

ÉCOLE DOCTORALE ED182

UMR 7504

THÈSE présentée par :

Tsiky Hasiniaina ANDRIAMIHARINTSOA

soutenue le : 14 Décembre 2016

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Physique

**ETUDE DE LA TENDANCE A L'ORDRE
DANS LES NANOALLIAGES
METALLIQUES A PARTIR DE LEUR
STRUCTURE ELECTRONIQUE**

THÈSE dirigée par :

Mme GOYHENEX Christine

**M. RAKOTOMAHEVITRA
Andrianelison**

Chargée de recherche CNRS, Université de Strasbourg,
France

Professeur, Université d'Antananarivo, Madagascar

RAPPORTEURS :

Mme MOTTET Christine

**M. RAMAMONJISOA Andriantiana
Bertin Olivier**

Directrice de recherche CNRS, Aix-Marseille Université,
France

Professeur, Université de Fianarantsoa, Madagascar

Remerciements

Mes remerciements vont aux présidents des deux universités pour lesquelles j'ai travaillé en co-tutelle, Monsieur Panja RAMANOELINA, Président de l'Université d'Antananarivo et Monsieur Alain BERETZ, Président de l'Université de Strasbourg.

Ma sincère reconnaissance va à Monsieur Marc DRILLON, ancien directeur de l'IPCMS et à Monsieur Stefan HAACKE, son successeur. Sans leur accord, je n'aurai jamais eu l'opportunité de travailler dans un laboratoire tel que l'IPCMS. A Monsieur Marson RAHERIMANDIMBY, Doyen de la Faculté des Sciences et responsable du Domaine Sciences et Technologies au sein de l'Université d'Antananarivo, à Madame Georgette RAMANANTSIZEHENA, Directeur de l'Ecole Doctorale de Physique et Applications de l'Université d'Antananarivo, j'adresse mes vifs remerciements pour m'avoir soutenue dans les démarches administratives. Un grand merci à Monsieur Jean Pierre Bucher, Directeur de l'Ecole Doctorale de Physique ED 182 de l'Université de Strasbourg, pour son soutien dans les démarches administratives et pour les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce parcours.

Merci à Madame Christine MOTTET, Directrice de Recherche (DR2) au CINAM à Marseille et à Monsieur Andriantiana Bertin Olivier RAMAMONJISOA, Professeur Titulaire au sein de l'Université de Fianarantsoa de m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse et d'avoir consacré une partie de leur précieux temps pour effectuer un rapport sur cette thèse. Connaissant leurs qualités, je suis particulièrement honorée qu'ils figurent parmi les personnes qui valident ce travail.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à Madame Christine GOYHENEX, chargée de recherche (CR1) au CNRS à Strasbourg et Monsieur RAKOTOMAHEVITRA Andrianelison, Professeur Titulaire au sein de l'Université d'Antananarivo qui m'ont fait confiance en acceptant d'être les encadrants de ce travail. Je n'aurai sans doute jamais pu terminer ce parcours difficile sans leur soutien constant, leur patience (souvent mise à rude épreuve) et

les conseils constructifs qui m'ont aidée à toujours aller de l'avant sans baisser les bras.

Un grand merci particulier à Monsieur Fabrice SCHEURER, chargé de recherche (CR1) au CNRS à Strasbourg et Responsable du Département Surfaces et Interfaces (DSI) à l'IPCMS d'avoir accepté de juger mon travail à sa juste valeur et de m'avoir accueillie au sein de son département afin que je puisse mener à bien ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Madame Zely Arivelo RANDRIAMANANTANY, Professeur Titulaire au sein de l'Université d'Antananarivo d'avoir accepté notre invitation à participer au jury de cette thèse malgré ses responsabilités.

Sur le plan financier, le présent travail n'aurait pas abouti sans l'aide du Gouvernement Français au travers de leur programme d'offre de mobilité au titre de boursière du Gouvernement Français (BGF), ce qui m'a permis de passer un séjour de trois mois par an à Strasbourg de 2012 à 2014. Je remercie Monsieur Philippe GEORGEAIS, Conseiller de coopération et d'action culturelle à Antananarivo, et toute son équipe au sein du département du Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France à Antananarivo, qui ont contribué administrativement à l'obtention de cette bourse.

Merci également au Programme du Collège Doctoral Européen d'avoir accepté ma candidature en vue de faire partie intégrante du programme et eu l'honneur de faire partie de la promotion Dimitri Mendeleiev, PDI 2013. J'exprime ma gratitude au programme PDI qui a financé mon déplacement à Strasbourg grâce au financement relais en septembre 2016, ainsi qu'aux membres de l'équipe du CDE avec lesquels j'ai interagi tout au long de ce dernier séjour à Strasbourg et qui ont tout fait pour que les procédures administratives me soient des plus faciles.

