les noeuds au prochain passage.

Le temps de calcul des courants tunnel dépend du nombre de canaux d'énergie pour lesquels la matrice de transmission doit être évaluée. La résolution en énergie est définie par l'incrément E_{inc} que nous utilisons pour intégrer le courant ou pour partitionner une fenêtre d'énergie avec le calcul de référence. Nous avons inclus la possibilité de calculer les courants tunnel plus rapidement en utilisant un multiple

de la résolution des matrices de référence entreposées. Ainsi, l'utilisateur peut estimer les courants tunnel et afficher les pixels plus rapidement sans avoir nécessairement une convergence du courant tunnel. Par la suite, les pixels peuvent être recalculés avec précision pour bien quantifier les contrastes. Le calcul de référence peut donc être réalisé avec une très haute résolution en énergie et toutefois permettre une évaluation plus grossière et rapide des courants tunnel.

Pour une tension de 0.1 V à une résolution de 100 meV, le calcul des pixels peut alors devenir très rapide avec l'utilisation du passage multiple. Une image STM grossière de 324 pixels (0.7 Å de résolution) peut être calculée en près de 22 secondes sur 10 noeuds. Le calcul de référence évalué pour une fenêtre de -0.5 à 0.5 eV nécessite 56 secondes. La même image calculée avec le programme séquentiel prend 514 secondes.

Le passage multiple rencontre toutefois une limitation car le temps d'initialisation t_i devient non-négligeable pour un petit nombre de pixels. La distribution d'un faible nombre de pixels n'amène qu'une partie infime du calcul apte au partitionnement et donc, le parallélisme et les optimisations sont moins efficaces. Cela permet tout de même de calculer quelques pixels plus rapidement afin de les afficher et de traiter ces résultats pour trouver les prochains pixels à évaluer. Cette optimisation est par contre limitante, car pour changer le mode du microscope ou la tension, nous devons déclarer nos intentions avant l'envoi des derniers paquets de pixels qui l'utiliseront.

Au tableau 5.3, nous présentons les résultats qu'ajoutent la conservation des matrices en mémoire vive entre les appels du calcul sur les noeuds. Typiquement, cela diminue le temps de calcul en moyenne de 5 à 10% en comparaison avec la lecture des matrices de Green sur les disques. Dans le cas d'une tension de 1.0 V avec 14 processeurs, nous avons même obtenu une réduction de 25% du temps de calcul. Nous constatons que l'efficacité de cette méthode ne dépend pas seulement

Résolution	Tension	Nombre de canaux	Gain %
50 meV	0.1 V	3	5.20
	0.3	7	6.03
	0.5	11	6.57
	1.0	21	4.76
100 meV	0.1 V	2	10.64
	0.3	4	5.66
	0.5	6	13.25
	1.0	11	13.12

TAB. 5.3 *Gain en % du calcul de 121 pixels sur 10 noeuds en utilisant les matrices de Green en mémoire par rapport à leur lecture à partir des disques.*

de la taille des matrices à conserver en mémoire, mais également de la gestion du programme de toutes les matrices.

L'algorithme de division de tâches permet de distribuer les pixels sur la grappe avec différents balancements. L'utilisateur, ou l'algorithme de maillage, peut spécifier les groupements voulus. Nous pouvons donc distribuer sur ceux-ci des paquets de pixels de tailles croissantes sur les noeuds. Le temps de calcul dépend du nombre de pixels, nous recevons progressivement les résultats des plus petits paquets aux plus gros. Ceci permet de réduire l'attente de l'utilisateur en offrant un affichage graduel de l'image. Par exemple, une image de 700 pixels scindée en paquet de 121, 255, 324 divisés sur respectivement 5, 4 et 5 processeurs. Les pixels de l'image arrivent alors graduellement à partir du lancement avec les temps suivants : 38.04, 67.71 et 94.84 secondes. Comparons les temps avec une image de 676 pixels calculée avec un seul processeur, elle requiert 1201.1 seconde sans le calcul de référence et 199.3 secondes avec le calcul de référence.

Zone de calcul	Petit/Grand système	Beaucoup de pixels	Pixels avec lecture des matrices sur disque	Pixels avec passage multiple
G PL	5.62-9.94	8.58	0.0	0.0
G bulk	39.6-12.67	17.42	0.2	0.01
G slab	42.18-71.50	56.92	0.46	0.04
G surf	2.87-0.8	1.39	0.0	0.00
O et H	8.20-1.33	6.39	52.01	51.46
F	11.85-5.96	16.00	59.26	79.01
alloc	6.21-29.40	4.36	0.93	0.16

TAB. 5.4 *Pourcentage du temps d'opération selon les différentes approches de calcul. Les algorithmes sont récursifs, les valeurs présentées ne s'additionnent pas. Les zones de calcul sont pour le calcul des fonctions de Green : des couches principales (G PL), des milieux infinis des contacts (G bulk), pour l'assemblage des blocs (G slab) et finalement (G surf) pour créer la région tunnel qu'on résout avec les SGFM. Nous avons aussi inclus les temps pour calculer les recouvrements, hamiltoniens (O et H) et des équations caractéristiques (F). Nous présentons aussi les temps d'allocation (alloc) du programme pour montrer la gestion mémoire complexe présente.*

5.8 Profil du calcul

Pour évaluer la pertinence de nos approches, nous avons décortiqué le calcul des courants tunnel de l'image STM en différentes parties de calcul et d'algorithmes pour obtenir la matrice de transmission. Nous considérons dans le tableau 5.4, les coûts de calcul des fonctions de Green pour les différents blocs présents, du calcul des intégrales de recouvrements et de l'équation caractéristique $F = EO - H$.

Le tableau 5.4 présente les statistiques et les performances internes du calcul des courants tunnel sur les noeuds. Ces résultats nous indiquent que l'évaluation des fonctions de Green dans les contacts (G bulk) et leurs connexions (G slab) sont les zones extrêmement coûteuses du calcul. La proportion du calcul entre les pixels et les fonctions de Green détermine la performance du parallélisme des pixels.

Nous remarquons que le calcul des fonctions de Green pour résoudre les couches principales et les joindre réclame plus de temps pour les grands systèmes. Les calculs des contacts nécessitent relativement les mêmes temps, car il s'agit des mêmes cellules primitives pour créer les volumes infinis (G bulk). Néanmoins, un système de plus grande taille nécessitera plus de temps pour assembler les supercellules entre les blocs (G slab).

Les petits systèmes nécessitent moins de temps de calcul, mais ceux-ci sont principalement concentrés sur les réservoirs de contact. Nous voyons cette tendance dans nos courbes d'accélération et d'efficacité pour le parallélisme des pixels des images STM de peu de pixels (par exemple 324 pixels). L'accélération est donc limitée, car le calcul des courants tunnel est dominé par le calcul des fonctions de Green.

Les approches de temps-réel, telles que l'utilisation du calcul de référence et le passage multiple, permettent d'éviter la partie coûteuse du calcul : les fonctions de Green. Nous présentons les statistiques de lecture des matrices de référence et de la conservation des matrices en mémoire dans les deux dernières colonnes du tableau 5.4. Nous voyons que si les fonctions de Green sont déjà connues, le calcul des courants tunnel ne nécessite plus aucun calcul de fonctions de Green. Ces méthodes ciblent le calcul à l'essence même de la production de l'image STM, soit le calcul des matrices F, O, H pour chaque pixel de l'image. Dans ce cas, le parallélisme des pixels peut suivre la tendance théorique car les temps de communication de pixels sont négligeables. Par contre, dans le cas d'un faible nombre de pixels (une dizaine par noeud), les temps d'initialisation de la sous-routine green ne sont plus négligeables et entraînent une chute de performance.

Le calcul de référence nous permet d'éviter la partie critique du calcul de l'image STM. Ces statistiques démontrent l'efficacité de cette approche dans l'accélération du temps de production d'images STM. Nous justifions alors comment cette

optimisation permet d'améliorer le temps de génération de l'image. Les temps de production des images STM avec 14 processeurs pour les différentes méthodes de parallélisme sont présentés au tableau 5.2.

CHAPITRE 6

IMAGES STM DE SYNTHÈSE

Dans ce chapitre, nous discuterons d'abord des avantages et inconvénients de notre modèle d'imagerie STM. Puis, nous expliquerons l'origine des contrastes de l'image STM et les éléments nécessaires à considérer pour l'interprétation de l'image, c'est à dire : les interactions entre les structures électroniques de la pointe et de la surface. Finalement, nous constaterons ces effets dans les images STM du benzène sur différents sites d'adsorption d'une surface de cuivre (100) et (111).

6.1 Qualités et limitations du STM numérique

Le traitement quantique de la théorie d'Hückel étendue (EHT) donne une bonne description qualitative des contributeurs aux contrastes de l'image STM. De plus, une telle méthode permet d'étudier de grands systèmes car une bonne partie des éléments de matrice sont paramétrisés. Elle permet aussi de décomposer l'origine du contraste entre les différentes orbitales atomiques de la pointe et de la surface. Ceci permet d'élucider avec simplicité la contribution des groupements chimiques aux images STM. Cette méthode est efficace pour des distances entre 2 et 8 Å. Toutefois, la barrière de vide effective entre la pointe et la surface est réduite selon la pénétration mutuelle des états électroniques de la pointe et de la surface. Par conséquent, les distances pointe/surface plus courtes sous-estiment le recouvrement électronique, car la base de fonction d'onde est localisée, et donc surestime la barrière tunnel effective. Ceci est un effet important spécialement lorsque la résistance du vide mesurée est faible : $R_{gap} < 1M\Omega$.

Nous considérons un transport cohérent élastique à travers le vide par effet tunnel entre les états de même énergie de la pointe et de la surface. Nous négligeons donc les effets de photoémission, de diffusion ou de saut dans la molécule. Le régime tunnel élastique à l'interface est raisonnable pour des distances pointe/surface réalistes. Par exemple, pour 4 Å, la contribution inélastique tunnel est de moins de 1% [6]. Cependant, pour des distances plus petites ou dans le cas de grosses molécules en surface, des effets de sauts et de niveaux intermédiaires peuvent être présents.

Les processus de transmissions électroniques sont intrinsèques au formalisme des fonctions de Green qui prend en compte les effets des interfaces et de la diffusion multiple des électrons lors de leur propagation. Cela nous permet d'obtenir la résultante nette du transport pour un canal de transmission entre les volumes infinis des deux contacts. Les fonctions de Green peuvent également décrire les phénomènes de transport hors-équilibre avec le formalisme de Keldysh [30], qui tient compte du mouvement des charges et de leurs accumulations suite à l'effet condensateur de la jonction tunnel du STM. Notre modèle nous permet d'évaluer les images STM au-delà de la limite des faibles tensions. Nous avons alors besoin d'une meilleure description des états en énergie, et non pas seulement autour du niveau de Fermi [13]. L'échantillonnage dans l'espace réciproque permet une description plus réaliste des électrodes des milieux semi-infinis avec les canaux de propagation définis par les fonctions de Bloch. Nous considérons une énergie avec une partie complexe pour résoudre les fonctions de Green. Cette composante a la signification physique d'une propagation inélastique, car elle ajoute un facteur d'amortissement aux fonctions de Bloch (voir section 3.8.1).

Nous simulons donc les images STM avec un modèle périodique pour pouvoir considérer les contacts correctement. Le grand problème de l'échantillonnage $\mathbf{k}$ est le manque de translativité, car nous utilisons des conditions périodiques latérales qui emboîtent plusieurs ensembles de supercellules. Les matrices deviennent alors

considérables quand nous étudions de grands systèmes. Lorsque plusieurs formes de supercellules sont présentes, une nouvelle superpériodicité se dégage selon un motif de Moiré.

Les modes électroniques en surface, ou structure de bande de la surface, dépendent de la périodicité. Dans le modèle de Tersoff, nous avons vu que la décroissance, ou la pénétration dans le vide, des modes de surface dépendent du vecteur réciproque de surface, donc de leurs localisations dans la zone de Brillouin. Toutefois, les variations géométriques locales d'un adsorbat ou d'une nanostructure sur une surface modifient le travail de sortie de surface de façon anisotropique selon les modes impliqués dans la liaison. Donc, les états d'une surface périodique sont intimement liés avec l'organisation non-périodique d'une molécule ou nanostructure sur celle-ci.

6.2 Sonde STM

Nous avons utilisé une pointe de platine pour créer nos images STM et analyser les performances de notre programme. Toutefois, l'une des grands forces de notre modèle est de décrire correctement la nature des orbitales sondes. Le courant tunnel est dû au recouvrement électronique entre les états et donc la pointe convolue sa structure dans l'image STM, ce qui rend l'image STM dépendante de la nature de la sonde. À la figure 6.1, nous schématisons deux types d'orbitales sonde au bout de la pointe, toutefois c'est la configuration exacte de l'apex qui crée l'orbitale sonde exacte utilisée pour la mesure tunnel du STM numérique.

Nous avons vu au chapitre 3 plusieurs modèles simples de couplage pointe-surface qui nous permettent d'exprimer le courant tunnel en fonction des densités d'états locales isolées de chaque côté du STM. Le modèle de Tersoff réussit à expliquer l'origine du courant tunnel avec une résolution latérale de $\sqrt{2(R + d)}$. Par contre, il

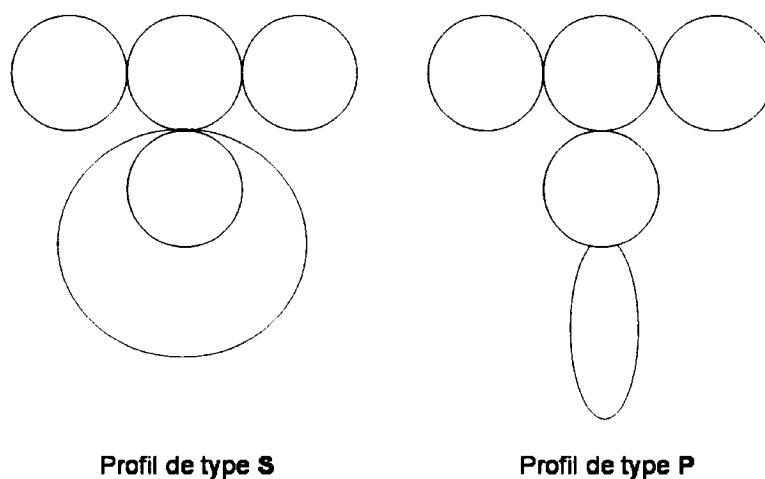


FIG. 6.1 Représentation de la répartition électronique pour deux formes d'orbitales sonde. La construction de l'apex détermine la vraie nature de l'orbitale qui est responsable du recouvrement à l'origine du courant tunnel. Nous présentons deux profils, soit une orbitale de type *s* ou *p*.

ne réussit pas à donner la bonne valeur de corrugation. Les surfaces se reconstruisent et créent des supercellules de vecteur réciproque de surface plus petit qu'une unité de cellule chimique [47]. Néanmoins, ce modèle démontre qu'avec une pointe simple de type *s* et des détails quantiques plus élaborés pour les états de surface, nous pouvons avoir une bonne approche physique du problème et obtenir des résultats relativement en accord avec l'expérience.

