



Application des spectroscopies électroniques (NEXAFS et XPS) induites par le rayonnement synchrotron à l'étude d'adsorbats moléculaires sur silicium

Expériences et théorie

François Rochet et Stéphane Carniato

Résumé La spectroscopie des structures fines d'absorption X proches du seuil (« near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy » ou NEXAFS) est un puissant outil de caractérisation chimique des molécules adsorbées sur des surfaces, car elle donne à la fois une information sur le positionnement énergétique des molécules dans l'état excité et une information sur l'orientation spatiale des liaisons. Nous montrons, en prenant l'exemple d'une molécule chimisorbée sur le silicium, qu'un calcul de type « fonctionnelle de la densité » d'états de cœur excités, représentant le substrat par un cluster, donne des résultats fiables en ce qui concerne les énergies de transition NEXAFS et les énergies de liaison que l'on peut, par ailleurs, mesurer par spectroscopie de photoélectrons de cœur (X-ray « photoelectron spectroscopy » ou XPS). Cette approche combinée expérience-simulation permet ainsi une attribution rigoureuse des structures spectrales et la validation des géométries d'adsorption. Enfin, nous examinons quelles sont les perspectives ouvertes par la construction d'une ligne consacrée aux spectroscopies NEXAFS/XPS résolues en temps auprès de la nouvelle source synchrotron française SOLEIL.

Mots-clés **Réactivité, surface, rayonnement synchrotron, spectroscopies électroniques, calculs de spectres d'excitation, application de la théorie de la fonctionnelle de la densité.**

Abstract **An application of synchrotron radiation electron spectroscopies (NEXAFS and XPS) to the study of molecular adsorbates on silicon: experiments and theory**

The Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy is a powerful tool of chemical characterization for molecules adsorbed on surfaces. Indeed, it gives information both on the energetics of the molecular levels in the excited state and on the spatial orientation of the chemical bond. We show, taking the example of a molecule chemisorbed on silicon, that a « density functional theory » calculation of excited states, in which the substrate is represented by a cluster, gives reliable results for what concerns NEXAFS transitions energies and binding energies, which can also be measured experimentally by core-level X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). This approach, combining experiment with simulation, enables therefore a rigorous attribution of spectral lines and a validation of a given adsorption geometry. Finally, we present the opportunities offered by a synchrotron beamline, dedicated to time-resolved NEXAFS/XPS spectroscopies, that will be built at the new French facility SOLEIL.

Keywords **Reactivity, surface, synchrotron radiation, electron spectroscopies, calculation of excitation spectra, application of density functional theory.**

Les interactions molécule-surface sont des phénomènes que l'on rencontre partout dans notre environnement quotidien (quand de la glace s'accroche à un pare-brise un soir d'hiver), et sont même, probablement, à l'origine de la vie [1]. Ce sont aussi des phénomènes qui jouent un rôle clé dans la technologie d'aujourd'hui. Ainsi, dans le procédé « Haber-Bosch », l'hydrogène de l'eau et l'azote de l'atmosphère sont convertis en ammoniac en réagissant à la surface d'un catalyseur à base de fer [2] : l'ammoniac et ses dérivés sont largement utilisés comme engrais ou pour la production d'explosifs, de médicaments, etc. Dans le domaine de la très haute technologie, les interactions molécule-surface jouent aussi un rôle important dans l'élaboration des matériaux semi-conducteurs (oxydation du

silicium, gravure, croissance cristalline de semi-conducteurs par le procédé de « chemical vapor deposition »). Dans le contexte d'un développement de l'électronique moléculaire [3], la fabrication de structures hybrides organiques/silicium, exploitant les mécanismes de transfert de charge entre la molécule et le substrat, semble très prometteuse [4-5].

Cet article a pour but d'informer les lecteurs de *L'Actualité Chimique* sur une technique qui a montré sa capacité à résoudre quelques-uns des problèmes de chimie des surfaces mentionnés ci-dessus. La spectroscopie des structures fines proches du seuil d'absorption X (« near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy ou NEXAFS) s'est développée au début des années 1980 dans le but de déterminer la structure des adsorbats moléculaires, essentiellement des

molécules organiques contenant du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du fluor. J. Stöhr, qui a publié en 1992 l'ouvrage de référence sur la spectroscopie NEXAFS [6], a été l'efficace promoteur de cette technique dans la communauté des surfacistes. Toutefois, le fait que la spectroscopie NEXAFS nécessite l'utilisation de sources X polarisées et accordables

(sources synchrotron, voir encadré 1) peut avoir limité sa popularité auprès des chimistes. La situation est susceptible de changer dans la mesure où SOLEIL, une source française de 3^e génération, fournira ses premiers photons fin 2005.

La spectroscopie NEXAFS de surface (une spectroscopie d'absorption) est aujourd'hui mise en œuvre dans un

Encadré 1

Qu'est-ce que le rayonnement synchrotron ?

Le rayonnement produit dans un synchrotron est un rayonnement électromagnétique polychromatique (de l'infrarouge aux rayons X) émis par des particules chargées (électrons ou positrons) animées d'une vitesse relativiste (pour des énergies allant de quelques centaines de MeV à quelques GeV) sur des trajectoires courbes. Ce rayonnement a été observé pour la première fois aux États-Unis en 1947. Considéré au début comme une nuisance, car il faisait perdre de l'énergie aux particules, il a ensuite été reconnu dans les années 1960 comme une lumière aux propriétés exceptionnelles. Le rayonnement synchrotron a été exploité originellement sur des installations dites de 1^{ère} génération, construites pour la physique des particules. Dans un deuxième temps, on a construit des machines, dites de 2^e génération, vouées spécifiquement à l'utilisation du rayonnement synchrotron, comme SUPERACO du Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique à Orsay (LURE), arrêtée en 2003. Les machines de 3^e génération : Advanced Light Source (Berkeley), European Synchrotron Facility (Grenoble), ELETTRA (Trieste), SOLEIL (Gif-sur-Yvette) – l'installation française qui succède au LURE – se distinguent des sources de 2^e génération par l'implantation d'*éléments d'insertion* qui leur donne une *brillance* supérieure (voir ci-après).

Les particules chargées rayonnent lorsqu'elles sont soumises à une accélération. Le rayonnement d'une particule se déplaçant rapidement tend à être dirigé dans la direction du mouvement. Cet effet de collimation vers l'avant est très accentué pour des électrons (ou des positrons) relativistes, pour lesquels l'essentiel du rayonnement est concentré dans un cône dont l'angle d'ouverture est $1/\gamma$ (de 0,1 à 1 mrad), où γ est l'énergie de la particule en unités de son énergie au repos (typiquement 10^3 - 10^4). L'anneau SUPERACO d'Orsay fonctionnait avec des positrons de 0,8 GeV, maintenus sur une orbite de rayon de courbure 72 m. La nouvelle source française SOLEIL fonctionnera avec des électrons de 2,75 GeV parcourant une orbite de 354 m.