Je voudrais joindre mes remerciements à Monsieur Hervé Bulou pour les discussions enrichissantes, les personnels du DSI dont Virginie Speisser pour les astuces pratiques au cours de mes séjours à Strasbourg, Céline Guillet pour les différentes procédures administratives, Kerstin Bücken pour le tutoriel rapide et pratique en latex, Nicolas Bachellier pour ses explications des phénomènes physiques toujours d'une grande aide.

Merci à l'ensemble du personnel de l'IPCMS et du département de Physique de l'Université d'Antananarivo en général, sans leurs efforts ma formation n'aurait pas pu atteindre ce stade.

Enfin, merci à ma famille pour son soutien bienveillant et ses encouragements, pour

cette thèse comme en toutes circonstances. Plus particulièrement, à mes parents pour leurs sacrifices durant ces longues années afin que je puisse arriver à ce niveau et pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

A mes amis et à tous ceux qui ont été en pensée avec moi, que ce document vous soit dédié pour l'effort qui ne fut pas le mien, mais le nôtre.

Merci

Table des matières

1	Méthodologie	11
1.	Approximation des liaisons fortes	12
1 . 1	Hamiltonien en liaisons fortes	13
1 . 2	Calcul des densités d'états locales (DEL) : technique de la fraction continue	18
1 . 3	Extension du calcul des DEL aux systèmes inhomogènes	24
1 . 4	Application des Liaisons fortes en système mixte	28
1 . 5	Effet des paramètres de calcul	32
2.	Cartographies de tendance chimique et leur utilisation	35
2 . 1	Etablissement des cartographies de tendance chimique	35
2 . 2	Utilisation de la cartographie pour un alliage spécifique	40
3.	Autres modèles énergétiques	42
3 . 1	Approximation du second moment (SMA)	42
3 . 2	Hamiltonien d'Ising Effectif	45
4.	Méthodes de simulations numériques	47
4 . 1	Méthode Monte Carlo	47
4 . 2	Méthode TBQMD (Tight Binding Quenched Molecular Dynamics) ou dynamique moléculaire trempée	54
2	Structure électronique et tendance chimique	63
1.	Étude des alliages volumiques : étude comparative de l'évolution de la DEL en fonction de la concentration chimique	67
1 . 1	Cas de l'alliage à équiconcentration : CoPt et IrPd	67
1 . 2	Cas d'un alliage dilué	70

1 . 3	Récapitulatif : tendances générales des décalages de bandes d	74
2.	Les systèmes mixtes de dimension semi-infinie : des surfaces aux monocouches adsorbées	78
2 . 1	Étude des systèmes avec une monocouche adsorbée d'un métal A sur un substrat B	78
2 . 2	Étude comparative des DEL	79
3.	Étude de nanoparticules pures et sous forme d'alliages	83
3 . 1	Étude comparative des DEL en fonction de la composition chimique du système	83
3 . 2	Évaluation de l'effet de taille, de site et d'alliage sur le centre de bande d (ε_d) et sur la largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) dans les nanoparticules d'IrPd	88
3 . 3	Évaluation des densités d'états moyennes	91
4.	Étude comparative de l'évolution de la tendance chimique	97
4 . 1	Tendance chimique des systèmes volumiques	97
4 . 2	Tendance chimique des systèmes de nanoparticules d'alliage bimétallique	106
3	Étude du nanoalliage IrPd par la méthode Monte Carlo	111
1.	Travail préliminaire en volume : Monte Carlo utilisant le TBIM	113
2.	Arrangement chimique à basse température : 10 K à 300 K (MC-TBIM)	115
2 . 1	Etude de la ségrégation de Pd en surface	115
2 . 2	Evolution du coeur d'Ir : MC-TBIM	121
3.	Arrangement chimique en fonction de la température et de la concentration	122
3 . 1	Isothermes de ségrégation (MC-TBIM)	122
3 . 2	Etude des taux moyens d'occupation par site (MC-TBIM)	126
4.	Monte Carlo avec déplacements atomiques (SMA)	127
5.	Effet des relaxations atomiques en Dynamique Moléculaire trempée (TB-QMD)	131
5 . 1	Détermination de la position favorable pour un atome d'impureté Ir dans une nanoparticule d'IrPd	131
5 . 2	Cartographie de pressions locales	134
5 . 3	Effets de relaxation sur le cœur d'Ir d'une nanoparticule Ir@Pd	136