Il demeure encore difficile de prédire avec précision les images STM à cause de la dépendance des images avec la forme exacte de la pointe [66], [92]. De plus, l'image est sensible à tout réarrangement de la sonde car la pointe est très réactive et peut souvent s'oxyder. Nous avons souvent une meilleure résolution STM quand la sonde est contaminée par un atome de la surface car les orbitales atomique ont une affinité plus neutre en comparaison avec des éléments d'électronégativité différentes.

De façon générale, une représentation plus détaillée des structures de la pointe et de la surface permet de quantifier plus justement les interactions en place lors du couplage tunnel. La méthode proposée permet notamment de modéliser différentes géométries de pointe, autrement dit, différentes orbitales sonde pour interagir avec les états de surface. Ceci est particulièrement important pour la résolution quantitative des courants tunnel, spécialement en mode spectroscopique. La connaissance de la nature et de la géométrie précises de la pointe est nécessaire pour bien comprendre les interactions donnant lieu à l'effet tunnel et pour obtenir une bonne mesure de corrugation du système. Nous modélisons celle-ci en une pyramide pour avoir une forme plus réaliste des orbitales sonde en cause (voir figure 6.2).

À la figure 6.3, nous présentons l'effet de différentes pointes : Platine, Platine oxydé, Tungstène, Argent et Iridium, sur l'image STM de synthèse. On peut voir que les images diffèrent, car ce ne sont pas les mêmes orbitales sonde qui sont responsables du recouvrement à l'origine du courant tunnel. Les orbitales sonde

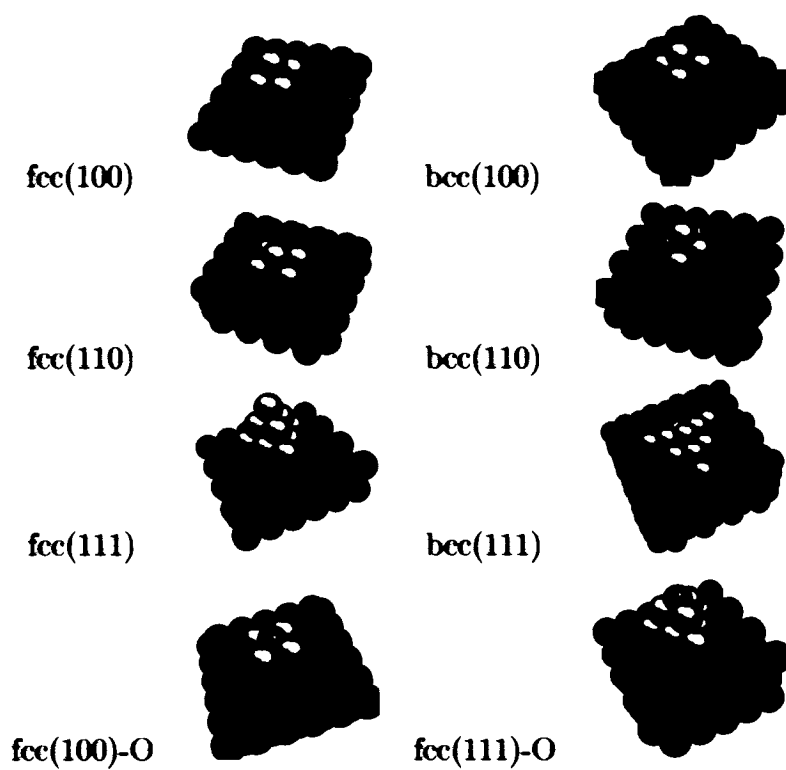


FIG. 6.2 Exemple de la construction en pyramide de l'apex au bout d'une pointe STM, selon la cristallographie de l'électrode.

terminales sont définies par la construction pyramidale de l'apex, qui dépend de la nature cristallographique de l'électrode de la pointe. Le courant tunnel mesuré sera la transmission des électrons entre les canaux de propagation des électrodes à travers le recouvrement à la jonction tunnel. On voit directement dans ces images l'importance de la pointe et la complexité des effets quantiques pour la mesure d'une image STM.

Nos surfaces, ainsi que leur distribution électronique dans l'espace, sont de nature tridimensionnelle. Cette configuration spatiale électronique peut interagir transversalement avec les orbitales de la sonde et ainsi déformer l'image STM, comme illustré à la figure 6.4.

Finalement, le STM numérique néglige les interactions réelles induites par la pointe sur la surface sondée et nous considérons une pointe rigide idéale. Par contre, expérimentalement, la faible distance entre la pointe et la surface ainsi que la charge électrostatique induite peuvent provoquer une déformation élastique qui amplifie la corrugation. Une image STM peut alors être dénaturée, car le potentiel de la pointe, lors de son passage, peut déformer la surface pour réduire la barrière du vide. Ces effets sont importants pour de grandes tensions et de petites distances pointe-surface ($< 4 \text{ \AA}$) [84].

6.3 Effet tunnel à travers une molécule

Deux principaux phénomènes peuvent être observés pour l'effet tunnel à travers une molécule. Premièrement, les électrons n'ont aucune résonance avec les états électroniques de la molécule et traversent le vide directement. Dans ce cas, le contraste apparaît toujours de la même façon dans l'image à l'endroit où la molécule est placée en surface car nous n'utilisons aucun état de la molécule. Deuxièmement,

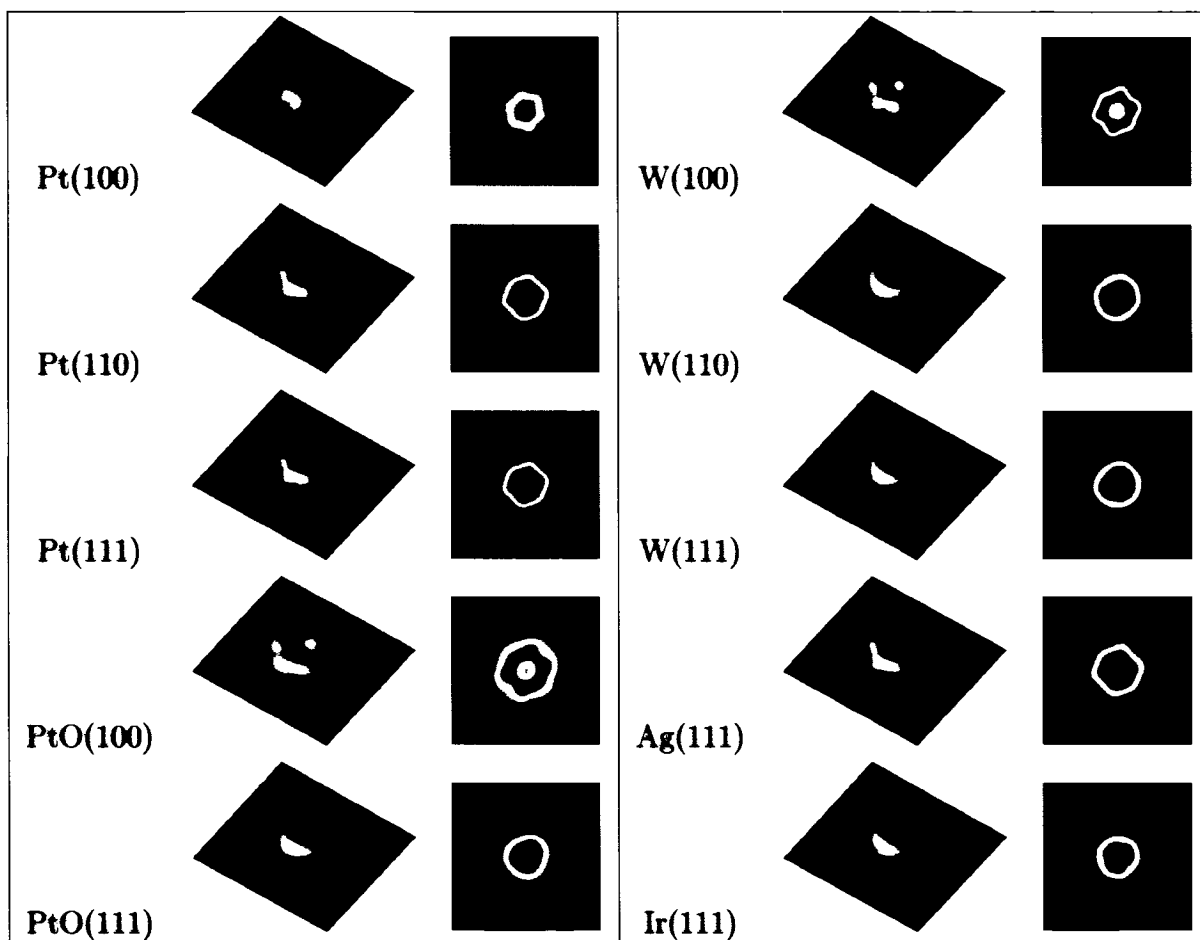


FIG. 6.3 Images STM (de dimensions $12.7 \text{ \AA} \times 12.7 \text{ \AA}$) d'une molécule de benzène en position «on-top» (distance de $2.06 \text{ \AA}$) sur une surface de cuivre (100) sondée avec différentes pointes STM dans les mêmes conditions ($V = 0.3 \text{ Volt}$, hauteur de $5.8 \text{ \AA}$ de la surface). Les sondes utilisées sont identifiées avec leur nature cristalline à droite des images : Platine, Platine oxydé (avec un atome d'oxygène au bout de la sonde), Tungstène, Argent et Iridium.

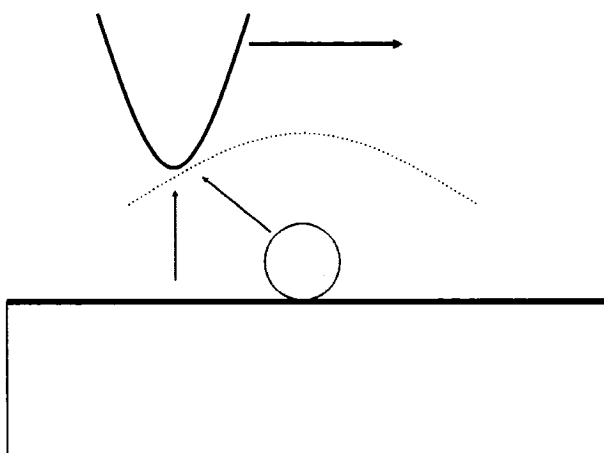


FIG. 6.4 Lorsque la pointe balaie les pixels en proximité d'une nanostructure en surface, dans ce cas-ci un adatome, les courants tunnel mesurés par la sonde ne représenteront pas directement ce qu'il y a en dessous de la pointe à cause de la contribution tunnel transversale des structures tridimensionnelles. Cet effet cause une déformation de l'image.

nous observons de grandes variations de la conductance en tension indiquant qu'il y a des changements des états impliqués et que de nouvelles résonances sont créées ou perdues.

Cependant, lorsque nous parcourons une plage spectroscopique, différents modes de résonance de l'adsorbat sur la surface peuvent contribuer au courant tunnel [80]. La résonance des états de l'adsorbat peut être représentée par des modes de propagation propres à la barrière de potentiel, telle que présentée à la figure 6.5. Dans le cas d'une molécule sur une surface, nous pouvons diviser la propagation tunnel en deux parties [26] : le courant tunnel depuis la surface (TS) et celui depuis la molécule adsorbée (TA). La probabilité tunnel dépend alors de l'interférence entre les ondes propagatrices TA et TS. Il y a donc une phase entre le canal tunnel et la fonction de Green de l'adsorbat pouvant créer des interférences, ou résonance de la propagation entre les états. Cela permet également d'expliquer pourquoi, dans certains cas, les changements de contraste ne corroborent pas avec la variation de densité d'états locale [11].

6.4 Image STM d'un benzène sur une surface métallique

Le STM s'applique principalement aux surfaces métalliques car nous devons avoir des contacts avec une bonne conduction. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au système d'une molécule de benzène adsorbée sur une surface de cuivre que nous allons décrire dans les prochaines sections. Un protocole pour la production d'une image STM de synthèse à l'aide de notre programme est présentée à l'annexe IV.

.

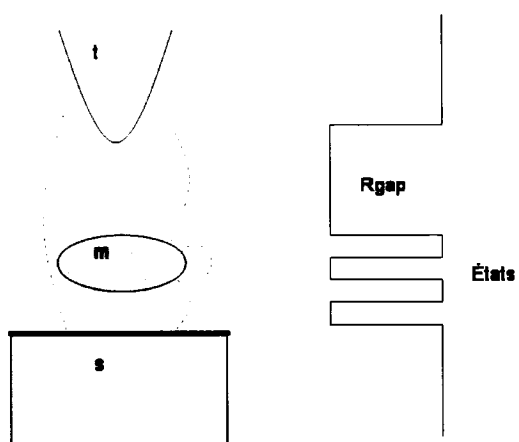


FIG. 6.5 Représentation des états de la molécule et la surface. Le courant tunnel décrit par les fonctions de Green est illustré par les pointillés. Il y a donc une interférence entre les électrons de la sonde (t) qui traverse la barrière de vide à partir de la surface (s) et ceux qui traversent à partir de la molécule (m).

6.4.1 Conditions d'expérimentation pour l'image

Nous devons également connaître les conditions utilisées pour étudier et produire des images STM du benzène sur une surface métallique. Nous avons trouvé dans la littérature plusieurs expériences similaires [27, 22, 21] (aussi fluorobenzène [18]) et virtuelle [24, 23]. Tout d'abord, le seuil de dissociation du benzène est de $2.9 \pm 0.1V$. Le benzène perd alors un atome d'hydrogène et se dresse verticalement sur la surface. À partir de $1.5V$, les électrons sautent à l'intérieur de la molécule sans la briser (*hopping*). Nos calculs STM ne tiennent pas compte de tels effets, il faut donc éviter ces mécanismes lors de la production d'images. Les images STM sont souvent produites en mode courant constant entre 0.1 et 1 nanoampère avec des tensions entre 10 et 500 meV. Ces tensions sondent alors les états autour du niveau de Fermi.