Dans les anneaux de stockage des sources de rayonnement synchrotron, les électrons voyagent le long de trajectoires « circulaires » (pendant plusieurs heures). Le rayonnement « synchrotron » est produit soit par l'accélération transverse due aux forces magnétiques des *aimants de courbure* (qui induisent le mouvement « circulaire » des électrons, *figure A*) ou par des accélérations périodiques (déviant peu d'une trajectoire rectiligne) dans des éléments d'insertions magnétiques spéciaux appelés *onduleurs* (*figure B*).

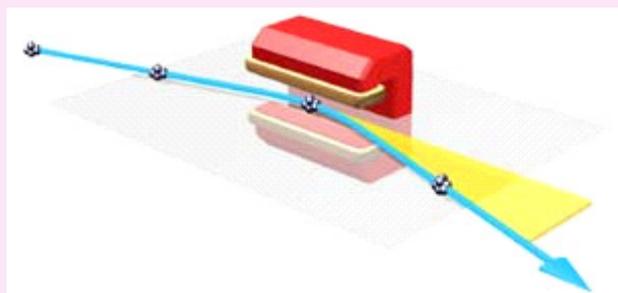


Figure A - L'aimant de courbure défléchit la trajectoire d'un paquet d'électrons. Le plan d'accélération (horizontal) est indiqué en jaune.

Dans les aimants de courbure, le rayonnement est polarisé rectilignement dans le plan d'accélération (le plan horizontal). Une

La relativité d'Einstein transforme la « grande » période spatiale λ_p d'un onduleur en une longueur d'onde « courte » caractéristique des rayons X

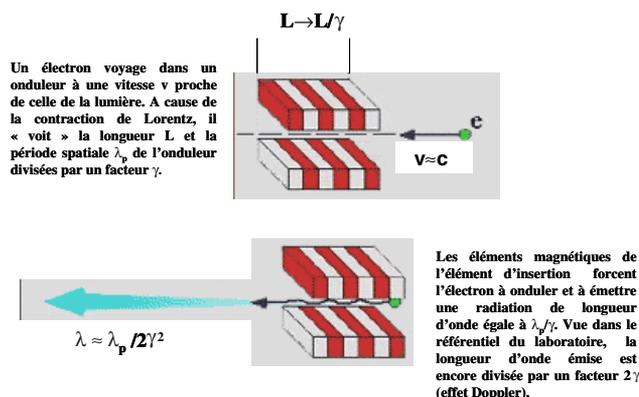


Figure B - Principe d'un onduleur.

polarisation elliptique est observée au-dessus et en dessous du plan d'accélération. Le spectre émis est continu de l'IR aux rayons X : au-delà d'une énergie critique, l'intensité du spectre s'effondre exponentiellement.

Dans les onduleurs, les électrons sont périodiquement défléchis par des champs magnétiques faibles (la période spatiale caractéristique de l'onduleur est λ_p). On force alors la particule à émettre une radiation de longueur d'onde λ_p/γ , en raison de la contraction de Lorentz. Dans le référentiel du laboratoire, cette longueur d'onde est encore divisée par un facteur 2γ , en raison de l'effet Doppler. Par conséquent, la période spatiale de l'onduleur (de l'ordre du cm) doit être divisée par un facteur γ^2 (10^6 - 10^8), ce qui donne des photons dans le domaine spectral « UV du vide » (vacuum UV)-rayons X. La longueur d'onde fondamentale est accompagnée d'harmoniques impaires : le spectre émis est alors un spectre de raies. La longueur d'onde du fondamental peut être choisie en changeant l'intensité du champ magnétique (en écartant ou en rapprochant mécaniquement les pièces polaires d'aimants permanents par exemple) : on parle alors de *spectre monochromatique accordable*. L'essentiel du rayonnement est émis dans un cône d'angle très étroit. Les onduleurs installés dans les centres de 3^e génération sont conçus pour générer de la lumière avec des polarisations diverses (linéaire horizontale, linéaires verticale et circulaire) que l'expérimentateur peut faire varier librement au cours de l'expérience.

Ce qui distingue un élément d'insertion d'un aimant de courbure, c'est sa *brillance* (flux de photon par unité d'angle solide et de surface transverse de la source, exprimée en photons/s/mm²/mrad²/0,1 % de bande passante) qui est environ 10^4 fois supérieure. La brillance d'un élément d'insertion d'un synchrotron de 3^e génération est environ 10^{12} fois plus élevée que celle d'une lampe à rayons X. Quel que soit le type d'élément (aimant de courbure ou onduleur), la lumière émise doit être extraite de l'anneau, « transportée » dans des « lignes de lumières » maintenues sous ultra haut vide, et monochromatisée avant d'être introduite dans la chambre expérimentale.

contexte instrumental qui permet de réaliser d'autres spectroscopies (dites à « électron sortant »), comme la spectroscopie de photoémission X (« X-ray photoelectron spectroscopy » ou XPS), la spectroscopie Auger (induite par les rayons X). Le but recherché, une étude la plus complète possible de la structure électronique du système adsorbat/surface permettant de décrire la liaison chimique, passe par une approche qui s'appuie sur la physique tant au niveau instrumental (sources X, détection des électrons) qu'interprétatif (principes et interprétation des spectroscopies, concepts issus de la physique moléculaire et de la physique du solide pour ce qui est de l'objet d'étude).

Pour mettre en lumière l'utilité de la spectroscopie NEXAFS combinée à la spectroscopie XPS, nous présentons, après une description des principes de base de ces spectroscopies, une étude expérimentale et théorique récemment réalisée sur le système « benzonitrile sur Si(001) » [7] (ce travail fait suite à une série d'études NEXAFS/XPS d'adsorbats organiques déposés sur silicium [8-10]). Ce choix est largement motivé par l'intérêt croissant qui est montré à l'égard de la réactivité des fonctionnalités organiques sur les surfaces de semi-conducteurs, tout particulièrement au niveau théorique [11-13]. Enfin, nous concluons sur les nouvelles perspectives qu'apporte, au plan expérimental, la construction d'une nouvelle ligne de lumière de la machine SOLEIL, consacrée à l'étude de la réactivité de surface.

La spectroscopie NEXAFS appliquée aux surfaces

Principes de base

Contrairement au cas de la XPS – où l'énergie des photons est fixe et où l'intensité électronique est mesurée en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons –, dans la spectroscopie NEXAFS, on change l'énergie des photons $h\nu$ tout en mesurant leur intensité absorbée. L'obligation de réaliser un balayage en énergie de photons fait que cette technique ne peut être mise en œuvre qu'auprès d'installations de rayonnement synchrotron : on utilisera comme source X des aimants de courbure (spectre continu) ou bien des éléments d'insertion comme les onduleurs (spectre discret accordable) (voir encadré 1).