4 Étude spécifique de la structure électronique locale d'IrPd en configuration coeur-coquille	141
1. Structure électronique locale du nanoalliage coeur-coquille d'IrPd	142
1 . 1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir	143
1 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd	146
2. Étude quantitative des caractéristiques des DEL	149
2 . 1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir	149
2 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd	150
3. Analyse de l'effet de taille	153
Liste des figures	174
Liste des tableaux	176

INTRODUCTION

Ces dernières décennies, la science et la technologie ont connu d'importantes évolutions dans le domaine des nanosciences. Depuis, comprendre, contrôler et manipuler des objets de taille de plus en plus petite est devenu envisageable. L'utilisation des nanostructures, spécialement les nanoalliages, est devenue un enjeu industriel considérable et la compréhension des phénomènes physiques apparaissant à différentes gammes de taille est un véritable défi pour les physiciens [1, 2]. A ce jour, beaucoup de dispositifs sont susceptibles de contenir des particules d'alliage et leur performance peut se trouver changée par des modifications inattendues de leur structure [15] (taille et forme de la nanoparticule ¹), de leur composition et de leur ordre chimique [16] comme par exemple le changement des propriétés catalytiques [3], des propriétés magnétiques [4], des propriétés électroniques et optiques [5, 6]. L'intérêt porté particulièrement aux nanoparticules d'alliages métalliques composées de métaux de transition de fin de série a rencontré un essor non seulement dans le domaine de la science des matériaux mais aussi en chimie, en biologie et même en médecine. Par conséquent, la connaissance et la compréhension des modifications des diagrammes de phase à l'échelle nanométrique représentent un enjeu important pour maîtriser la technologie des nanoalliages. En effet encore peu d'études sont axées sur la mise en évidence des effets de taille nanométrique sur les propriétés physico-chimiques de particules d'alliage du point de vue de la structure électronique d'où l'intérêt d'orienter les recherches dans cette voie [17, 18, 19].

Dans le cas des alliages, beaucoup de facteurs seraient susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques du système. Citons comme exemple la structure atomique qui définit l'arrangement des atomes dans le système en fonction de la taille respective des atomes et de la distance interatomique dans le système, la structure électronique qui traduit la distribu-

1. en Science des matériaux, une nanoparticule est un objet dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre.

tion des densités d'états électroniques sur chaque site atomique dans le système et varie en fonction de l'environnement local, et enfin la structure chimique qui définit la composition du système (système pur ou mixte) [8]. Généralement, ces facteurs influencent la tendance chimique des alliages bimétalliques ce qui suscite l'intérêt de nombreux chercheurs. Du point de vue structure atomique et configuration chimique, un des cas les plus étudiés étant le phénomène de ségrégation en surface causé par une variation de concentration entre couche en surface et couche en volume entraînant des modifications au niveau du processus de transition ordre-désordre dans le système [7]. Du point de vue structure chimique, compte tenu de l'emplacement de chaque atome dans le système on peut tomber sur un système ordonné ou complètement démixé [20].

Ce travail de thèse propose l'étude de la structure électronique utilisant le formalisme des liaisons fortes pour déterminer la relation entre structure électronique des nanoalliages en se focalisant principalement sur deux systèmes, archétypes d'une forte tendance à l'ordre (Cobalt-Platine : CoPt) d'un côté et d'une forte tendance à la démixtion (Iridium-Palladium : IrPd) de l'autre [9]. L'idée directrice du travail était de déterminer si les tendances chimiques (ordre ou démixtion) de ces alliages (gamme de taille de l'ordre du 2 nm) divergent fortement de leur comportement en volume, voire sont inversées lorsque la taille diminue ou la composition chimique change ou lorsque la configuration atomique est modifiée incluant les effets de sites faiblement coordonnés comme des surfaces, facettes, arêtes ou sommets présents dans les nanoparticules métalliques [1]. Le changement au niveau de la structure électronique est quantifié par l'analyse du changement au niveau de la densité d'état électronique locale (DEL). À partir de cette dernière seront ensuite extraits les deux paramètres essentiels : $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ appelé paramètre de désordre diagonal et obtenu en calculant la variation du centre de la bande partielle d des deux espèces chimiques A et B constituant le système bimétallique $\delta_{nd} = W_{nd}^A - W_{nd}^B$ dénommé paramètre de désordre non diagonal correspondant à la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d entre les deux atomes A et B. Ces paramètres représentent les données de base qui seront utilisées ensuite pour classer nos alliages selon leur tendance chimique respective en reportant leur valeur sur des cartographies de tendance chimique établies au préalable [10]. L'analyse des résultats de la variation des deux paramètres δ_d et δ_{nd} nous permettra de prédire la tendance chimique d'un

nanoalliage et de valider ou améliorer les lois proposées par L. Zosiak et al. [24].