Nous allons générer nos images numériques dans des conditions similaires. Cependant, il est plus rapide pour nous d'utiliser le mode hauteur constante. Il suffit de sonder les hauteurs qui donnent des courants tunnel dans le même ordre de grandeur que les images en mode courant constant. Nous obtenons alors des images similaires mais beaucoup plus rapidement car le mode courant constant utilise une boucle itérative pour ajuster la hauteur et retomber sur la valeur de courant constant souhaité. Ce mode nécessite alors l'évaluation de plusieurs pixels que nous avons limité jusqu'à 10 fois plus pour une valeur de corrugation.

6.4.2 Création des blocs du STM virtuel

Dans les conditions expérimentales réelles, pour obtenir de meilleures images, nous devons préparer et nettoyer la surface ainsi qu'utiliser des chambres à ultra vide (UHV : *Ultra High Vacuum*) pour éviter la contamination de la surface et de la

pointe par des impuretés. Heureusement, dans notre cas, aucune manipulation d'échantillon n'est nécessaire pour l'imagerie STM de synthèse, mais il faut bien tenir compte des propriétés des adsorbats en surface pour reproduire convenablement les images STM.

Le facteur déterminant d'une image STM est la configuration géométrique des éléments chimiques de la molécule sur la surface. Nous devons définir, à l'aide de blocs, la surface reconstruite r du système STM et connaître les positions exactes de tous les atomes de cette région. Deux options s'offrent à nous : considérer la surface et l'adsorbat dans un seul bloc, ou de considérer deux blocs distincts que nous collons ensemble. La première est plus apte à décrire adéquatement les effets de réarrangement à la surface et la chimisorption. La deuxième est plus rapide en temps de calcul, car elle implique des blocs en surface nécessitant des matrices plus petites et pouvant plus facilement exploiter les symétries.

Pour définir correctement notre adsorbat sur la surface, nous avons préalablement effectué un calcul DFT afin de déterminer les positions atomiques des configurations sur les différents sites. Nous avons aussi optimisé les paramètres EHT pour le benzène fin de décrire correctement la liaison avec la surface. Ainsi, nous pouvons créer le modèle virtuel et calculer ses propriétés convenablement. Nous présentons ces résultats à l'annexe III.

6.4.3 Nature du lien benzène-surface

Lors de l'adsorption, le plan du benzène se place parallèlement à la surface de cuivre. Les états de surface et les états de la molécule s'alignent en énergie pour partager la charge et former un lien, comme illustré à la figure 6.6. Les orbitales π du benzène donnent de la charge dans la bande s^* du métal. Lorsque la distance

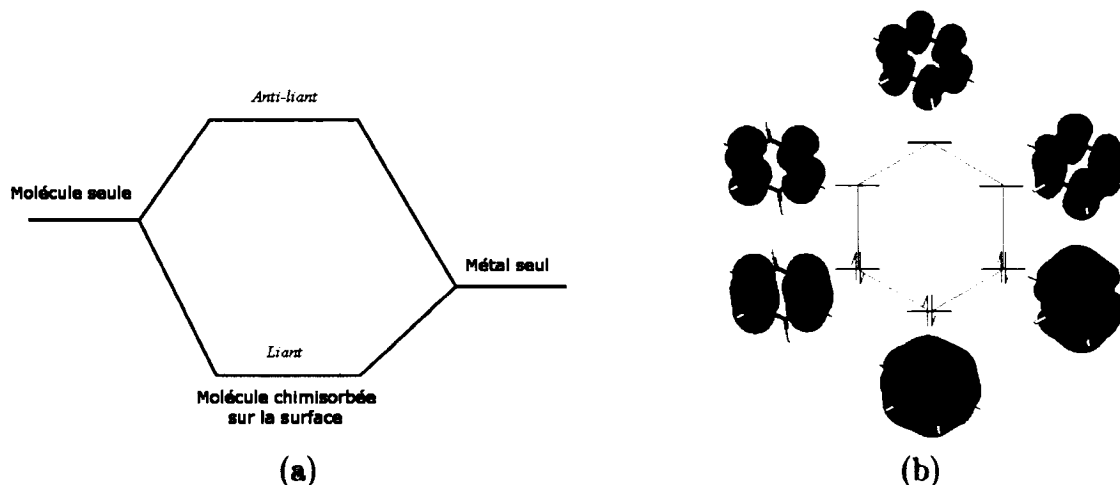


FIG. 6.6 (a) Représentation de la liaison du benzène avec une surface. (b) Orbitales moléculaires π du benzène [104].

entre le benzène et le métal devient plus faible, il y a alors un phénomène de rétrodonation des orbitales d du métal vers les orbitales anti-liantes π^* des niveaux vides du benzène. Il y a donc un transfert de charge net des atomes de cuivre au profit du benzène. Les calculs PDOS [23] indiquent que ce transfert d'électrons se produit entre les orbitales d du cuivre et la LUMO (l'orbital $1e_2u$) du benzène. Nous constatons ainsi le rôle dominant des orbitales aromatiques π dans l'interaction surface-molécule [19]. Par ailleurs, le cycle benzénique s'agrandit et les atomes d'hydrogène présentent un angle vers le haut d'une dizaine de degrés.

À la figure 6.7, nous présentons la densité d'états calculée pour le benzène en position triple (hcp0) sur le platine(111). Nous pouvons projeter cette densité sur les orbitales $2p_z$ du benzène et d du platine. Trois zones peuvent être identifiées dans les densité d'états du benzène sur la surface (b-2). La première, α , correspond à la formation d'un lien entre les états positionnés en bas de la bande d . La deuxième, β , est reliée aux états délocalisés dans la bande d . Et finalement la troisième, γ , est associée au mélange des états vacants des orbitales vides. On remarque

à la figure (b-3,4) que les états d du métal, initialement en pointillé, changent grandement à cause de leur interaction avec le benzène, qui est représenté par la ligne continue. Les états de la bande d qui étaient en dessous du niveau de Fermi disparaissent vers un minimum plus faible pour les combinaisons liantes suite à l'interaction des orbitales HOMO π du benzène. Il y a aussi une création d'états anti-liants qui se situent alors au-dessus du niveau de Fermi. Les états π du benzène sont alors dépeuplés au profit du métal, qui lui redonne la charge aux états LUMO π^* du benzène par rétrodonation. En résumé, l'adsorption du benzène conduit à l'apparition de nombreux états qui sont dispersés sur l'ensemble de la structure électronique du métal, mais qui peuvent être identifiés à certaines orbitales spécifiques.

6.4.4 Images expérimentales

À la figure 6.8 [28], nous présentons des images expérimentales du benzène sur une surface de platine(111). Ces trois images ont été prises dans les mêmes conditions expérimentales et pourtant, nous remarquons une différence importante entre celles-ci. Ces images ont été enregistrées plusieurs fois, ce qui élimine la possibilité que la pointe soit à l'origine des différences. Une modélisation théorique avec le modèle ESQC [24] a montré qu'il s'agit tout simplement du benzène adsorbé sur différents sites. Ces trois sites d'adsorption possèdent des énergies similaires et sont stables, et leur présence en surface demeurent hautement probable. À la lumière de leurs calculs théoriques, les auteurs posent les hypothèses suivantes pour identifier les images. L'image du haut est associée à un site triple due à la présence de trois lobes caractéristiques. L'image du centre correspond à la position «on-top» mais avec une légère distorsion suite aux effets de stabilisation de la molécule qui empêchent de distinguer les lobes en étoile. Et finalement, l'image du bas correspond à un site ponté qui est caractérisé par une bosse au centre. Expérimentalement,

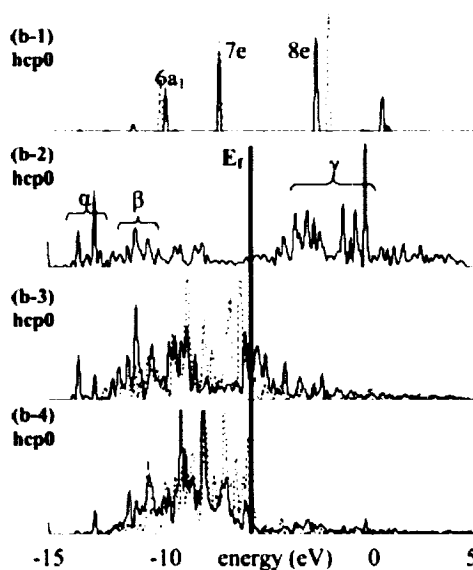


FIG. 6.7 Densité d'états du benzène sur un site hcp0 d'une surface de platine (111). Nous projetons la densité d'état sur les orbitales suivantes : (b-1) Orbitales $2p_z$ du benzène en phase gazeuse (pointillé) ou tordue avec une géométrie semblable à l'adsorption (ligne pleine). (b-2) Orbitales $2p_z$ du benzène sur le site. (b-3) Orbitales $6d_{z^2}$ du platine pour la couche en surface : nue en pointillé ou en présence du benzène en ligne pleine. (b-4) Orbitales $6d_{xz} + 6d_{yz}$ du platine pour la couche en surface : nue en pointillé ou en présence du benzène en ligne pleine. Le zéro en énergie correspond à la barrière de vide et E_f est le niveau de Fermi [17].

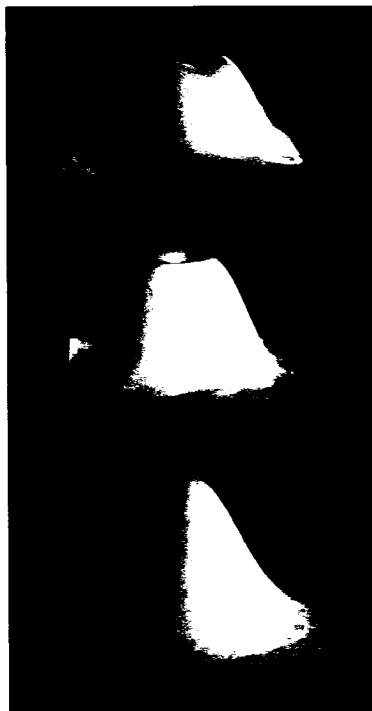


FIG. 6.8 Images STM expérimentales (en mode courant constant) d'un benzène sur une surface de platine(111) [28].

il est très rare d'obtenir une résolution atomique pour le substrat métallique et l'adsorbat en même temps, car il est difficile de trouver un adsorbat isolé. De plus, les conditions d'imagerie de l'adsorbat ne sont pas compatibles avec la résolution atomique de la surface métallique. Ceci nous empêche généralement de connaître la position relative de l'adsorbat par rapport à la surface.

Il est clair que la géométrie d'adsorption modifie substantiellement l'image, et que les interférences quantiques entre les états, sources des contrastes finaux, sont complexes. C'est pour cela qu'il est difficile de décrire l'effet d'un site sur l'image STM et qu'une modélisation théorique est cruciale pour comprendre l'origine des contrastes dans l'image. Nous avons produit des images du benzène sur des surfaces de cuivre (111) et (100) que nous présentons respectivement aux figures 6.9

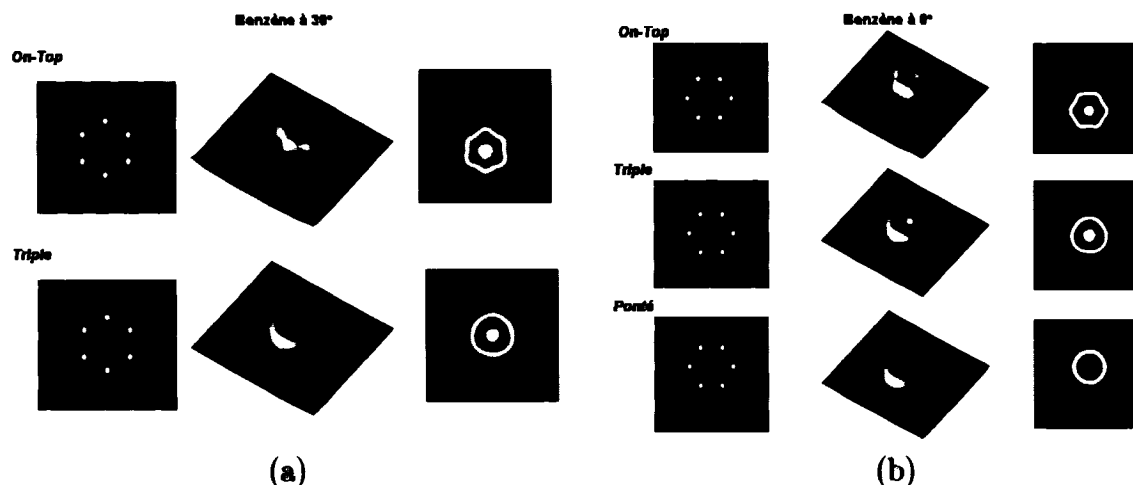


FIG. 6.9 Images calculées de benzène sur différents sites d'une surface de cuivre(111). (a) Le benzène à 30° et (b) le benzène à 0° . Tension de 0.4 V et hauteur constante avec la surface de 4.75 Å.

et 6.10. Nous voyons que notre microscope numérique reproduit avec précision les contrastes expérimentaux, et les images diffèrent en fonction de la position de la molécule de benzène sur les différents sites d'adsorption du cuivre. La génération de chacune des images haute résolution (2704 pixels) nécessite près de 6 minutes avec le programme parallèle au lieu de plus d'une heure (78 minutes) avec le programme séquentiel.

6.4.5 Explication de l'origine des contrastes dans l'image STM

L'interaction entre la surface et l'adsorbat modifie les orbitales moléculaires du benzène et change la structure électronique de la surface. Comme le montre l'influence des différents sites sur l'image STM, cette interaction est importante. Les contrastes des images STM ne nous montrent pas directement les positions atomiques mais plutôt la structure électronique de la surface avec son adsorbat sur une plage d'énergie donnée. De plus, l'adsorbat subit certaines distorsions lors de

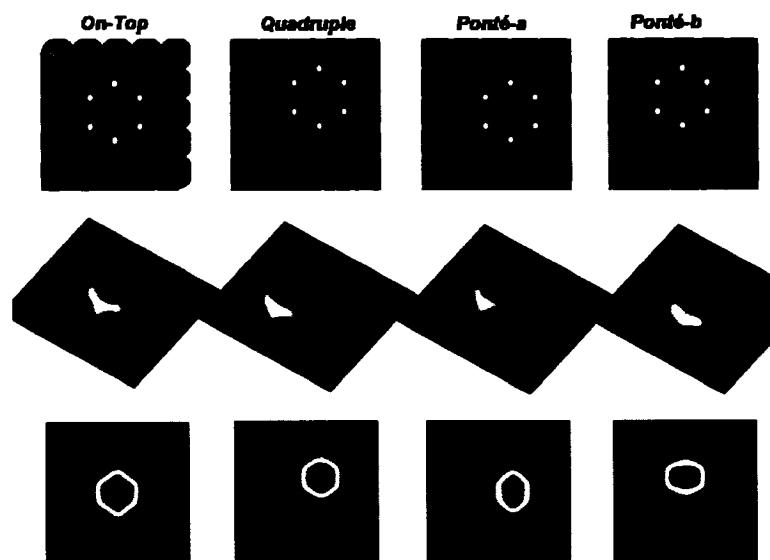


FIG. 6.10 Images calculées d'un benzène sur différents site d'une surface de cuivre(100). Tension de 0.4 V et hauteur constante avec la surface de 4.75 Å.

son adsorption et les états électroniques associés sont modifiés suite à sa liaison avec la surface. La géométrie du site d'adsorption définit une symétrie spécifique des orbitales moléculaires en lien avec les états de surface. Par exemple, lors de l'adsorption du benzène sur une surface (111), la symétrie de la molécule D_{6h} diminue pour une symétrie C_{6v} sur le site «on-top», C_{3v} sur le site triple et C_{2v} sur le site ponté.