Si l'on se limite au cas des molécules organiques constituées d'éléments de la deuxième période, la spectroscopie NEXAFS est une spectroscopie des seuils K (1s), mise en œuvre dans la gamme des X mous (200-600 eV), où les règles de sélection dipolaires s'appliquent. Le spectre NEXAFS donne une « image » des orbitales moléculaires virtuelles (ou de la densité d'états inoccupés pour les solides) qui possèdent une symétrie de type p (figure 1). Il faut toutefois noter que des états virtuels dans l'état de base (typiquement des orbitales moléculaires de type π^*), situés au-dessus du niveau du vide, vont passer sous le niveau du vide (et devenir des états liés) en raison de l'attraction exercée par le trou cœur. Pour cette raison, la spectroscopie NEXAFS ne peut pas être utilisée directement pour construire un schéma de bande électronique d'états inoccupés, comme on peut l'obtenir au moyen de la photoémission inverse (où un électron est attaché à l'état virtuel sans création de trou de cœur [14]).

Comme la spectroscopie XPS, la spectroscopie NEXAFS est sensible à l'environnement atomique autour d'un atome

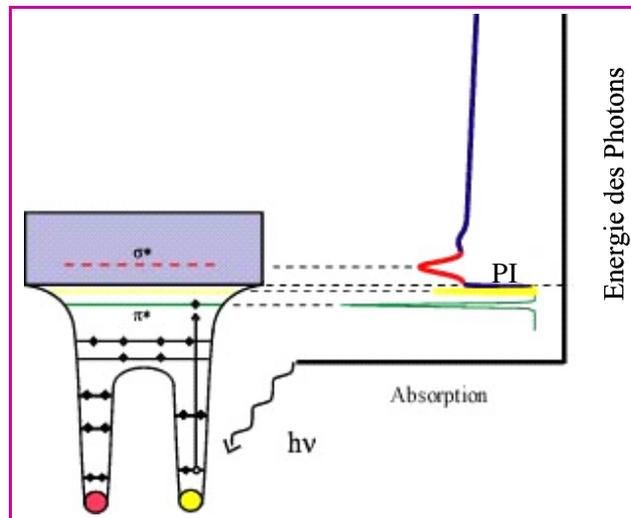


Figure 1 - Schéma des transitions NEXAFS $1s \rightarrow 2p$ pour une molécule diatomique.

Noter que dans l'état excité, les niveaux antiliants π^* passent sous le potentiel d'ionisation (PI) et deviennent liés.

donné. C'est un effet d'état initial dû à un transfert de charge électronique entre l'atome et ses ligands. En outre, ce que ne permet pas la spectroscopie XPS, la spectroscopie NEXAFS distingue aisément des liaisons simples des liaisons multiples : un bon exemple est donné par le diamant (énergie de transition au seuil K du carbone de 290 eV) et le graphite (énergie de transition de 285 eV) [6].

Le rayonnement synchrotron est non seulement accordable, il est aussi polarisé, rectilignement ou circulairement. La polarisation rectiligne donne à cette spectroscopie la capacité de déterminer l'orientation spatiale des liaisons (figure 2). Si δ est l'angle entre la polarisation du champ électrique et la direction des orbitales de type p , alors l'intensité d'absorption I_{NEXAFS} est proportionnelle à $\cos^2 \delta$. Cette loi permet de remonter, souvent de façon directe et immédiate, à l'orientation des liaisons et à la géométrie de l'adsorbat. C'est l'un des gros atouts de cette technique.

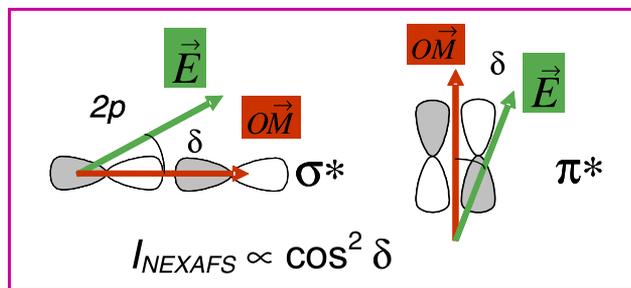


Figure 2 - Variation de I_{NEXAFS} en fonction des positions relatives des directions de polarisation du champ électrique du rayonnement synchrotron (\vec{E}) et des orbitales moléculaires (\vec{OM}). On donne l'exemple de liaisons de type σ et π .

Mesure des spectres d'absorption NEXAFS d'adsorbats

Dans le cas des surfaces, une mesure directe du coefficient d'absorption par transmission n'est pas possible. On utilise en fait des méthodes de rendement électronique.

Les rayons X sont absorbés lors de transitions électroniques entre un niveau de cœur et des états vides situés au-dessus du niveau de Fermi. Les trous ainsi créés sont remplis par processus Auger (*figure 3*), qui domine le déclin de fluorescence pour les atomes de Z petit. L'intensité des électrons Auger primaires est une mesure directe de la section efficace d'absorption X, à condition que les rayons X soient absorbés dans une couche de surface d'épaisseur très supérieure à la profondeur d'échappement des électrons. Lorsque l'adsorbat contient un élément B différent de l'élément A, constituant le substrat, la mesure de l'intensité du spectre Auger de B permet d'obtenir le spectre NEXAFS avec une très grande sensibilité adsorbat/surface.

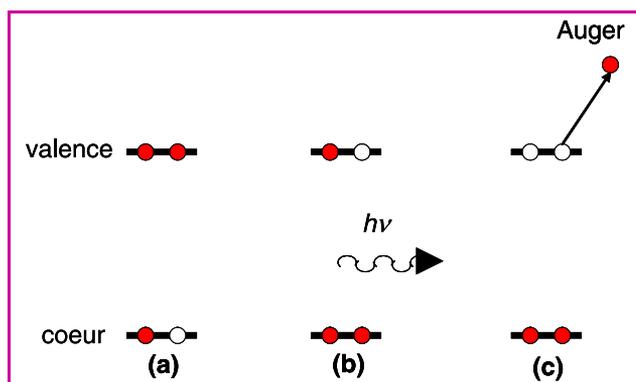


Figure 3 - Schémas de principe (les disques rouges représentent les électrons, les disques blancs les trous) : (a) état ionisé de cœur ; (b) déclin de fluorescence X (un photon $h\nu$ est émis) ; (c) déclin Auger.

La mesure d'un rendement électronique dans une fenêtre d'énergie cinétique donnée requiert l'utilisation d'un analyseur d'électrons. On peut donc aussi mesurer l'énergie de liaison (mesurée par rapport au niveau de Fermi) des pics de photoémission de cœur des atomes de l'adsorbat, une information indispensable à la discussion sur les transitions NEXAFS. En outre, l'accordabilité du rayonnement synchrotron permet aussi d'obtenir les spectres de photoémission de cœur des atomes de surface du substrat informatifs sur la formation d'une liaison substrat-adsorbat (en sélectionnant des photoélectrons d'énergie cinétique ~ 30 eV qui ont un libre parcours moyen inélastique de quelques Å).

Une étude de cas : l'adsorption du benzonitrile à la surface du silicium Si(001)-2×1

La surface Si(001)

Le silicium cristallise dans la structure cubique diamant. Lorsque l'on tronque un tel cristal selon un plan (001), les atomes de la surface ainsi formée présentent deux liaisons avec le plan atomique sous-jacent et deux liaisons insatisfaites (liaisons pendantes) pointant en direction du vide, comme le montre la *figure 4a*. Le système abaisse son énergie totale par dimérisation des atomes de surface, ce qui a pour effet de diminuer le nombre de liaisons pendantes d'un facteur 2. Des rangées de *dimères asymétriques* – possédant une liaison π faible (de l'ordre de 2-8 kcal.mol⁻¹) et un caractère zwitterionique [11] – se forment selon des directions $\langle 110 \rangle$ (*figure 4b et c*).

Les plaquettes de silicium du commerce sont recouvertes d'un oxyde protecteur de 20 Å d'épaisseur. Pour obtenir la surface propre reconstruite de la *figure 4b*, il convient de travailler dans des conditions d'ultra haut vide (UHV) (correspondant à une pression résiduelle de l'ordre de quelques 10⁻¹⁰ mbar). L'échantillon est porté à 1 250 °C : la couche d'oxyde superficielle est alors évaporée sous forme de SiO. Les échantillons sont orientés nominale (001). Le plan de coupe d'échantillons orientés nominale (001) n'étant pas idéal, un ensemble de terrasses et de bords de marches monoatomiques se forme sur la surface. Un examen de la *figure 4a* montre que pour un cubique diamant, le saut d'une marche correspond à une rotation de 90° des orientations des liaisons. Par conséquent, sur deux terrasses consécutives, les rangées de dimères tournent elles aussi de 90°. Il en résulte que la surface est *bi-domaine* (« 2×1 » et « 1×2 »).

A température ambiante, la surface est très réactive vis-à-vis des gaz résiduels. Il s'agit essentiellement de l'eau, dont le coefficient de collage est de l'ordre de 1 – le coefficient de collage est égal au quotient du nombre de molécules chimisorbées par le nombre de molécules incidentes, ce qui est équivalent à une probabilité d'adsorption d'une molécule sur la surface. C'est pourquoi la surface doit être conservée dans des conditions UHV.

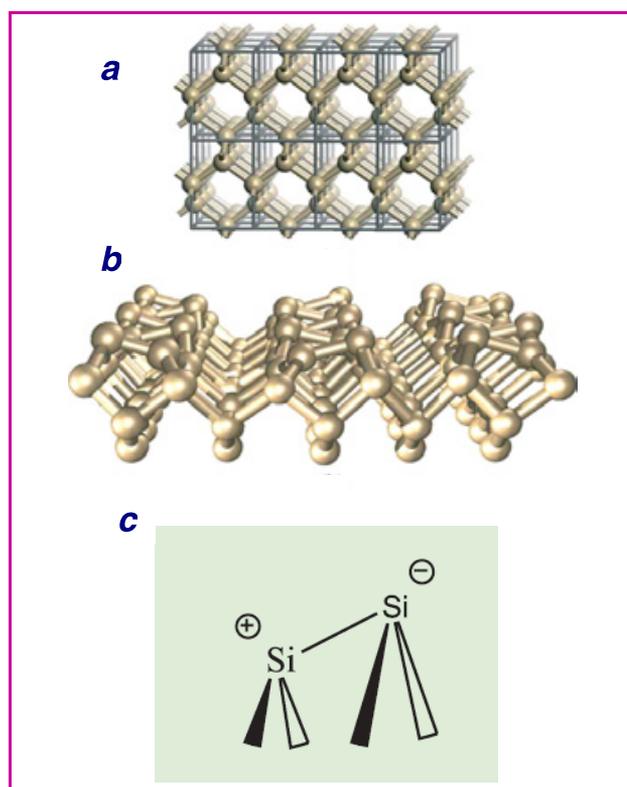


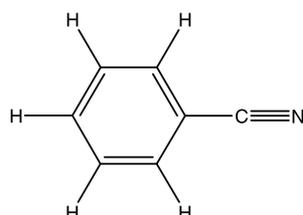
Figure 4 - (a) La structure cubique diamant du silicium. (b) Formation de rangées de dimères.

L'état énergétiquement le plus stable correspond à des dimères asymétriques « gauchis » alternativement le long d'une rangée. L'atome de surface qui s'enfonce se charge positivement (site électrophile) tandis que l'atome qui remonte se charge négativement (site nucléophile). En dessous de 120 K, le gauchissement est statique : la reconstruction la plus stable est la c-4×2 pour laquelle le gauchissement de deux rangées adjacentes est « hors phase ». A température ambiante, le gauchissement des dimères devient dynamique : il est donc moyenné dans les diagrammes de diffraction d'électrons lents (une technique cristallographique de surface) et dans les images de microscopie tunnel (la reconstruction est apparemment de type « 2×1 »).

(c) Le caractère « zwitterionique » du dimère de silicium détermine ses propriétés chimiques en tant que réactif.

Réaction avec le benzonitrile

Le benzonitrile ($C_6H_5-C\equiv N$, schéma ci-dessous) est une molécule organique conjuguée, pour laquelle on souhaite étudier la compétition de ses deux groupes fonctionnels, cyano et phényle, dans les mécanismes d'adsorption.



A 300 K, le coefficient de collage des « molécules à liaison π » est très élevé (de l'ordre de 1) sur la surface de silicium. A une pression de benzonitrile de 10^{-8} mbar, la surface est saturée au bout de 600 s [7].

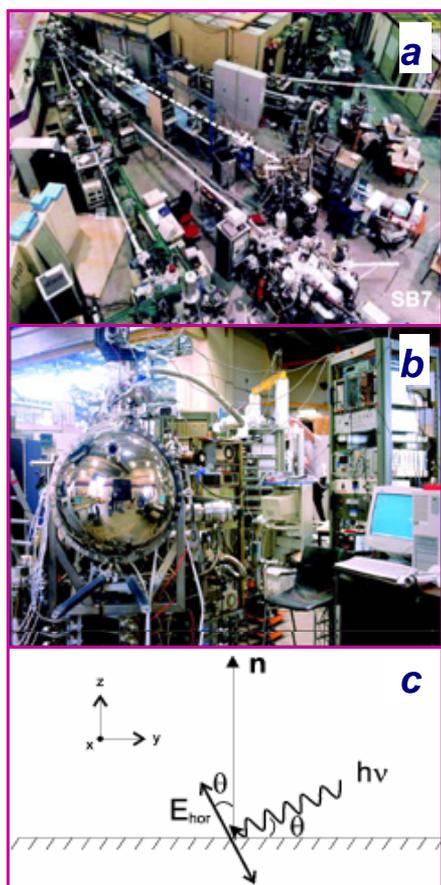


Figure 5 - (a) Ligne SB7 (ligne de tirets blancs) de l'anneau SUPERACO.

La source est un aimant de courbure (taux de polarisation 95 % dans le plan horizontal).

(b) Station expérimentale ABS6/C-Seal équipée d'un analyseur hémisphérique d'électrons SCIENTA de 200 mm de rayon (au premier plan) de haute luminosité/haute résolution.

(c) Géométrie de l'expérience NEXAFS.

E_{hor} est la composante horizontale (principale) du champ électrique (la composante mineure est dirigée selon x), n, la normale à la surface. On change l'angle d'incidence du faisceau θ , qui est aussi l'angle polaire de E_{hor} , en tournant l'échantillon autour de l'axe vertical x.