Le modèle ESQC permet de décrire quelles orbitales moléculaires sont impliquées dans la formation de l'image STM [24]. Ce sont les mêmes états qui contribuent aux courants tunnel pour les différents sites, donc que le courant tunnel puise son origine dans les mêmes orbitales moléculaires. De plus, toutes les orbitales moléculaires qui ont une interaction avec la pointe (recouvrement) peuvent contribuer aux courants, mais leurs contributions sont pondérées suivant un facteur relié à la distance de la fenêtre d'énergie sondée. Les orbitales moléculaires auront une contri-

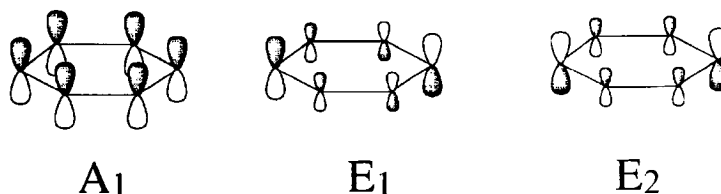


FIG. 6.11 Groupe de symétrie orthogonal pour les orbitales π du benzène. Les orbitales E possèdent un noeud et un changement de phase dans le plan du cycle de benzène [24].

bution appréciables au courant si elles présentent un recouvrement significatif avec la pointe, et si elles sont près du niveau de Fermi.

Les courants partiels provenant des orbitales sont beaucoup plus élevés que le courant total car il y a une interférence nette entre les différentes contributions. Pour prendre en compte ces interférences, nous devons partager les orbitales moléculaires selon les groupes de symétrie irréductible orthogonale. Ces groupes de symétrie permettent de décrire les interférences entre les orbitales moléculaires ainsi qu'entre les différentes contributions des ondes électroniques provenant de l'adsorbat (TA) et de la surface (TS), pour ainsi déterminer le contraste final de l'image STM. À la figure 6.11, nous représentons les orbitales pour les groupes de symétrie irréductible orthogonale pour la contribution du benzène (TA).

Les principales interférences dans les images résultent alors des orbitales $2s$ (orbitales σ) et $2p_z$ (orbitales π) du benzène, qui sont les plus près du niveau de Fermi. Par contre, ces orbitales font de l'interférence destructive, car l'orbitale s est symétrique tandis que l'orbitale p montre un changement de phase (voir la figure 6.11) par rapport à l'interface tunnel¹. Cependant, si les deux orbitales sont situées de chaque côté du niveau de Fermi, nous obtenons une interférence constructive entre l'orbitale σ occupée et l'orbitale π^* inoccupée. Ce sont donc ces dernières orbitales,

¹La molécule de benzène est à plat sur la surface

dites de symétrie E_2 , qui dominent l'origine de la structure imagée (les contrastes) dans l'image STM. La forme en beignet des sites «on-top» et triple provient du fait que les orbitales de symétrie E_2 possèdent un noeud au centre de la molécule. Les deux images STM montrent respectivement des symétries C_{6v} et C_{3v} à cause de l'interaction du benzène avec les atomes de cuivre placés selon la symétrie des sites d'adsorption. Pour le site ponté, l'interférence destructive n'est pas aussi importante et apporte une contribution non négligeable. Ceci résulte alors en une bosse prononcée au centre de la molécule qui est typique des symétries impliquées.

Par les différentes silhouettes des images STM, nous pouvons associer les images en forme d'étoile à du benzène en position «on-top», tandis que les beignets correspondent au site triple. Dans le cas du benzène à 30° , nous remarquons une hausse d'intensité des atomes de carbone placés en position triple sur la surface de cuivre. De même, pour le benzène à 0° sur le site triple, ce sont les liens C-C qui contrastent. Comme le stipulent certains auteurs [20], le courant tunnel provenant d'une surface dépend beaucoup des canaux de transport des électrodes définis par les bandes des contacts semi-infinis. Nous voyons donc une correspondance de la symétrie des canaux volumiques à l'intérieur de l'image, de forme C_{6v} pour la surface (111) et de forme pmm pour la surface (100). En d'autres mots, la nature de la surface modifie substantiellement les images et l'image dépend des fonctions de Bloch provenant des contacts jusqu'à la surface. Le contraste de l'image dépend donc de la capacité des différents modes de propagation de coupler avec la molécule. Ceci explique pourquoi une image STM ne représente pas les orbitales moléculaires exactes de la molécule, mais plutôt de la résonance des canaux de propagation du massif avec les états de la molécule.

En corollaire à l'exemple des trois images expérimentales de benzène sur une surface de platine(111) présentées à la figure 6.8, nous constatons aussi que les différents sites d'adsorption possibles sur le cuivre donnent des images calculées dans les

mêmes conditions qui ressemblent à celles obtenues sur le Pt(111). Nous pouvons comparer nos images de synthèse avec ces résultats, même si notre surface est du Cu au lieu du Pt et que nos images sont calculées en mode hauteur constante au lieu de courant constant. Les maxima observés dans nos images correspondent à ceux des images expérimentales. Trois bosses de symétrie C_{3v} pour le site triple, six bosses pour le site «on-top» et une bosse de symétrie C_{2v} pour le site ponté. Le site ponté montre toutefois une dépression au centre car nous avons utilisé une distance d'adsorption plus faible que [24].

En conclusion, nous constatons que l'image révèle la résonance des canaux de propagation avec les états électroniques créés par l'adsorption du benzène sur la surface de cuivre. Les canaux préférentiels de la surface, qui sont reliés aux matrices de contact, sont très importants dans les courants tunnel et conséquemment dans les contrastes finaux de l'image. Les orbitales moléculaires résultantes de l'interaction de la molécule et la surface pour une configuration précise définissent les états électroniques qui sont à l'origine de la résonance du courant tunnel. Ces images permettent de distinguer le rôle des orbitales HOMO (π) et LUMO (π^*) du benzène qui dominent les contrastes, car ce sont elles qui gouvernent les interactions chimiques et forment les liens du benzène avec la surface. Grâce à la modélisation théorique et à nos calculs parallèles, nous sommes maintenant en mesure de prédire des images STM beaucoup plus rapidement. Les images calculées du benzène sur le cuivre dépendent de la nature des électrodes et de la géométrie d'adsorption, ce qui est en complet accord avec les résultats de la littérature.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

Les théories actuelles sur les courants tunnel nous permettent de comprendre l'origine des contrastes dans une image STM. Plusieurs effets importants dans les mesures des courants tunnel sont maintenant mieux compris et s'expliquent, comme par exemple la dépendance des images en tension et la résistance différentielle négative, la convolution de la structure électronique de la pointe dans l'image STM, et l'interférence nette des différents canaux de couplage tunnel. Avec ces modèles, nous pouvons prédire des images STM pour aider à la compréhension des images expérimentales. Grâce au programme parallèle *STM-GREEN*, nous avons constaté l'importance des contacts, de la pointe et du site d'absorption dans les images STM d'un benzène adsorbé sur le cuivre. Chacune de ces images a été générée en moins de 6 min avec le programme parallèle avec 14 processeurs effectifs, en comparaison de 78 min avec le programme séquentiel, ce qui est une amélioration appréciable. À notre connaissance, il s'agit de la première version existante d'un programme d'imagerie STM de synthèse en parallèle. Malgré la complexité du calcul des courants tunnel, nous avons proposé une solution simple pour améliorer les temps de calcul d'une image à l'aide du parallélisme. Ce nouvel outil réduit désormais grandement les délais d'attente lors de la génération d'images STM, et est compatible avec les volets ultérieurs de développement du projet.

L'objectif principal du projet d'imagerie STM virtuel était de générer des images STM en temps-réel. Pour atteindre cet objectif, le projet global est divisé en quatre volets complémentaires que nous présentons à la figure 7.1. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes principalement concentrés sur le coeur du projet, soit de

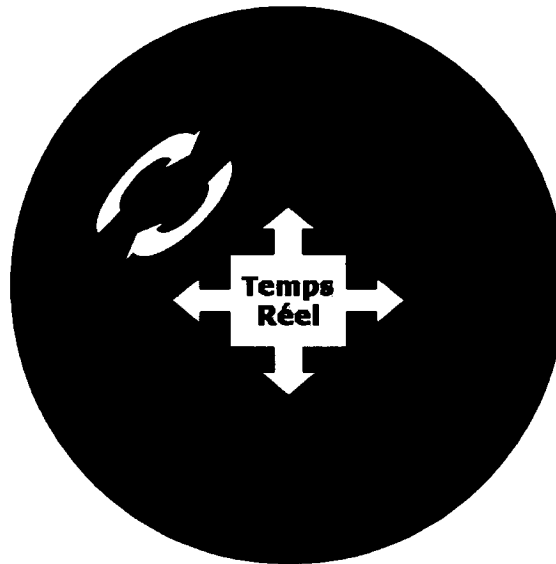


FIG. 7.1 Le projet du microscope STM de synthèse est divisé en quatre parties conjointes pour atteindre l'objectif de production d'image STM en temps-réel. Nous voyons que le parallélisme du courant tunnel et que les algorithmes de maillage adaptatif communiquent entre eux les pixels de l'image.

réduire les temps de calcul d'une image STM avec le parallélisme. Nous avons démontré dans ce mémoire que le parallélisme permet d'améliorer le délai de production d'une image STM. Deux approches ont été réussies, soit le parallélisme des pixels et le calcul de référence qui résout en parallèle les fonctions de Green du système STM. Les statistiques de répartition du coût interne de calcul des courants tunnel nous ont permis d'identifier et de justifier ces deux approches de parallélisme.

Nos résultats montrent que le calcul d'une image STM de synthèse peut bénéficier grandement du parallélisme car très peu de communication sont nécessaires entre le calcul des courants tunnel sur les noeuds. Comme nous avons vu, le ratio entre le temps de calcul des fonctions de Green en énergie et le calcul des pixels affectent l'efficacité du parallélisme des pixels.

Le calcul de référence, nous permet alors d'évaluer en parallèle les fonctions de Green du système STM pour une fenêtre d'énergie. Nous évitons ainsi de dupliquer le calcul de fonctions de Green sur les noeuds et concentrons alors le calcul en vue de résoudre les courants tunnel. Une fois les fichiers de référence créés, nous pouvons alors consulter les matrices de Green en énergie afin d'aligner les matrices de contact et ainsi reproduire toutes les différences de potentiel possible qui sont comprises dans la fenêtre d'énergie initiale du calcul de référence. Cette alternative permet d'atteindre des performances plus substantielles surtout si le nombre de canaux d'énergie à considérer devient important. Ceci est spécialement vrai pour les images produites avec de grandes différences de potentiel ou avec un faible pas d'intégration en énergie.

Une fois les fonctions de Green calculées, la matrice de transmission au premier ordre se simplifie à une multiplication matricielle sans aucune inversion. L'utilisation des fichiers de référence permet d'obtenir d'excellentes performances de parallélisme pour le calcul des pixels. Elle permet également de modifier les conditions d'imagerie, tels que la tension, le mode du microscope et les valeurs constantes du balayage (courant constant, hauteur constante ou mode spectroscopique).

Les temps de calcul des courants tunnel dépendent principalement du système étudié, qui est défini par l'agencement des blocs récursifs STM, des supercellules présentes, de la résolution des matrices $\mathbf{k}$ et du nombre de canaux d'énergie. Les performances du parallélisme dépendent donc de la taille et du nombre de matrices nécessaires pour résoudre les courants tunnel. De plus, les critères de convergence influencent également les temps de calcul. Des images plus grossières avec des tolérances plus élevées peuvent être produites plus rapidement. Les systèmes STM de grandes envergures nécessitent plus de temps à générer car les matrices sont de tailles et en nombre plus importants. D'autant plus qu'un système constitué d'une surface de dimension plus importante requerra un plus grand nombre de

pixels pour générer une image STM de bonne résolution. Dans ce cas, malgré une meilleure efficacité du parallélisme des pixels, l'image engagera un temps de calcul nettement plus élevé.

Une première méthode complémentaire au parallélisme des pixels qui permet de réduire le temps de calcul d'une image et de limiter le nombre de pixels à évaluer à l'aide d'un maillage adapté. Ce maillage est adaptatif car nous ne connaissons pas la solution, ce qui signifie que nous ajoutons des pixels graduellement afin d'affiner l'image et augmenter la densité de pixels dans les zones contenant les détails de l'image. L'utilisation du passage multiple permet alors d'évaluer des pixels plus rapidement afin de résoudre les courants tunnel d'images STM partielles. Nous amassons ainsi les courants tunnels de ces images partielles qui sont par la suite traité avec l'algorithme de maillage adaptatif. Ce dernier détermine alors les prochains pixels qui révéleront le mieux les contrastes dans l'image. Itérativement avec l'utilisation du passage multiple, le programme offrira à l'utilisateur une nouvelle image STM de synthèse de meilleure résolution. Le passage multiple et la flexibilité du balancement des pixels sur les noeuds sont des outils permettant d'aider cette approche pour la rendre temps-réels. La seconde méthode serait de paramétriser d'avantage les approximations sur le formalisme sous-jacent des fonctions de Green. On peut envisager d'utiliser des méthodes de résolution matricielles partielle ou sélective pour résoudre beaucoup plus rapidement des systèmes de tailles importantes tout en utilisant moins de ressources (mémoire vive). Finalement pour observer les images STM de synthèse, nous avons développé la première génération du programme de visualisation à l'intérieur d'*OpenDX*. Cependant, l'affichage de la scène STM pourra devenir lourde et complexe qui nécessitera un rendu graphique parallèle de l'image. Le projet «STM virtuel» implique des calculs de haute performance (HPC), mais nécessitera aussi de la visualisation de haute performance (HPV) pour rafraîchir l'image observée.