Mesures de spectroscopie XPS/NEXAFS N 1s

Les spectres XPS et NEXAFS ont été enregistrés sur la station expérimentale ABS6/C-SEAL installée sur la ligne de lumière SB7 (figure 5a et b) de l'anneau de stockage Superaco du Laboratoire pour l'utilisation du rayonnement électromagnétique. La source étant un aimant de courbure, 95 % de la radiation est polarisée rectilignement dans le plan horizontal : une rotation de l'échantillon selon un axe vertical permet de changer l'angle d'incidence de la lumière θ (figure 5c). La dimension du faisceau sur l'échantillon (de l'ordre du mm^2) est très supérieure à la dimension moyenne des terrasses, par conséquent l'information NEXAFS est moyennée sur deux domaines (en d'autres termes, la symétrie de la surface est d'ordre 4).

Dans la mesure où il n'y a qu'un seul atome d'azote par molécule de benzonitrile, les spectres N 1s sont plus simples à interpréter. Nous présentons respectivement dans les figures 6 et 7 les spectres expérimentaux XPS N 1s et NEXAFS N 1s (mesuré en rendement Auger) d'une surface exposée au benzonitrile (à 300 K) où tous les sites d'adsorption sont occupés (saturation).

Le spectre XPS N 1s peut être reconstruit avec trois gaussiennes centrées respectivement à 399, 399,8 et 401,8 eV d'énergie de liaison, ce qui indique que l'azote se retrouve dans trois environnements chimiques différents. Les spectres NEXAFS correspondants présentent quatre transitions principales (A-D) de type π^* et une transition de type σ^* ($h\nu \sim 407,5$ eV). La transition A est maximale

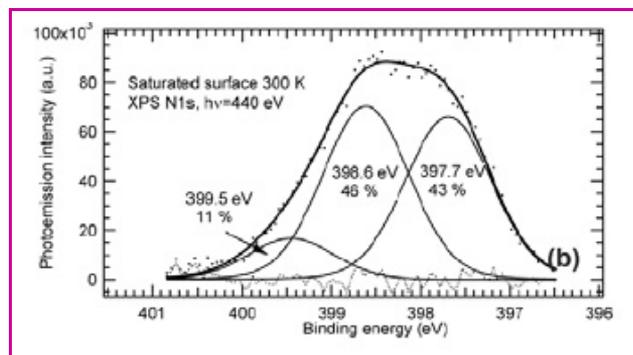


Figure 6 - Spectre de photoémission N 1s mesuré à une énergie de photon de 440 eV.

Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi.

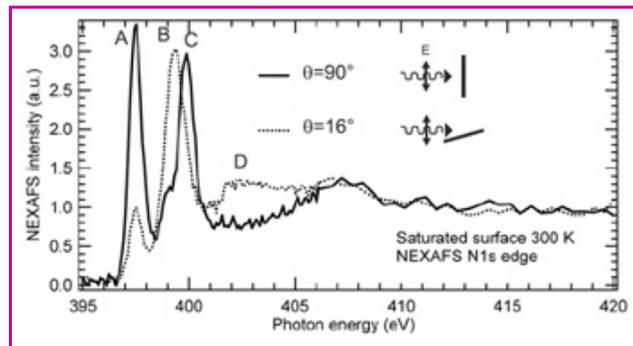


Figure 7 - Spectres NEXAFS N 1s d'une surface exposée au benzonitrile, mesurés à deux angles d'incidence θ .

A $\theta = 90^\circ$, le champ électrique du rayonnement est parallèle à la surface ; à $\theta = 16^\circ$, le champ électrique est quasi perpendiculaire.

(minimale) quand le champ électrique est parallèle (quasi perpendiculaire) à la surface. L'application de la loi en « $\cos^2\delta$ » montre que la liaison π^* est contenue dans le plan de la surface. Elle pourrait donc appartenir à un bloc Si-C=N-Si formé par réaction 1,2-dipolaire du bloc cyano avec un dimère de silicium (modèle « ancrage cyano ») laissant le groupe phényle pointer dans le vide.

Les trois transitions B/D (intensité maximale à $\theta = 16^\circ$) et C (intensité maximale à $\theta = 90^\circ$) correspondent à des liaisons π^* orthogonales entre elles. Les orbitales π^* antilieuses du groupe cyano ne restent éclatées en trois niveaux (comme c'est le cas pour la molécule libre, voir *figure 8*) que si la conjugaison avec des orbitales π^* de l'anneau carboné se maintient. On peut alors imaginer que la molécule est posée à plat sur la surface, interagissant avec le dimère de silicium *via* le groupe phényle. Différentes géométries « à plat » possibles peuvent être envisagées.

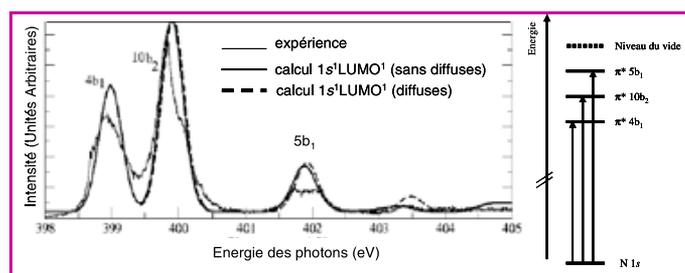


Figure 8 - A gauche : spectre expérimental NEXAFS N 1s [16] et spectres calculés (avec ou sans inclusion d'orbitales diffuses) pour la molécule libre de benzonitrile.

L'écrantage du trou de cœur est simulé par un état $1s^1LUMO^1$. On notera que le système π^* du groupe cyano est éclaté en trois niveaux $4b_1/5b_1$ (orbitales perpendiculaires au plan moléculaire) et $10b_2$ (orbitale contenue dans le plan moléculaire). La résolution expérimentale est suffisante ($\Delta h\nu = 70$ meV) pour faire apparaître dans le spectre expérimental la sous-structure vibrationnelle (non prise en compte par la simulation), observée à la transition vers l'orbitale $10b_2$.

A droite : schéma des transitions NEXAFS vers la LUMO ($4b_1$), LUMO + 1 ($10b_2$), LUMO + 2 ($5b_1$).

Simulation des spectres NEXAFS

La puissance de la méthode NEXAFS réside dans sa capacité (i) à déterminer l'orientation des liaisons entre atomes en donnant une image « spatiale » des orbitales moléculaires inoccupées et (ii) à placer ces mêmes orbitales sur une échelle énergétique dans l'état excité (c'est-à-dire en présence d'un trou de cœur N 1s).