En conclusion, grâce au parallélisme nous avons réduit substantiellement le temps de génération des images, un premier pas pour le projet d'imagerie STM de synthèse temps-réel.

RÉFÉRENCES

Premier modèle descriptif STM

- [1] J.TERSOFF, D.R.HAMANN, "Theory and application for the scanning tunneling microscope", *Physical Review Letters*, Vol.50 No.25 (1983), page 1998
- [2] JN.D.LANG "Theory of single-atom imaging in the scanning tunneling microscopy", *Physical Review Letters*, Vol.56 No.11 (1986)
- [3] J.BARDEEN, "Tunneling from a many-particle point of view", *Physical Review Letters*, Vol.6 No.2 (1961)
- [4] J.TERSOFF, P.K.HANSMA, "Scanning tunneling microscopy", *Journal Applied Physics*, Vol.61 No.2 (1987)
- [5] G.BINNIG, H.ROHRER, "Scanning tunneling microscope invention", *Review of Modern Physics*, Vol.59 (1987). They received the Nobel Prize in Physics (1986), IBM Research Laboratory, Zurich, Switzerland

Modèle GREEN et STM-GREEN

- [6] J.CERDA, M.A.VAN HOVE, P.SAUTET, M.SALMERON, "Efficient method for the simulation of STM images. Generalized Green-function formalism", *Physical Review B*, Vol.56 No.24 (1997)-II, page 15885
- [7] J.CERDA, A.YOON, M.A.VAN HOVE, P.SAUTET, M.SALMERON, G.A.SOMORJAI, "Efficient method for the simulation of STM images. Application to clean Rh(111) and Rh(111)+c(4x2)-2s", *Physical Review B*, Vol.56 No.24 (1997)-II, page 15900
- [8] S.CORBEL, J.CERDA, P.SAUTET, "Ab-initio calculations of scanning tunneling microscopy images within a scattering formalism", *Physical Review B*, Vol.60 No.3 (1999)-I, page 1989

- [9] J.C.DUNPHY, P.SAUTET, D.F.OGLETREE, M.SALMERON, "Approach to surface structure determination with the scanning tunneling microscope : Multiple-gap imaging and electron-scattering quantum-chemistry theory", *Physical Review B*, Vol.52 No.15 (1995)-I, page 11446
- [10] D.F.OGLETREE, M.B.SALMERON, P.SAUTET, M-L.BOCQUET, C.JOACHIM, "Tip-dependent contrast in STM imaging of adsorbed sulfur layers : Theory and experiment", *Ultramicroscopy*, Vol.42 No.44 Part A (1992), page 490
- [11] P.SAUTET, J.C.DUNPHY, D.F.OGLETREE, M.SALMERON, "Role of electronic interferences in determining the appearance of STM images : application to the S(2x2)//Re(0001) system", *Surface Science*, Vol.295 No.3 (1993), page 349
- [12] J.MENDEZ, SH. KIM, J.CERDA, J.WINTTERLIN, G.ERTL, "Coadsorption phases of CO and oxygen on Pd(111) studied by scanning tunneling microscopy", *Physical Review B*, Vol.71 No.8 (2005), page 085409
- [13] BA. MCKINNON, TC. CHOY, "Electronic effects in scanning tunneling microscopy of graphite : A Green's-function calculation based on the tight-binding model", *Physical Review B*, Vol.54 No.16 (1996)-II, page 11777
- [14] J.CERDA, *Green Guide in STM-GREEN Directory and*
[http ://www.icmm.csic.es/jcerda/EHT_TB/Green/Guide/green-guide.html](http://www.icmm.csic.es/jcerda/EHT_TB/Green/Guide/green-guide.html)

Application de GREEN

- [15] M-L.BOCQUET, P.SAUTET, J.CERDA, C.CARLISLE, M.WEBB, D.KING, "Specific Ethene Surface Activation on Silver Oxide Covered Ag(111) from the interplay of STM Experiment and theory", *Journal American Chemical Society*, Vol.125 No.10 (2003), page 3119

- [16] C.I. CARLISLE, D.A.KING, M.L.BOCQUET, J.CERDA, P.SAUTET, "Imaging the surface and the interface atoms of an oxide film on Ag(111) by scanning tunneling microscopy : Experiment and theory", *Physical Review Letters*, Vol.84 No.17 (2000), page 3899

Molécule sur surface

- [17] C.MORIN, D.SIMON, P.SAUTET, "Chemisorption of Benzene on Pt(111),Pd(111), and Rh(111) Metal surfaces : A structural and Vibrational Comparison from first principles", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol.108 (2004), page 5653
- [18] B.ROGERS, J.SHAPTER, M.FORDS, "Absorption energetics and simulation of STM images for fluorobenzene on Cu(110) surface", *Modelling Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.12 (2004), page 1109
- [19] L.GROSS, F.MORESCO, L.SAVIO, A.GOURDON, C.JOACHIM, KH.RIEDER, "Scattering of surface state electrons at large organic molecules", *Physical Review Letters*, Vol.93 No.5 (2004), page 056103
- [20] M.DUBOIS, C.DELERUE, G.ALLAN, "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of conjugated oligomers weakly bonded to Si(100) surfaces : A theoretical study", *Physical Review B*, Vol.71 No.16 (2005), page 165435
- [21] S.J.STRANICK, M.M.KAMNA, P.S.WEISS, "Nucleation, formation, and stability of benzene island on Cu(111)", *Nanotechnology*, Vol.7 (1996), page 443
- [22] L.J.LAUHON, W.HO, "Single molecule chemistry spectroscopy : Pyridine and Benzene on Cu(001)", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol.104 (2000), page 2463
- [23] N.LORENTE, M.F.G.HEDOUIN, R.E.PALMER, M.PERSSON, "Chemisorption of benzene and STM dehydrogenation products on Cu(100)", *Physical Review B*, Vol.68 No.15 (2003), page 155401

- [24] P.SAUTET, M-L.BOCQUET, "Shape of molecular adsorbates in STM images : A theoretical study of benzene on Pt(111)", *Physical Review B*, Vol.53 No.8 (1996), page 4910
- [25] P.SAUTET, *Chemical Review*, Vol.97 (1997), page 1097
- [26] P.SAUTET, *Surface Science*, Vol.374 (1997)
- [27] J.I.PASCUAL, J.J.JACKIW, K.F.KELLY, H.CONRAD, H-P.RUST, P.S.WEISS, "Local electronic structural effects and measurements on the adsorption of benzene on Ag(110)", *Physical Review B*, Vol.62 No.15 (2000)-I, page 12632
- [28] S.WEISS, D.M.EIGLER, "Site Dependence of the Apparent Shape of a molecule in scanning tunneling microscope images : Benzene on Pt(111)", *Physical Review Letter*, Vol.71 No.19 (1993), Page 3139.

Transport mésoscopique

- [29] D.K.KERRY, S.M. GOODNICK, "Transport in nanostructure", Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering Cambridge University Press (1997)
- [30] S. DATTA, "Electronic transport in mesoscopic systems", Cambridge studies in semiconductor physics and microelectronic engineering Cambridge University Press (1995)
- [31] F.GARCIA-MOLINER, V.R.VELASCO, "Theory of Single and Multiple Interfaces", World Scientific Publishing, Singapore (1992)
- [32] E.G.EMBERLY, G.KIRCZENOW, "Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts", *Physical Review B*, Vol.58 No.16 (1998)-II, page 10911
- [33] K.W.HIPPS, U.MAZUR, "Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy", Handbook of Vibrational Spectroscopy, John Wiley and Sons Ltd. Chichester (2002)

Les métaux

- [34] G.DOYEN, D.DRAKOVA, JV. BARTH, R.SCHUSTER, T.GRITSCH, R.J.BEHM, G.ERTL, "Scanning tunneling microscope imaging of clean and alkali-metal-covered Cu(110) and Au(110) surfaces", *Physical Review B*, Vol.48 No.3 (1993)-I, page 1738
- [35] G.DOYEN, D.DRAKOVA, M.SCHEFFLER, "Green-function theory of scanning tunneling microscopy : Tunnel current and current density for clean metal surfaces", *Physical Review B*, Vol.47 No.15 (1993)-I, page 9778
- [36] B.NONAS, K.WILDBERGER, R.ZELLER, P.H.DEDERICHS, "Energetics of 3d impurities on the (001) surface of iron", *Physical Review Letters*, Vol.80 No.20 (1998), page 4574
- [37] J.WAN, Y.L.FAN, D.W.GONG, S.G.SHEN, X.Q.FAN, "Surface relaxation and stress of fcc metals : Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al and Pb", *Modelling Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.7 (1999), page 189
- [38] R.N.BARNETT, U.LANDMAN, C.L.CLEVELAND, "Multilayer lattice relaxation at metal surfaces", *Physical Review B*, Vol.7 No.10 (1983), page 6534
- [39] J.C.ZHENG, H-Q.WANG, A.T.S.WEE, C.H.A.HUAN, *Surface Review Letters*, Vol8. No.5 (2001), page 541
- [40] H.L.DAVISAND, J.R.NOONAN, *Surface Science*, Vol.126 (1983), page 245
- [41] R.RODRIGUEZ, G.BOZZOLO, J.FERRANTE, *Surface Science*, Vol.289 (1983), page 100
- [42] K.P.BOHNEN, K.M.HO, *Surface Science Report*, Vol.19 (1993), page 99

Technique avancée STM

- [43] R.MARTEL, Ph.AVOURIS, I-W.LYO, "Molecular Adsorbed Oxygen Species on Si(111)-(7x7) :STM dissociative Attachment Studies", *Science*, Vol.272

(1996), page 385

- [44] A.J.HEINRICH, J.A.GUPTA, C.P. LUTZ, D.M.EIGLER, "Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy", *Science*, Vol.306 (2004), page 466
- [45] A.SCHILLER, S.HERSHFIELD, "Theory of scanning tunneling spectroscopy of a magnetic adatom on a metallic surface", *Physical Review B*, Vol.61 No.13 (2000)-I, page 9036
- [46] L.J.LAUHON, W.HO, "Single molecule vibrational spectroscopy and microscopy : CO on Cu100 and Cu110", *Physical Review B*, Vol.60 No.12 (1999), page 8525
- [47] M.BODE, "Spin-polarized scanning tunneling microscopy", *Report on Progress in Physics*, Vol.66 (2003), page 523
- [48] D.WORTMANN, "Interpretation of scanning tunneling microscopy and spectroscopy of magnetic metal surfaces by electron theory", Research Centre Jülich Germany (Forschungszentrum Jülich) (2000)
- [49] E.G.EMBERLY, G.KIRCZENOW, "Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts", *Physical Review B*, Vol.58 No.16 (1998)-II, page 10911

Molécule de CO

- [50] M-L.BOCQUET, P.SAUTET, "STM and chemistry : a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface", *Surface Science*, Volume 360, Number 4 11 January 1996, Page 128
- [51] T.KOMEDA, Y.KIM, M.KAWAI, "Imaging an isolated molecule on metal : STM images of CO on Pd(110) and electronic configuration near the Fermi Level", *RIKEN Review*, No. 37, July 2001, Page 26

- [52] M.K.ROSE, "Physics and chemistry of small molecules on palladium(111) studied by scanning tunneling microscopy", Ph.D thesis, University of California, Berkeley (2003)
- [53] A.FOHLISCH, M.NYBERG, P.BENNICH, L.TRIGUERO, J.HASSELSTROM, O.KARIS, L.G.M.PETTERSSON,A.NILSSON, "The bonding of CO to metal surfaces", *Journal of Chemical Physics*, Vol.112 No.4 (2000), page 1946
- [54] S-S. SUNG, R.HOFFMANN, "How carbon monoxide bonds to metal surfaces", *Journal of American Chemical Society*, Vol.107 No.3 (1985), page 578
- [55] A.FOHLISCH, M.NYBERG, J.HASSELSTROM, O.KARIS, L.G.M.PETTERSSON, A.NILSSON, "How Carbon monoxide adsorbs in different sites", *Physical Review Letters*, Vol.85 No.15 (2000), page 3309
- [56] G.BLYHOLDER, "Molecular Orbital view of chemisorbed Carbon monoxide", *Journal of Physical Chemistry*, Vol.68 (1964), page 2772
- [57] R.HOFFMANN, M.L.CHEN, D.L.THORN, "Qualitative discussion of alternative coordination modes of diatomic ligands in transition metal complexes", *Inorganic Chemistry*, Vol.16 No.3 (1977), page 503
- [58] JR. HAHN, W. HO, "Single Molecule Imaging and vibrational spectroscopy with a chemically modified tip of a scanning tunneling microscope", *Physical Review Letters*, Vol.87 No.19 (2001), page 196102
- [59] I.VIILEGAS, M.J.WEAVER , "Carbon monoxide adlayer structures on platinum (111) electrodes : A synergy between in-situ scanning tunneling microscopy and infrared spectroscopy", *Journal of Chemical Physics*, Vol.101 No.2 (1994), page 1646

Déplacement d'atomes et modification de la surface

- [60] L.BARTELS, G.MEYER, K-H.RIEDER, "Basic steps of lateral manipulation of single atoms and diatomic cluster with a scanning tunneling microscope tip", *Physical Review letter*, Vol.79 No.4 (1997), page 697
- [61] L.BARTELS, G.MEYER, K-H. REIDER, "Dynamics of electron-induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)", *Physical Review letter*, Vol.80 No.9 (1998), page 2004
- [62] D.M.EIGLER, E.K. SCHEIZER, "Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope", *Letters to Nature*, Vol.344 (1990), page 524
- [63] N.MINGO, L.JURCZYSZYN, F.J.GARCIA-VIDAL, R.SAIZ-PARDO, PL.de ANDRES, F.FLORES, SW.WU, W.MORE "Theory of the scanning tunneling microscope : Xe on Ni and Al", *Physical Review B*, Vol.54 No.3 (1996)-I, page 2225
- [64] H.J.LEE, W.HO, "Single-Bond formation and characterization with a scanning tunneling microscope", *Science*, Vol.286 (1999), page 1719
- [65] O.PAZ, I.BRIHUEGA, J.M.GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M.SLOER, "Tip and surface determination from experiments and simulations of scanning tunneling microscopy and spectroscopy", *Physical Review Letters*, Vol.95 No.5 (2005), page 056103
- [66] B.C.STIPE, M.A. REZAEL, W.HO, "Localization of Inelastic tunneling and the determination of Atomic scale structure with chemical specificity", *Physical Review letter*, Vol.82 No.8 (1999), page 1724
- [67] B.C.STIPE, M.A. REZAEL, W.HO, "Single Molecule Dissociation by tunneling Electrons", *Physical Review letter*, Vol.78 No.23 (1997), page 4410
- [68] B.C.STIPE, M.A. REZAEL, W.HO, "Coupling of vibrational excitation to the rotational motion of a single adsorbed molecule", *Physical Review letter*, Vol.81 No.6 (1998), page 1263

- [69] M.F.CROMMIE, C.P.LUTZ, "Confinement of electrons to Quantum corrals on a metal surface", *Science*, Vol.262 (1993), page 218
- [70] Images from IBM : <http://www.almaden.ibm.com/vis/stm/stm.html>
- [71] G.DUJARDIN, R.E.WALKUP, PH. AVOURIS, "Dissociation of individual molecules with electrons from the tip of a scanning tunneling microscope", *Science*, Vol.255 (1992), page 1232
- [72] B.C.STIPE, M.A.REZAEI, W.HO, "Single molecule vibrational spectroscopy and microscopy", *Science*, Vol.280 (1998), page 1732
- [73] N.LORENTE, "Mode excitation induced by the scanning tunnelling microscope", *Applied Physics A*, Vol.78 No.6 (2004)
- [74] B.J.MCINTYRE, M.SALMERON, G.A.SOMORAI, "Nanocatalysis by the tip of a scanning tunneling microscope operating inside a reactor cell", *Science*, Vol.265 (1994), page 1415
- [75] J.K.GIMZEWSKI, C.JOACHIM, "Nanoscale science of single molecules using local probes", *Science*, Vol.283 (1999), page 1683
- [76] L.S.TILIN, M.K.ROSE, J.C.DUNPHY, M.SALMERON, M.A.VAN HOVE, "Identification of adatoms on metal surfaces by STM : experiment and theory", *Surface Science*, Vol.418 (1998), page 511
- [77] P.SAUTET, C.JOACHIM, "Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach", *Physical Review B*, Vol.38 No.17 (1988)-I, page 12238
- [78] M.BRANDBYGE, J-L.MOZOS, P.ORDEJON, J.TAYLOR, K.STOKBRO, "Density functional method for non-equilibrium electron transport", *Physical Review B*, Vol.65 (2002), page 165401
- [79] M.BUTTIKER, Y.IMRY, R.LANDAUER, S.PINHAS, "Generalized many-channel conductance formula with application to small ring", *Physical Review B*, Vol.31 No.10 (1985), page 6207

- [80] J.NIEMINEN, S.LAHTI, S.PAAVILAINEN, K.MORGENSTERN "Contrast changes in STM images and relation between different tunneling models", *Physical Review B*, Volume 66, Number (16) Year 2002, Page 165421

EHT

- [81] D.KIENLE, A.W.GHOSH, J.I.CERDA, M.P.ANANTRAM, "Extended Hückel theory for bandstructure, chemistry and transport. Part I : Carbon nanotubes", Under publication process.
- [82] J.CERDA, F.SORIA, "Accurate and transferable extended Hückel-type tight-binding parameters", *Physical Review B*, Vol.61 No.12 (2000)-II, page 7965
- [83] R.S.MULLIKEN, *Journal of Chemical Society*, Vol.23 (1955), page 1833
- [84] J.M.BLANCO, C.GONZALEZ, P.JELINEK, J.ORTEGA, F.FLORS, R.PEREZ, "First-principles simulations of STM images : From tunneling to the contact regime", *Physical Review B*, Vol.70 No.8 (2004), page 085405
- [85] M.D.STILES, "Generalized Slater-Koster method for fitting band structures", *Physical Review B*, Vol.55 No.7 (1997)-I, page 4168
- [86] J.C.SLATER, G.F.KOSTER, "Simplified LCAO method for the periodic potential problem", *Physical Review*, Vol.94 No.6 (1954), page 1498
- [87] M.MIASEK, "Tight-Binding method for hexagonal close-packed structure", *Physical Review*, Vol.107 No.1 (1957), page 92

DFT

- [88] M.C.PAYNE, M.P.TETER, D.C.ALLAN, T.A.ARIAS, J.D.JOANNOPOULOS, "Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculation : molecular dynamics and conjugate gradients", *Reviews of Modern Physics*, Vol.64 No.4 (1992), page 1045

Diffusion et «Atom tracking»

- [89] B.S.SWARTZENTRUBER, "Direct measurement of surface diffusion using atom-tracking scanning tunneling microscopy", *Physical Review Letters*, Vol.76 No.3 (1996), page 459
- [90] D.W.POHL, R.MÖLLER, "Tracking tunneling microscopy", *Review Scientific Instruments*, Vol.59 No.6 (1998), page 840

Vidéo STM

- [91] J.WINTTERLIN, J.TROST, S.RENISH, R.SCHUSTER, T.ZAMBELLI, G.ERTL, "Real-Time STM observation of atomic equilibrium fluctuation in an adsorbate system : O / Ru(0001)", *Surface Science*, Vol.394 (1997), page 159

STM en général

- [92] W.A. HOFER, A.S. FOSTER, A.L. SHULGER, "Theories of Scanning Probe Microscopes : Origins, Applications and Limitations", University College London (United Kingdom) and Helsinki University of Technology (Finland) (2000)-II
- [93] A.YAZDANI, C.M.LIEBER, "Up close and personal to atoms", *Nature*, Vol.401 (1999), page 227
- [94] K.OURA, V.G.LIFSHITS, A.ASARANIN, A.V.ZOTOV, M.KATAYAMA "Surface Science", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003)
- [95] M-H.WHANGBO, S.MAGONOV, "Surface analysis with STM and AFM : experimental and theoretical aspects of image analysis", Édition Weinheim : VCH (1996)

Informatique

- [96] U.NANERJEE, R.EIGENMANN, A.NICOLAU, D.A.PADUA, "Automatic Program parallelization", *Proceeding of the IEEE*, Vol.81 No.2 (1993)
- [97] C.J. CRAMER, "Essentials of computational chemistry", Edition John Wilney (2002)
- [98] *MPI - Messages Passing Interface* : Librairies pour la création de message à l'intérieur d'un programme parallèle
- [99] *OpenMP* : Librairies qui permet le parallélisme de la mémoire partagée avec une gestion de threads
- [100] *ATLAS* : Librairie mathématique parallèle utilisant la norme posix
- [101] *BLAS et LAPACK* : Librairie mathématique optimisé en fortran pour les manipulations vectorielles et matricielles
- [102] *openDX* : Logiciel de visualisation www.opendx.org
- [103] "Build STM for less than 100\$" : www.geocities.com/spm_stm/Project.html
- [104] Image of the "Benzene's molecular orbitals" from : <http://user.mc.net/buckeroo/ARSY.html>

ANNEXE I

PARTICULARITÉ MATHÉMATIQUE

I.1 Démonstration de l'équation de Dyson

Soit H_o un hamiltonien dont nous connaissons les vecteurs propres $|\psi_o\rangle$. Appliquons le propagateur G avec une perturbation de couplage F . La nouvelle solution $|\psi\rangle$ s'écrit :

$$|\psi\rangle = |\psi_o\rangle + GF|\psi_o\rangle \quad (\text{I.1})$$

On peut également écrire les nouvelles fonctions selon la fonction de Green originelle qui déconvolve la perturbation d'après la solution.

$$|\psi\rangle = |\psi_o\rangle + G_o F |\psi\rangle \quad (\text{I.2})$$

Itérativement en substituant la première équation dans la deuxième, nous retrouvons et associons l'équation de Dyson.

$$|\psi\rangle = |\psi_o\rangle + (G_o + G_o F G_o + G_o F G_o F G_o + \dots) F |\psi_o\rangle \Rightarrow G = G_o + G_o F G \quad (\text{I.3})$$

I.2 Fonction de transfert des contacts

Nous sommes intéressés à la matrice de transfert provenant de nos contacts semi-infinis. Nous devons résoudre de façon itérative la matrice de transfert entre les plans principaux d'un milieu infini, par exemple pour la région s . Les plans principaux s et $s \pm 1$ d'un domaine infini ont comme propriété :

$$I = F_{ss-1}G_{s-1s}^o + F_{ss}G_{ss}^o + F_{ss+1}G_{s+1s}^o \quad (\text{I.4})$$

Ce qui peut être réécrit avec la matrice de transfert $\mathcal{T}$ comme :

$$I = \{F_{ss-1}\mathcal{T}_{s-1s} + F_{ss}\mathcal{T}_{ss} + F_{ss+1}\mathcal{T}_{s+1s}\} G_{ss}^o \quad (\text{I.5})$$

où F est le terme de couplage entre les couches. La fonction de Green (ou la matrice de transfert) propage donc l'excitation (ou l'amplitude) de ce qui vient de $s+1$ et de la gauche $s-1$ pour la couche s . Dans un milieu infini, nous avons un équilibre dû aux conditions périodiques, ce qui rend ces équations égales à l'identité I . Notons que dans les volumes, les deux matrices de transfert direct et inverse s'équivalent pour les directions de propagation différentes.

$$F_{ss\pm 1}\mathcal{T}_{s\pm 1s} = \mathcal{S}_{ss\pm 1}F_{s\pm 1s} \quad (\text{I.6})$$

Avec ces informations, un algorithme itératif détermine la matrice de transfert du contact ([6] et [14]). De façon miroir, le même raisonnement s'applique pour la région t .

Pour connecter les matrices de transfert, par exemple $\mathcal{T}_{sr}$ avec la surface, nous utilisons le vecteur réciproque $\mathbf{G}_{rs}$ de surface du volume s, t , selon le nombre de supercellules *Msupercellule*.

$$I = \left[\left(\sum_{\mathbf{G}_{rs}}^{Msupercellule} F_{rs}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}, \mathbf{k}_r) \mathcal{T}_{sr}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}, \mathbf{k}_r) \right) + F_{rr}(\mathbf{k}_r) \right] G_{rr}^o(\mathbf{k}_r) \quad (\text{I.7})$$

Ce qui devient lorsque l'on connaît $\mathcal{T}_{ss-1}$:

$$\mathcal{T}_{sr}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}, \mathbf{k}_r) = - [F_{ss}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}) + F_{ss-1}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}) \mathcal{T}_{s-1s}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs})]^{-1} F_{sr}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}, \mathbf{k}_r) \quad (\text{I.8})$$

et pour l'autre direction :

$$\mathcal{S}_{sr}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}, \mathbf{k}_r) = -F_{sr}(\mathbf{k}_r, \mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}) [F_{ss}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}) + F_{ss-1}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs}) \mathcal{T}_{s-1s}(\mathbf{k}_r + \mathbf{G}_{rs})]^{-1} \quad (\text{I.9})$$

De la même façon nous pouvons résoudre la pointe t .

I.3 Forme complète de la matrice de diffusion

Pour une question de légèreté, nous n'avons pas inclus les points $\mathbf{k}$ dans ces équations, mais chacune des matrices impliquant une région s, r, a, t doit inclure le point $k_s, k_r, 0_a, k_t$ de sa propre zone de Brillouin. Par exemple,

$$\begin{aligned}
\mathcal{T}_{sr} &\equiv \mathcal{T}_{sr}(k_s, k_r) \\
G_{ra} &\equiv G_{ra}(k_r, 0_a) \\
U_s &\equiv U_s(k_s)
\end{aligned} \tag{I.10}$$

La matrice de diffusion s'écrit alors en détail, de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
\overline{S}^-(k_s, k_t) &= [U_s^-(k_s)]^{-1} \mathcal{T}_{sr}(k_s, k_r) G_{ra}(k_r, 0_a) \mathcal{S}_{at}(0_a, k_t) [G_{tt}^o(k_t)]^{-1} U_t^-(k_t) \\
\overline{S}^+(k_t, k_s) &= [U_t^+(k_t)]^{-1} \mathcal{T}_{ta}(k_t, 0_a) G_{ar}(0_a, k_r) \mathcal{S}_{rs}(k_r, k_s) [G_{ss}^o(k_s)]^{-1} U_s^+(k_s)
\end{aligned} \tag{I.11}$$

ANNEXE II

CONVERGENCE DU COURANT TUNNEL

Voici une description du système étudié pour l'analyse des performances. Il s'agit d'un benzène adsorbé sur une surface de cuivre(100), sondé avec une pointe de platine(111). Le benzène est déposé sur une supercellule 5x5 de la surface de cuivre constituée de deux plans atomiques dans l'axe z . Nous avons donc une surface reconstruite de $(12.77\text{\AA})^2$ constituée de 44 atomes et de 348 orbitales. Notre système est constituée de 11 blocs, comme présenté à la figure 4.1. Il faut rappeler au lecteur qu'un agencement de système différent donnera lieu à un nombre et à une forme récursive différente des blocs.

La liste des blocs (BL) est la suivante :

- Couche principale (PL) de platine (111)
- Platine volumique (bulk)
- Apex
- Surface de la pointe
- Pointe
- PL couche de cuivre (100)
- Cuivre volumique (bulk)
- Benzène
- Surface de benzène sur cuivre
- Système STM

Pour construire tous ces blocs, il faut les matrices de recouvrement suivantes :

- Dans une couche principale (PL) de platine
- Entre 2 couches de platine pour les empiler et faire un volume
- Dans l’apex de la sonde,
- Entre l’apex et la couche de platine
- Dans le PL couche de cuivre
- Entre 2 couches de cuivre
- Dans le Benzène adsorbé
- Entre le Benzène et le cuivre
- Liste de recouvrement aux pixels de l’apex et du benzène

La précision des calculs des courants tunnel dépend de la discrétisation numérique des matrices utilisées pour résoudre la matrice de transmission du système STM. Le nombre et la taille des matrices pour résoudre le courant tunnel dépendent de trois facteurs :

1. La configuration du système STM par son agencement de blocs
2. La résolution de l’intégrale en $\mathbf{k}$ définie par le rayon de coupure k_{cut} avec des dimensions dans l’espace réel et «ksupercell» pour le nombre de zone de Brillouin à considérer.
3. Le résolution E_{inc} de l’incrément pour l’intégration des canaux en énergie

Les matrices sont donc construites à partir de ces paramètres, que nous choisissons afin de converger les calculs du courant tout en respectant les limites (temps et mémoire) de nos machines. Au graphique II.1, nous présentons la convergence des courants tunnel en fonction de la résolution $\mathbf{k}$ définie avec des dimensions de l’espace réel. Nous normalisons les valeurs des courants tunnel par rapport au meilleur pas d’intégration. Pour notre système d’essai, les mesures du STM sont de l’ordre des nanoampères.