Les calculs d'états excités N 1s ont été réalisés en utilisant une version modifiée du programme GAMESS [15-16] qui met en œuvre la méthode de la fonctionnelle de densité (« density functional theory » ou DFT, voir *encadré 2*). Dans un premier temps, on calcule l'énergie de la transition NEXAFS correspondant au transfert d'un électron 1s vers l'orbitale inoccupée la plus basse en énergie (« lowest unoccupied molecular orbital » ou LUMO) de la molécule. L'énergie de la transition (méthode dite Δ Kohn-Sham) est donnée par la différence entre l'énergie de l'état excité $1s^1LUMO^1$ optimisée et l'énergie de l'état fondamental. De même, le potentiel d'ionisation de cœur a été calculé comme la différence entre l'énergie de l'état ionique ($1s^1$) et celle de l'état fondamental. Le potentiel d'ionisation est la mesure de l'énergie de liaison d'un niveau de cœur en prenant comme référence d'énergie zéro le niveau du vide (notons que dans le cas des solides, les énergies de liaison mesurées par XPS sont référencées par rapport au niveau de Fermi).

Encadré 2

Quelques mots sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (« density functional theory » ou DFT)

La description quantique d'un système multiélectronique passe par la connaissance de sa fonction d'onde. L'impossibilité de traiter de façon exacte un système à N corps requiert l'utilisation de méthodes approchées. La stratégie consiste à se ramener au traitement d'un système d'électrons indépendants, placés dans le champ du (des) noyau(x) et des électrons voisins, et à utiliser le principe variationnel qui stipule que la meilleure fonction d'onde est celle qui rend minimale l'énergie.

L'une des techniques basée sur le principe variationnel est la théorie de Hartree-Fock (HF), où la fonction d'onde multiélectronique totale est représentée par un monodéterminant de Slater qui prend en compte l'échange électronique. Les équations de Hartree-Fock fournissent des fonctions d'onde monoélectroniques orthogonales (communément appelées « orbitales moléculaires » ou « orbitales canoniques »). Cette approche de type « champ moyen » – on fait l'hypothèse non physique que le mouvement d'un électron s'effectue indépendamment de celui des N-1 autres électrons – néglige toutefois la corrélation électronique d'origine coulombienne (E_{corr}) que l'on peut définir simplement, dans la limite d'une base infinie, comme la différence entre l'énergie exacte (E_{exacte}) du système et l'énergie de Hartree-Fock (E_{HF}) : $E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}}$. L'énergie du système réel est en effet plus basse que celle du « système HF », car les électrons effectuent des mouvements d'évitement plus complexes que ceux qu'ils exécutent dans le champ « statique » moyen de la théorie HF. Les calculs d'interaction de configuration (ou intervient une somme de déterminants de Slater) représentent une tentative de prendre la corrélation en compte, mais sont difficiles à mettre en œuvre, sauf pour les systèmes les plus simples, le gain en précision s'accompagnant de la perte de fonctions propres monoélectroniques.

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [19-20] (pour laquelle W. Kohn un physicien, a reçu le prix Nobel de chimie en 1998), c'est la densité électronique $\rho(r)$ (et non plus la fonction d'onde totale comme dans HF) qui joue le rôle central. Le premier théorème de la DFT énonce que l'énergie totale du système peut être exprimée comme une fonctionnelle (c'est-à-dire une fonction de fonction) de la densité $\rho(r)$. Le second théorème établit que l'état fondamental du système est parfaitement déterminé si la densité électronique est connue. Comme dans l'approche HF, on aboutit à un système d'équations monoélectroniques. Toutefois, la fonctionnelle énergie totale et l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham (dont les fonctions propres sont les orbitales de Kohn-Sham) contiennent explicitement un terme d'échange-corrélation, ce qui ouvre la perspective d'un traitement simple, *a priori*, de la « corrélation électronique ». Dans la mesure où le potentiel exact n'est pas accessible, on recourt à différentes formes de fonctionnelles d'échange-corrélation, chacune étant reconnue pour être adaptée à une catégorie de problèmes donnée.

Pour traiter de l'excitation ou de l'ionisation en couche interne *d'atomes ou de molécules*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'avère plus précise que l'approche HF, dans la mesure où elle prend en compte simultanément l'échange et la corrélation. Des travaux récents ont en effet montré que l'on pouvait aussi utiliser les équations de Kohn-Sham pour décrire la densité d'un état final excité ou ionisé (approche dite Δ Kohn-Sham) [21]. L'énergie d'une transition NEXAFS (du potentiel d'ionisation) est obtenue en optimisant séparément l'état excité (ionique) et l'état fondamental, et en calculant la différence entre l'énergie du premier et celle du second. Telle est l'approche que nous avons choisie, et que nous avons appliquée à des clusters atomiques simulant l'adsorbat sur la surface. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est la fonctionnelle « hybride » B3LYP. Elle résulte d'une combinaison paramétrée de termes issus de la DFT et de HF (pour l'échange), validée par le calcul d'un très grand nombre de systèmes.

La mise en œuvre de la procédure Δ Kohn-Sham étant fortement consommatrice de temps de calcul, la totalité du spectre (transitions vers la LUMO, LUMO + 1, LUMO + 2 etc.) est calculée par une autre méthode qui cherche à prendre en compte le plus correctement possible l'effet d'écrantage du trou de cœur par l'électron promu dans une orbitale inoccupée. On calcule alors les *différences en énergie* entre la LUMO et les orbitales vides supérieures pour l'état excité $1s^1\text{LUMO}^1$ optimisé. On calcule aussi les intensités d'absorption dans l'approximation dipolaire en prenant la fonction d'onde $1s$ (de l'état excité) et la fonction d'onde de Kohn-Sham (voir encadré 2) du niveau considéré. Cette approche est tout d'abord testée sur la molécule libre : la reproduction du spectre expérimental [16], en ce qui concerne la position énergétique et l'intensité des différentes transitions, est très satisfaisante, comme le montre la *figure 8*, ce qui justifie pleinement son application au cas des adsorbats moléculaires. L'interprétation des spectres NEXAFS de la *figure 7* passe par une procédure « d'essai-erreur ». Il existe onze différentes géométries d'adsorption suggérées par les règles de la chimie organique [7]. Le travail de simulation consiste donc, dans une première étape, à calculer des géométries d'adsorbats optimisées (programme GAMESS) sur des agrégats de silicium représentant un dimère (Si_9H_{12}) ou deux dimères adjacents ($\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$) d'une même rangée (ces agrégats représentent quatre plans de silicium, les atomes situés sous la surface étant terminés par des atomes d'hydrogène de façon à maintenir leur hybridation sp^3). Les spectres NEXAFS sont ensuite calculés selon la même procédure que celle utilisée pour la molécule libre. Nous avons examiné l'effet de la taille des agrégats sur les énergies NEXAFS et le potentiel d'ionisation calculé. Lorsque la taille de l'agrégat augmente (en passant de Si_9H_{12} , un agrégat à un dimère, à $\text{Si}_{21}\text{H}_{20}$, un agrégat à trois dimères), les transitions NEXAFS Δ Kohn-Sham calculées ne changent pas. En revanche, le potentiel d'ionisation calculé diminue légèrement de 0,25 eV [7].

On donne conjointement *figure 9* les spectres NEXAFS et les géométries d'adsorption calculés pour quatre modes d'adsorption parmi les plus probables [7]. Le modèle « ancrage cyano » (*figure 9a*) a une transition NEXAFS (située à 397,55 eV) polarisée dans le plan de la surface, de même que la transition A observée expérimentalement à 397,5 eV. En ce qui concerne les modèles d'accrochage « à plat » sur la surface par l'intermédiaire du phényle, trois possibilités ont été envisagées. Pour le modèle « papillon symétrique » (représenté en insert dans la *figure 9b*), le calcul de la géométrie d'adsorption indique que les deux carbones liés au dimère de silicium adoptent une hybridation sp^3 . La perte de conjugaison entre le groupe cyano et les blocs C=C de l'anneau se manifeste dans le spectre NEXAFS calculé : le fort éclatement énergétique des niveaux π^* du groupe cyano de la molécule libre (*figure 8*) disparaît puisque deux transitions très proches apparaissent à 399,85 et 399,97 eV. Ce mode d'adsorption doit donc être rejeté, car il ne rend pas compte de l'écart en énergie des structures expérimentales. De leur côté, les modes d'adsorption « papillon asymétrique » et « trépied » qui maintiennent un bloc C=C-C=N conjugué (voir *figure 9c* et *d*) donnent lieu à des transitions qui reproduisent qualitativement bien les transitions expérimentales B, C et D de la *figure 7*, indépendamment du fait que l'azote fasse ou non une liaison dative avec un dimère adjacent. C'est le calcul des potentiels d'ionisation N 1s qui va permettre de trancher : en effet, l'énergie de liaison est très sensible à un transfert

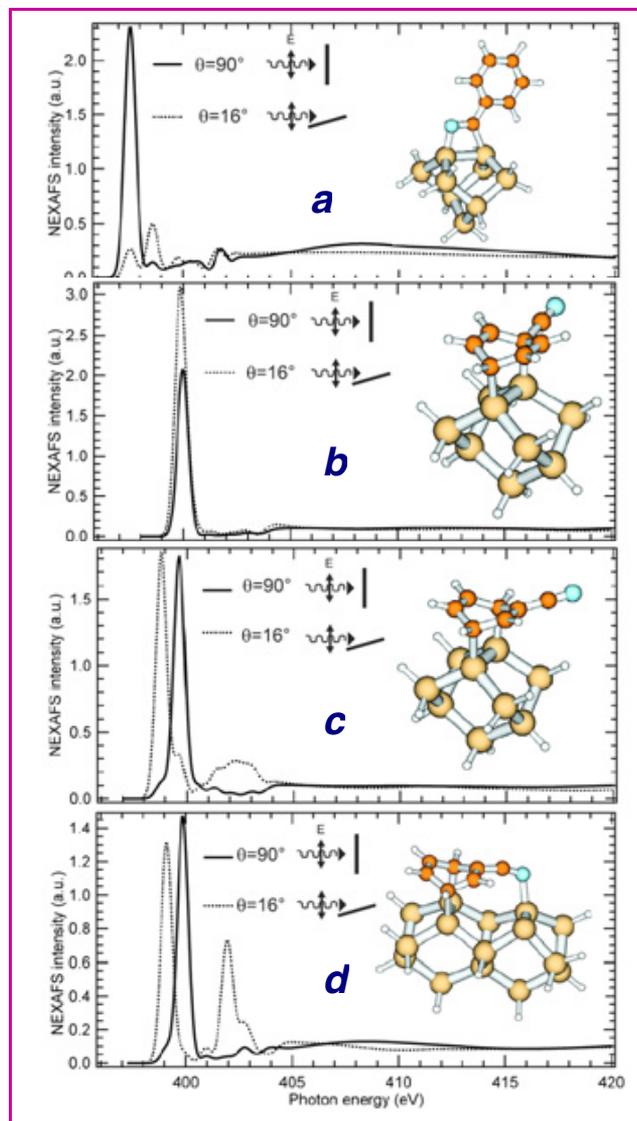


Figure 9 - Spectres N 1s simulés pour deux angles d'incidence θ du rayonnement synchrotron.

(a) Modèle « ancrage cyano » ; (b) « papillon symétrique » ; (c) « papillon asymétrique » ; (d) « trépied ». La symétrie de rotation d'ordre 4 de la surface de silicium bi-domaine est prise en compte. On donne aussi les géométries optimisées sur agrégat.

électronique à partir de l'azote, ce qui est le cas si ce dernier cède son doublet non liant à un site électrophile d'un dimère adjacent. Les déplacements des potentiels d'ionisation calculés par rapport au modèle « ancrage cyano » sont respectivement de + 1,3 eV et + 2,1 eV pour les modèles « papillon asymétrique » et « trépied ». Les déplacements en énergie de liaison mesurés par rapport à la structure de plus basse énergie de liaison sont respectivement de + 0,9 eV et + 1,8 eV (*figure 6*). Cette comparaison simulation-expérience nous permet donc de conclure que les deux modes d'adsorption prédominants sont les modes « cyano » et « papillon asymétrique », le mode « trépied » étant une espèce minoritaire. La molécule se pose donc avec un phényle perpendiculaire ou parallèle à la surface. On pourrait imaginer que le mode « cyano » (phényle perpendiculaire) est favorisé à mesure que l'encombrement sur la surface augmente. Tel n'est pas le cas : les mesures cinétiques (NEXAFS) que nous avons réalisées *in situ* à 10^{-8} mbar [7] montrent que la répartition des espèces ne change pas, jusqu'à ce que la saturation des sites de surface soit atteinte.

Il est clair que sans l'apport « quantitatif » des calculs DFT d'états excités, il aurait été impossible de décrire avec précision la géométrie d'adsorption, particulièrement dans le cas d'un mode d'accrochage par le phényle. Le modèle théorique utilisé ici traite l'ensemble adsorbé moléculaire/substrat comme une « molécule » : il donne entièrement satisfaction pour le calcul des énergies des états liés (dont la nature moléculaire est marquée). L'approche DFT « Δ Kohn-Sham » est aussi satisfaisante pour le calcul des potentiels d'ionisation (énergies de liaison). Toutefois, l'approche monoélectronique sur « cluster » ne rend pas compte d'effets de solide – dus à un « mélange » entre états moléculaires et états silicium – qui se manifestent dans les spectres NEXAFS expérimentaux par une marche d'absorption bien visible (voir *figure 7*, vers $h\nu \sim 400$ eV).

Conclusions et perspectives

La spectroscopie d'absorption X (NEXAFS) en rendement Auger est un puissant outil de caractérisation chimique des molécules adsorbées sur une surface, puisqu'elle donne à la fois une information sur le positionnement énergétique des orbitales moléculaires dans l'état excité et une information sur l'orientation spatiale des liaisons. Cette spectroscopie est *naturellement* associée à la spectroscopie de photoémission de cœur (XPS) qui, comme le montre le cas du système benzonitrile/Si, apporte des informations complémentaires. Le calcul DFT des états de cœur excités (NEXAFS/XPS), qui a montré sa fiabilité dans le cas de la molécule isolée, peut être étendu au cas des adsorbats sur semi-conducteur, en simulant le substrat par un cluster. Seule une telle approche permet une attribution rigoureuse des structures spectrales expérimentales et la validation de telle ou telle géométrie d'adsorption. Des progrès sont attendus dans le calcul des spectres d'excitation de cœur, par une prise en compte des structures vibrationnelles des adsorbats [16] (rendue nécessaire par l'amélioration de la résolution expérimentale) et des phénomènes d'excitation multiélectroniques.