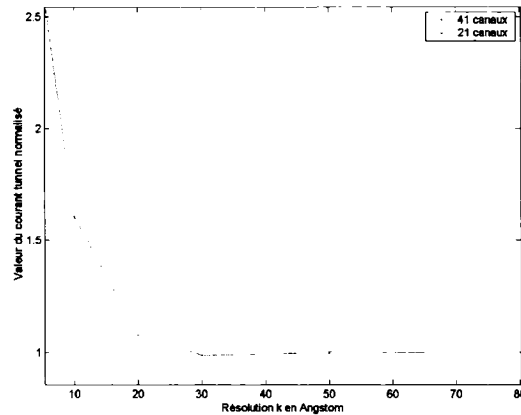


FIG. II.1 Convergence du calcul en résolution k définie dans l'espace réel en Angstroms (Å). Le courant tunnel de ce pixel possède une intégrale en énergie très précise pour évaluer convenablement la convergence k . Au-dessus de 80 Å, nous dépassons la limite mémorielle des noeuds. Les calculs de 25 pixels aux résolutions de 50 Å et 80 Å ont nécessité respectivement 144.6 et 195.1 minutes

Nous remarquons, qu'à partir de $k_{cut} = 30\text{Å}$, nous obtenons convergence de la valeur du courant tunnel au-delà du picoampère, soit $\sim 0.1\%$ ou 10^{-12}Ampère . Pour les résolutions plus élevées, nous gagnons près d'une décimale supplémentaire. Cette convergence est de l'ordre de la précision du programme *green* [6]. Notre image STM doit donc mettre en évidence des contrastes qui ont des écarts d'amplitude minimum-maximum de quelques nanoampères. Nous choisissons d'imposer un facteur de précision d'au moins deux ordres de grandeur entre la précision des courants tunnel et les contrastes entre les pixels pour bien mettre en évidence l'image STM.

La convergence en énergie est présentée à la figure II.2 pour des résolutions k que nous avons convergées, soit $k_{cut} = 50\text{Å}$ et 80Å . Pour ces valeurs, nous avons concordance à 0.2% et 0.7% du courant tunnel pour respectivement 41 et 21 canaux d'énergie. Toutefois, pour ce léger gain de précision, nous avons dû doubler l'échantillonnage en énergie et presque quadrupler le temps de calcul, qui est passé de 57 à

196 heures pour le calcul de 225 pixels avec un processeur. Ces courants tunnel sont évalués sur une grande fenêtre d'énergie pour vérifier l'intégration convenable des états. Dans un cadre réaliste d'image STM, les tensions sont beaucoup plus faibles, donc le calcul requiert moins de canaux pour la même résolution énergétique. Nous pouvons donc réduire substantiellement le temps d'obtention des images en limitant la précision de l'intégrale en énergie.

La résolution de l'intégrale en énergie implique de bien représenter le couplage des états par un nombre suffisant de canaux. Nos résultats nous montrent que les résolutions en énergie de 50 ou 100 meV sont suffisantes pour converger les valeurs des courants tunnel. Cela signifie que les états électroniques de la pointe et de la surface sont résolus pour ces énergies dans les calculs STM. Les états en énergie de notre surface et de notre pointe ne sont pas définis comme une fonction monotone croissante, ce qui explique l'oscillation du courant autour de la valeur convergée lorsque nous changeons le pas d'intégration.

Par contre, les ressources informatiques sont limitées dans le calcul des pixels, car les résolutions demandées affectent le nombre de matrice et leur taille en mémoire vive qui peuvent devenir considérables. Au graphique II.3, nous présentons le nombre de matrice et la taille en mémoire qui fût nécessaire pour résoudre les convergences des courants tunnel.

Les calculs de système périodique utilisent également des supercellules dans l'espace $\mathbf{k}$ pour inclure les effets des cellules avoisinantes sur nos fonctions électroniques. Il faut alors vérifier la convergence selon le nombre de supercellule $\mathbf{k}$. Comme nous pouvons voir au graphique II.4a, avec deux supercellules les courants tunnel des pixels sont à 0.6% de la valeur obtenue avec six supercellules. Nous pouvons donc nous restreindre à utiliser deux $\mathbf{k}$ -points, car nous utilisons déjà une surface de grande dimension. De plus, le temps de calcul augmente de façon dramatique

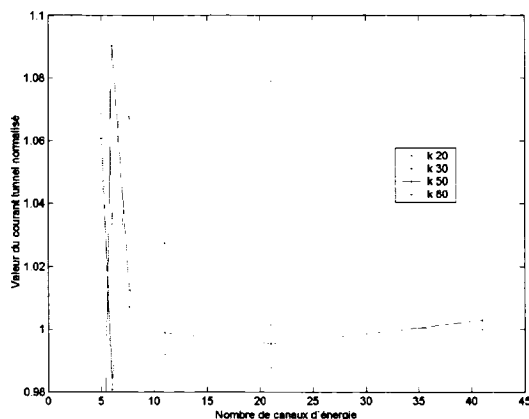


FIG. II.2 Convergence du calcul STM selon le nombre de canaux d'énergie considéré. Nous avons en légende différentes résolutions k définies dans l'espace réel en Å. Comme montré au graphique II.1, seulement les k_{cut} de 50 et 80 Å ont eu une convergence acceptable ($< 1\%$). Nous avons aussi inclus les autres résolutions de 20 et 40 Å pour montrer l'ordre de grandeur des écarts du courant tunnel malgré la convergence en énergie.

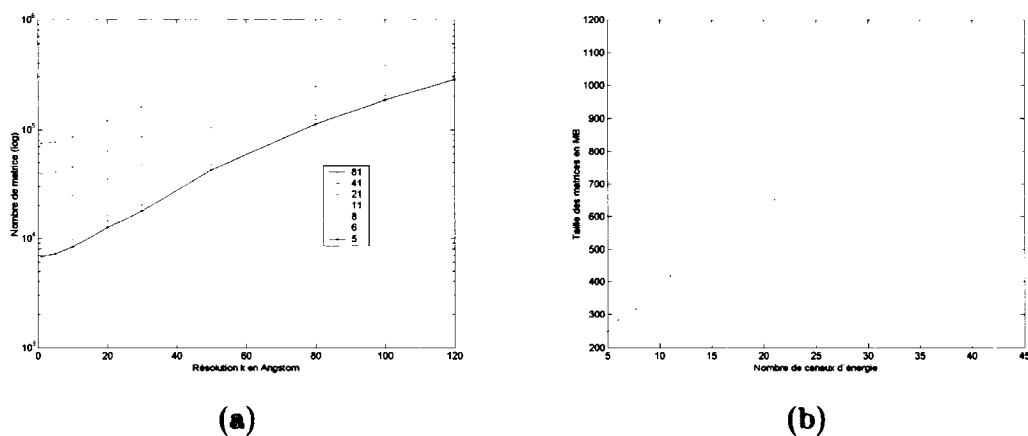


FIG. II.3 (a) Nombre de matrice selon la résolution k pour différents nombres de canaux d'énergie (b) Taille du système en mémoire (Mb) pour le système convergé. Chaque processeur sur l'ordinateur possède 1 Gig de mémoire effective au calcul.

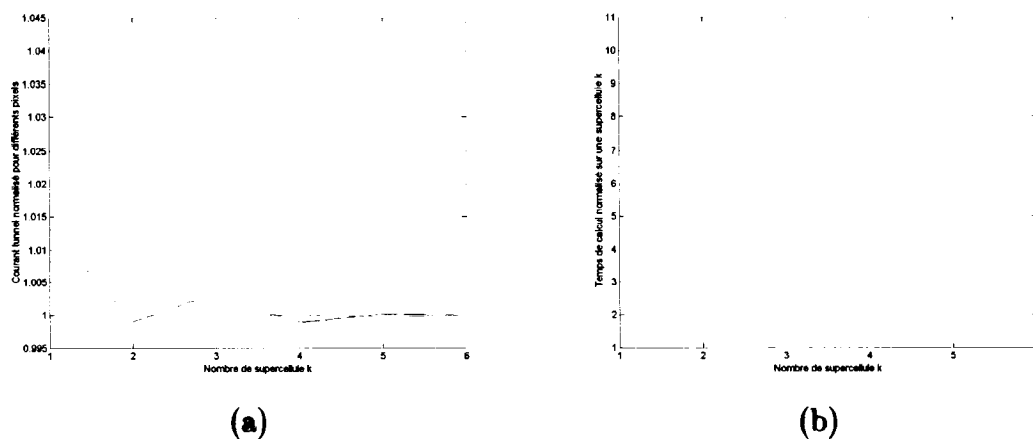


FIG. II.4 Calcul des courants tunnel avec une résolution énergétique de 50 meV et une tension de 1.0V selon le nombre de k -points ou supercellule de l'espace réciproque. (a) Convergence du courant tunnel (b) Temps de calcul normalisé par rapport à une seule supercellule

(voir la figure II.4b). L'implication en ressource devient critique et les demandes mémorielles dépassent rapidement les capacités actuelles de notre grappe de calcul, ce qui justifie encore notre choix.

ANNEXE III

RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

III.1 Optimisation d'un site d'adsorption

Pour construire notre système, le réarrangement en surface suite à la présence du benzène doit être pris en compte dans notre calcul STM. Pour ce faire, deux méthodes s'offrent à nous :

- Placer arbitrairement le benzène à un site d'adsorption selon nos connaissances.
- Réaliser une optimisation de géométrie de la surface reconstruite avec des calculs DFT .

Il faut donc déterminer les positions atomiques exactes de l'adsorbat et de la surface. Les calculs DFT (*Density Functional Theory*) minimisent l'énergie de l'état fondamental. En relaxant les tenseurs de force sur les atomes, nous pouvons alors optimiser une configuration de chimisorption de notre benzène sur le cuivre.

III.2 Effet en surface

Par exemple, attardons-nous sur la morphologie de chimisorption de la molécule de benzène sur la surface de cuivre (100) obtenue en position top, i.e. au-dessus d'un atome de cuivre. Dans le cas des métaux tel que le cuivre, il est bien connu que la densité de charge oscille pour masquer la surface, créant ainsi un moment dipolaire et une légère relaxation en compression des derniers plans atomiques. Nous présentons nos résultats de la compression (signe négatif) des deux dernières couches

Surface	1er plan (%)	2e plan (%)
100	-3.229	-1.173
Benzène en top sur 100	-2.268	-1.312
100 [39] Ab-initio	-1.1	-0.7
100 [40] Expérience	-1.1	2.0
100 [37] MEAM	-0.8	-0.04
100 [41] ECT	-3.7	-0.7
100 [42] FP	-3.0	-0.1

TAB. III.1 *Relaxation en (%) des derniers plans atomique de la surfaces de cuivre avec et sans le benzène. Pour fin de comparaison, des résultats provenant de la littérature avec leur technique sont aussi présentés.*

atomiques de la surface reconstruite au tableau III.1. La présence du benzène attire les atomes de la première couche atomique de la surface du cuivre, les atomes de cuivre sous le benzène se sont rapprochés en moyenne de 0.02 Å comparativement à ceux de la surface nue.

Pour cette position, les atomes d'hydrogène du benzène s'inclinent aussi vers le haut de 10.534° et on observe également une légère torsion dans la molécule. Cette torsion se traduit par une perte de symétrie de la molécule de benzène passant de D6h à C4v. On s'aperçoit aussi que les atomes de cuivre directement sous le benzène se rapprochent de celui-ci de 0.1 Å par rapport aux autres atomes de cuivre en surface. Nous comparons aussi la distance entre la molécule et la surface avec la littérature, qui est entre 2.06 et 2.3 Å. Notre distance semble donc raisonnable et en accord avec les résultats tirés de la littérature.

III.3 Régression des paramètres EHT

Les états électronique doivent être résolus avec précision afin d'évaluer quantitativement les courants tunnel, ce qui est notamment très important pour la spec-

troscopie STM, car les états doivent être placés correctement en énergie. Dans la théorie EHT, les énergies des orbitales sont des valeurs empiriques. Il nous faut donc déterminer les énergies de chacune des orbitales des atomes faisant partie de la surface reconstruite pour reproduire adéquatement les états de la surface pour l'assemblage surface/composé.

Dans notre cas précis, nous sommes en présence d'un transfert de charge du cuivre vers le benzène sans dénaturation importante de ces orbitales moléculaires. Nous devons alors décaler les énergies des orbitales pour les sites afin de tenir compte du transfert de charge. Une régression sur les résultats DFT est possible pour optimiser les valeurs empiriques d'Hückel, comme montré à la figure III.1. Nous voyons le déplacement des états des atomes de cuivre qui interagissent avec le benzène. Les valeurs trouvées des énergies pour les sites d'orbitales sont présentées dans le tableau III.2. Une énergie d'orbitale EHT plus faible signifie une localisation de l'orbitale plus grande. La constante adimensionnelle de Hückel optimisé pour les éléments est de 2.3 pour le cuivre et l'hydrogène et de 2.8 pour le carbone.

Au tableau III.3, nous avons régressé les paramètres sous une forme plus simple en optimisant principalement les paramètres du benzène pour les différents sites d'adsorption. Les paramètres du cuivre sont alors réduit à une seule valeur et la relaxation du cuivre est négligée. Les énergies des orbitales pour les configurations du benzène sur les sites des surfaces de cuivre (100) et (111) sont présentés à la figure III.4. Les images STM que nous avons produites ont été réalisées avec ces données.

LDA			
Benzène	C-s	C-p	H-s
Initiaux	-18.40064	-12.34532	-17.83841
top (100)	-17.71868	-11.08552	-17.16108
Cuivre	Cu-s	Cu-p	Cu-d
Volume	-10.55461	-6.84130	-12.86812
Surface	-10.12450	-6.41009	-12.43801
Avec le benzène	-10.54136	-6.55614	-13.04366
GGA			
Benzène	C-s	C-p	H-s
top (100)	-18.24642	-11.12582	-16.62065
Cuivre	Cu-s	Cu-p	Cu-d
Volume	-10.62349	-6.63827	-13.12579
Surface sous le benzène	-10.02428	-6.03906	-12.52658
Surface autour du benzène	-10.58587	-6.60065	-13.08817

TAB. III.2 Énergies des orbitales EHT regressées à partir de calcul DFT siesta (LDA et GGA). Nous avons le benzène adsorbé sur un site top sur le cuivre (100). Les paramètres initiaux sont la définition par défaut des éléments.

Cuivre	Cu-s	Cu-p	Cu-d
	-10.54136	-6.55614	-13.04366
Benzène	C-s	C-p	H-s
top (100)	-17.71868	-11.08552	-17.16108
pont (100)	-17.64238	-11.07227	-17.17790
creux (100)	-17.79220	-10.97853	-17.09602
top (111)	-17.62387	-10.91143	-17.1210
pont (111)	-17.73082	-10.85773	-17.08778
creux (111)	-17.58520	-10.92424	-17.12970

TAB. III.3 Énergies des orbitales EHT regressées à partir de calcul DFT siesta LDA pour le benzène sur les différents sites. Les paramètres du cuivre ont été optimisés avec une valeur commune pour les différents systèmes.