Nous espérons que cette présentation encouragera les lecteurs de *L'Actualité Chimique* travaillant dans le domaine de la réactivité des surfaces à soumettre des propositions d'expériences au comité de programme du synchrotron SOLEIL, ou à ceux d'autres sources européennes. La ligne de lumière TEMPO de SOLEIL [17] (dont la gamme d'énergie est comprise entre 50 et 1 500 eV) sera plus particulièrement consacrée à des études de photoémission et d'absorption X *résolues en temps* (un bon exemple de photoémission dépendante du temps est donné dans la référence [18]). Elle bénéficiera d'une source onduleur à polarisation accordable. Le haut flux (10^{12} photons/s dans une tache de $5 \times 40 \mu\text{m}^2$) permettra de réaliser des cinétiques réactionnelles « temps-réel », respectivement à une échelle temporelle de ~ 20 ms/spectre pour la photoémission et de ~ 5 s/spectre pour l'absorption X. La structure temporelle du synchrotron (impulsions X de 50 ps de largeur) permettra aussi d'effectuer des expériences de spectroscopie « pompe-sonde » d'états moléculaires excités. L'ensemble expérimental C-SEAL (présenté dans la *figure 5b*), conçu spécifiquement pour réaliser des études de réactivité de surface, sera installé à demeure à SOLEIL comme station terminale de la ligne TEMPO.

Remerciements

François Rochet remercie chaleureusement ses collègues Fabrice Bournel, Jean-Jacques Gallet, Karine Le Guen

(équipe « Réactivité des surfaces » du LCPMR), Sylvie Rangan (actuellement à la Rutgers University) et Fausto Sirotti (Laboratoire SOLEIL), grâce à qui l'étude expérimentale sur le système benzonitrile/silicium présentée dans cet article a pu être menée à bien. La construction de la station terminale C-SEAL a été permise grâce un financement conjoint du LURE et du LCPMR (CNRS/Université Paris 6). Il tient particulièrement à remercier C.F. Hague, sans le soutien duquel le projet C-SEAL n'aurait jamais vu le jour.

Stéphane Carniato remercie l'IDRIS/CNRS pour le temps de calcul sur la machine IBM RS/6000SP qui lui a été généreusement alloué.

Références

- [1] Tielens A.G.G.M., Charnley S.B., Circumstellar and interstellar synthesis of organic molecules, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **1997**, *27*, p. 23.
- [2] Taft C.A., Guimaraes C., Pavao A.C., Lester Jr W.A., Adsorption and dissociation of diatomic molecules on transition metal surfaces, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *18*, p. 163.
- [3] Reed M.A., Molecular-scale electronics, **1999**, *Proceedings of the IEEE*, *87*, p. 652.
- [4] Wolkow R.A., Controlled molecular adsorption on Si: laying a foundation for molecular devices, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *50*, p. 413.
- [5] Hersam M.C., Guisinger N.P., Lyding J.W., Silicon-based molecular nanotechnology, *Nanotechnology*, **2000**, *11*, p. 70.
- [6] Stöhr J., *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, **1992**.
- [7] Rangan S., Gallet J.-J., Bournel F., Kubsy S., Le Guen K., Dufour G., Rochet F., Sirotti F., Carniato S., Ilakovac V., Adsorption of benzonitrile on Si(001)-2x1 at 300 K, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, p. 165318.
- [8] Rochet F., Dufour G., Prieto P., Sirotti F., Stedile F.C., Electronic structure of acetylene on Si(111)-7x7: X-ray photoelectron and X-ray absorption spectroscopy, *Phys. Rev. B*, **1998**, *57*, p. 6738.
- [9] Bournel F., Jolly F., Rochet F., Dufour G., Sirotti F., Torelli P., Core-electron spectroscopy of nonconjugated linear dienes chemisorbed on Si(001)-2x1 with synchrotron radiation, *Phys. Rev. B*, **2000**, *62*, p. 7645.
- [10] Bournel F., Gallet J.-J., Kubsy S., Dufour G., Rochet F., Simeoni M., Sirotti F., Adsorption of acetonitrile and acrylonitrile on Si(001)-2x1 at room temperature studied by synchrotron radiation photoemission and NEXAFS spectroscopies, *Surf. Sci.*, **2002**, *513*, p. 137.
- [11] Filler M.A., Bent S.F., The surface as a molecular reagent: organic chemistry at the semiconductor interface, *Prog. Surf. Sci.*, **2003**, *73*, p. 1.
- [12] Silvestri P.L., Pulci O., Palumbo M., del Sole R., Ancilotto F., First principle study of acetylene adsorption on Si(001): the end bridge structure, *Phys. Rev. B*, **2003**, *68*, p. 235306.
- [13] Cobian M., Ilakovac V., Capron N., Boureau G., Hirschl R., Hafner J., Density functional study of the cycloaddition of acrylonitrile on the Si(001) surface, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, p. 9793.
- [14] Hill I.G., Kahn A., Cornil J., dos Santos D.A., Brédas J.L., Occupied and unoccupied electronic levels in organic π conjugated molecules, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, *317*, p. 444.
- [15] <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [16] Carniato S., Ilakovac V., Gallet J.-J., Kuk E., Luo Y., Multidimensional transition state theory calculations for nuclear dynamics of excited molecules, *Phys. Rev. A*, **2004**, *70*, p. 32510.
- [17] Sirotti, F., Spectroscopie électronique résolue en temps pour le magnétisme et la réactivité chimique des surfaces, <http://www.synchrotron-soleil.fr/francais/lignes/TEMPO.htm>
- [18] Rangan S., Kubsy S., Gallet J.-J., Bournel F., Le Guen K., Dufour G., Rochet F., Funke R., Knepe M., Piaszenski G., Köhler U., Sirotti F., Dynamic and kinetic aspects of the adsorption of acrylonitrile on Si(001)-2x1, *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, p. 125320.
- [19] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, p. B864.
- [20] Kohn W., Sham L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, p. A1133.
- [21] Triguero L., Plaskhevych O., Pettersson L.G.M., Ågren H., Separate state vs. transition state Kohn-Sham calculations of X-ray photoelectron binding energies and chemical shifts, *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.*, **1999**, *104*, p. 195.

Article soumis le 20/12/04, accepté le 01/04/05.



F. Rochet

François Rochet¹ est professeur et Stéphane Carniato² est maître de conférence à l'Université Pierre et Marie Curie*.



S. Carniato

* Laboratoire de chimie physique, matière et rayonnement, Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05.
1 Tél. : 01 44 27 66 23. Fax : 01 44 27 62 26. Courriel : roch@ccr.jussieu.fr
2 Tél. : 01 44 27 66 27. Fax : 01 44 27 62 26. Courriel : carniato@ccr.jussieu.fr