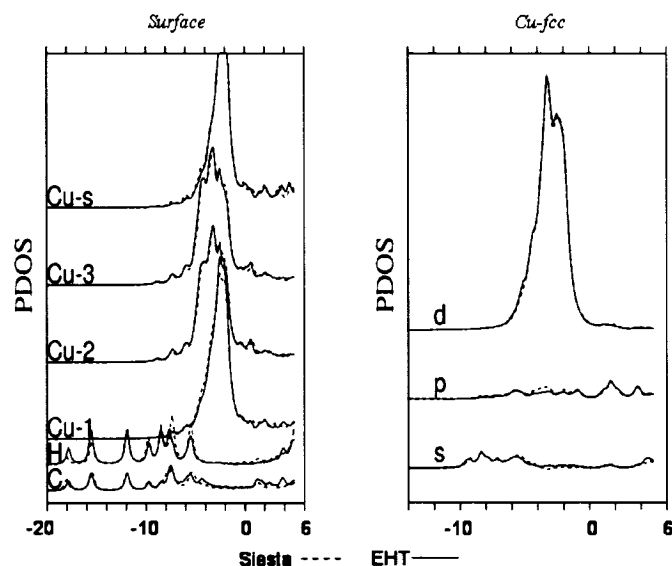


FIG. III.1 Régression des paramètres EHT sur les calculs DFT. Les atomes du cuivre numérotés de la surface (100) interagissent avec le benzène en position top et voient leurs états changés.

Site	E(eV)	Dipôle	dV(V)	d(Å)	d(C-M)(Å)
top(100)	0.370	1.95	0.373	1.967	2.23
pont(100)	0.431	2.17	0.408	1.926	2.3
creux(100)	0.670	2.28	0.430	2.034	2.17
top(111)	0.733	2.49	0.389	2.048	2.31
pont(111)	0.732	2.48	0.387	2.028	2.17
creux(111)	0.721	2.47	0.383	2.041	2.32

TAB. III.4 Voici les données physique pour la configuration pour les différents sites : énergie de liaison (E), dipôle en surface (Debye), variation du potentiel d'extraction (dV), distance d'adsorption du cycle par rapport à la surface, et distance d'un lien carbone-métal ($d(C-M)$).

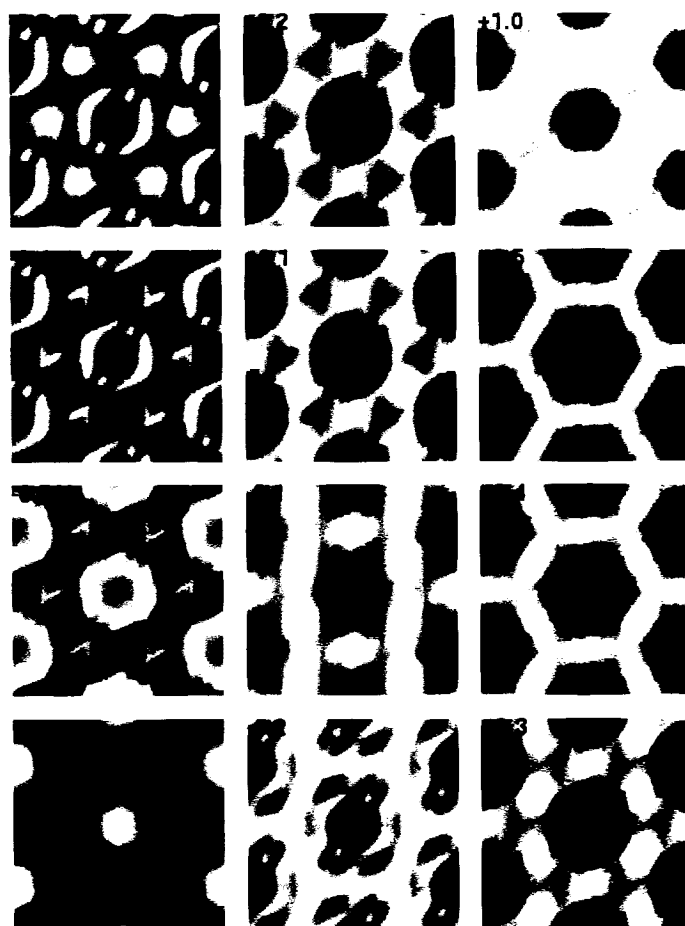


FIG. III.2 *Densité d'états dans l'espace réciproque.*

III.4 Densité d'états

Nous présentons à la figure III.2, la densité d'états résolue dans l'espace réciproque de la surface, car nous résolvons un système périodique pour le site top sur (100). et les densités d'état en énergie pour les différentes orbitales à la figure III.3.

À la figure III.4, nous présentons également les densités d'états pour les différents sites d'adsorption de la surface (111). Nous voyons que chacune des différentes configurations crée une liaison spécifique du benzène avec la surface, ce qui se

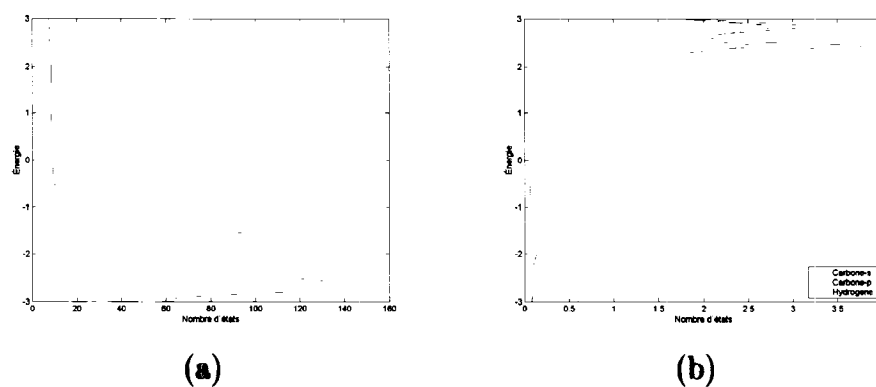


FIG. III.3 *Densité d'états en énergie : (a) de la surface de cuivre (b) des orbitales du benzène sur cette surface*

révèle par des densités d'états propres à chaque configuration.

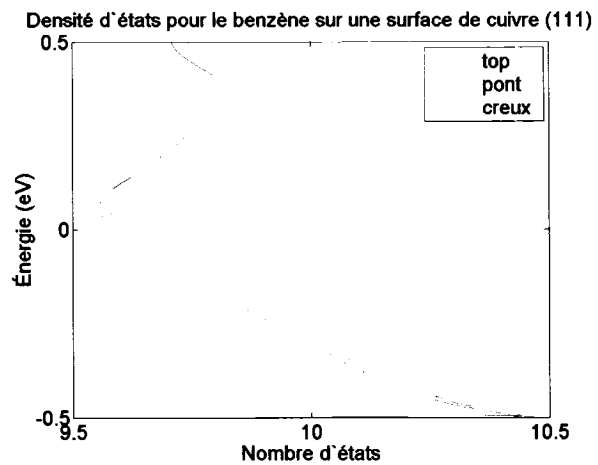


FIG. III.4 *Densité d'états du benzène adsorbé sur les différents sites de la surface (111)*

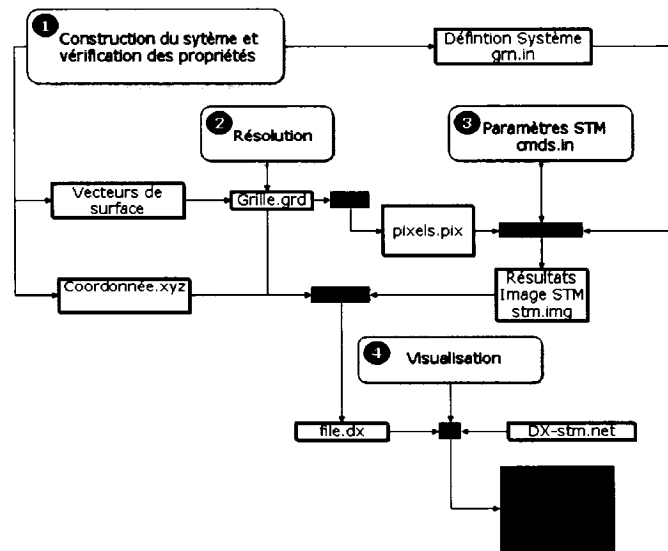
ANNEXE IV

PROCÉDURE DE VISUALISATION

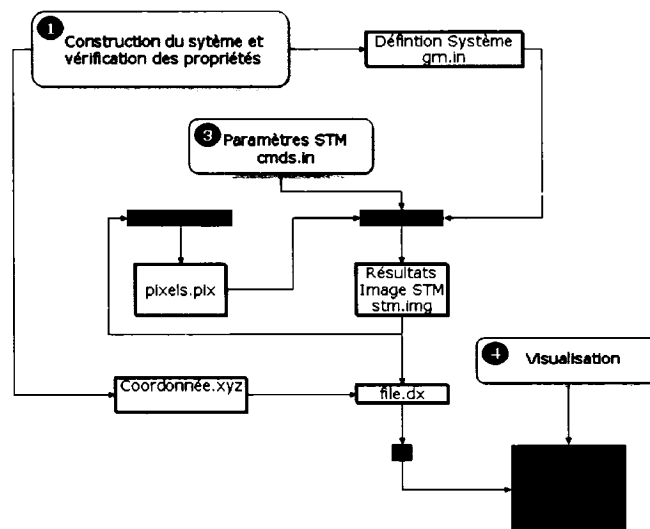
La procédure globale pour effectuer des images STM avec *openDX* est présentée à la figure IV.1 pour des grilles carrées et pour l'utilisation itérative du maillage adaptatif. À chaque cycle du maillage, les courants tunnel peuvent être visualisés pour afficher l'image partielle.

Chaque étape nécessitant l'utilisateur est clairement identifiée dans les schémas, avec les fichiers principaux en rectangle blanc, ainsi que les programmes d'exécution en vert. L'étape numéro 1 consiste à concevoir la définition du système STM, comme présenté à la section 4.1.1. Il faut donc que les blocs soient bien assemblés et que les réseaux soient commensurables. *Molekel* est aussi très utile pour regarder les atomes d'un bloc avec extension selon sa périodicité. Par la suite, il faut vérifier la convergence du calcul de *green* et que le système respecte les propriétés physiques voulues. Pour ce faire, nous utilisons les outils de *green-plot* qui permettent de regarder la densité d'état et les bandes de dispersion de surface périodique. Il s'agit de l'étape la plus importante, car c'est elle qui déterminera la valeur de nos pixels. L'étape 2 consiste à spécifier la grille de pixels, selon la résolution demandée par l'utilisateur. Dans le cas d'un maillage adaptatif ce sont les algorithmes qui déterminent ces critères. L'étape 3 est alors la spécification des paramètres et le mode de génération de l'image STM voulue. Les commandes du STM virtuel sont simples et un fichier d'aide les rappellent. Et voilà l'étape 4 d'analyse, une image de synthèse STM est sous vos yeux pour votre contemplation scientifique.

Nous pouvons produire les images de synthèse selon la scanographie du fichier de pixels (x, y) . L'utilisateur doit par la suite choisir l'un des modes d'imageries, soit :



(a)



(b)

FIG. IV.1 Procédure de l'imagerie STM : (a) pour des grilles carrées et (b) avec rendu partiel graduel des pixels provenant de l'algorithme de maillage adaptatif.



FIG. IV.2 Image STM du benzène sur le cuivre avec un maillage de 1000 pixels. (Hauteur de 3.5 Å et tension de 0.5 V.

courant, topographique ou spectroscopique. Une image STM peut alors être générée à partir d'un maillage, comme cet exemple de benzène à la figure IV.2.

Le mode courant nécessite les hauteurs Z de la pointe au-dessus de la surface qui doit être sondée. Le mode topographique nécessite les valeurs de courant fixe pour lesquelles le balayage doit être effectué. Une boucle permet de converger la hauteur pour obtenir la valeur du courant tunnel souhaité, donc beaucoup de valeur de courant tunnel sont calculées. Le mode spectroscopie (STS) n'est valide qu'en mode courant et donne $I(V)$ et $\frac{\partial I}{\partial V}$ pour chacune des tensions présentes dans l'intervalle discret des fonctions de Green en énergie, soit de 0 à V selon l'incrément de la résolution des canaux. Les alignements des fonctions de Green sont non-biunivoques, autrement dit le transport se propage dans la même direction, par conséquent, une série spectroscopique ne peut être réalisée que pour une plage de tension de même signe. Si la tension est positive $V > 0$: les électrons se propagent donc des états occupés de la surface vers les états libres de la pointe. Inversement, une tension négative mesure le courant des électrons qui tunnelisent de la sonde aux états inoccupés de la surface. Pour expliciter les effets de l'occupation électronique du peuplement de Fermi des différents canaux sur la migration de la charge, on inclut des fonctions de poids selon le résultat de la concentration de la fonction de Fermi lors de l'intégration en énergie, voir figure 3.3.

Finalement, voici quelques perspectives de la visualisation parallèle.

Pour observer les images STM de synthèse, nous avons développé la première génération du programme de visualisation à l'intérieur d'*openDX*. Les images sont générées par la carte graphique des ordinateurs, par contre l'image de la scène STM deviendra lourde et complexe pour des systèmes étendus. Le calcul de l'image sur la carte graphique deviendra alors critique à la visualisation temps-réel, particulièrement si nous sommes dans un environnement d'immersion virtuelle comme nous l'illustrons à la figure IV.3. Le rendu graphique parallèle de l'image est donc essentiel dans un tel outil pour rafraîchir l'image observée quand on interagit avec elle. Pour ce faire, les instructions machines *openGL* adressées à la carte graphique peuvent alors être capturées et divisées en parallèle avec le logiciel *chromium* sur les cartes graphiques de la grappe de visualisation (chacun des noeuds est aussi munis d'une carte graphique de haute performance). Donc, le projet STM virtuel global implique des calculs de haute performance (HPC) pour produire l'image STM de synthèse, mais aussi de la visualisation de haute performance (HPV) pour afficher et consulter le résultat.

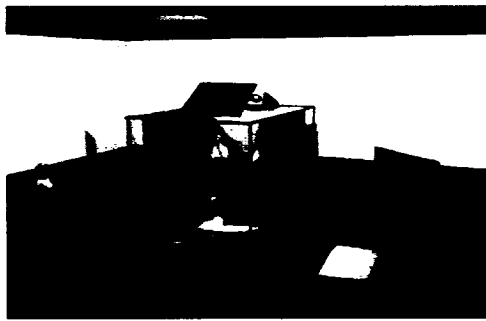


FIG. IV.3 *Cave d'immersion virtuelle*