Nous avons porté notre intérêt aux alliages CoPt et IrPd également pour leurs applications potentielles. Ces alliages sont connus pour leur utilisation dans le domaine catalytique et magnétique. CoPt est à la fois étudié pour des applications dans le domaine des piles à combustibles et pour l'enregistrement magnétique. Des résultats ont montré que les électrodes composées de Pt allié dégagent un rendement nettement supérieur par rapport à une électrode ne contenant que seulement du Pt pur [11, 12] et que les propriétés physico-chimiques et structurales d'un alliage CoPt de l'ordre de 1 nm à 2 nm varient d'une structure à une autre selon la méthode de synthèse choisie [13, 14]. Quant à l'alliage binaire IrPd, système encore peu étudié à l'heure actuelle, les études ont été motivées par les résultats de recherche de L. Piccolo et son équipe (IRCELYON) montrant que les nanoparticules d'Ir-Pd ont une activité importante dans des réactions catalytiques telles que la réaction d'oxydation préférentielle du monoxyde de carbone (PROX) par rapport aux particules de matériaux purs [20, 22].

Le présent travail comprend quatres (4) chapitres dont :

- Le premier chapitre décrit les modèles énergétiques utilisées et les étapes à suivre pour calculer les DEL du système bimétallique pour différentes structures (en volume pur, en alliage et en nanoparticule) et différentes configurations atomiques (impureté en substitution, alliage à équiconcentration, structure coeur-coquille). Il constitue un mode d'emploi pour comprendre l'usage des cartographies d'analyse de tendance chimique de nos systèmes. On y développera aussi les méthodes de simulations numériques comme le Monte Carlo et la Dynamique Moléculaire qu'on a utilisé comme outil pour déterminer l'influence des paramètres thermodynamiques (concentrations, températures, pressions locales) sur l'arrangement chimique des systèmes et le choix d'occupation de site lorsque deux métaux de transition de natures différentes sont alliés.
- Le deuxième chapitre concerne les études de structure électronique. Il est focalisé sur une étude systématique en volume, en surface et en nanoparticule d'alliage des systèmes bimétalliques CoPt et IrPd en faisant à chaque fois référence aux données du

volume. Le but de cette démarche est de déterminer la variation de la DEL due au changement de l'environnement et de la configuration chimique et de comprendre le phénomène de décalage de bande à l'intérieur du système, plus particulièrement la bande partielle d dans notre cas. Ce chapitre portera exclusivement sur l'analyse de la variation des DEL, l'analyse de la variation du centre de gravité et de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d de chaque système ainsi que le placement des différents systèmes sur des cartographies pré-établies [19] pour définir leur tendance chimique. En fin de chapitre, on s'est intéressé à l'alliage NiAu car bien qu'il soit un système à forte tendance à la démixtion des résultats expérimentaux conduits en STM (Scanning Tunneling Microscopy) ont montré que le dépôt de monocouches d'Au sur du Ni (111) entraîne un arrangement chimique ordonné AuNi en surface [23].

- Le troisième chapitre concerne plus spécifiquement l'alliage bimétallique IrPd et l'arrangement chimique que pourrait présenter ce système en variant les données thermodynamiques telles que la concentration des composés présents dans l'alliage ainsi que la température d'étude. Nous utiliserons deux méthodes de simulation numérique à savoir la méthode Monte Carlo basée sur l'algorithme de Metropolis pour déterminer l'évolution des configurations en fonction de la concentration et de la température, et la méthode de Dynamique Moléculaire en tant qu'outil de relaxation atomique à 0K en y intégrant une procédure de trempe rapide. Dans un premier temps, en utilisant un hamiltonien d'Ising effectif en liaisons fortes (TBIM : Tight Binding Ising Model) pour représenter l'énergie d'interaction au sein du système, nous avons utilisé la méthode Monte Carlo pour définir le mode d'occupation des différents sites dans une nanoparticule cuboctaédrique IrPd. Ensuite, toujours en Monte Carlo mais en utilisant l'approximation au second moment (SMA) pour définir les interactions atomiques nous avons étudié l'effet de la relaxation atomique du système IrPd. Pour paufiner notre étude nous avons utilisé la méthode de dynamique moléculaire avec SMA pour définir d'un point de vue énergétique le site d'occupation le plus probable pour un atome d'Ir dans IrPd, ensuite nous avons intégré la notion de pression locale pour déterminer la distribution de pressions dans un système cuboctaédrique IrPd et faire le lien avec les sites les plus favorables dans le système. Nous verrons, en jouant sur la

concentration des constituants du système IrPd comment s'établit la hiérarchie dans l'ordre d'occupation chimique des différents sites.

- Enfin le quatrième chapitre porte sur une étude plus spécifique de l'IrPd en structure cœur-coquille. On insistera sur les DEL et leur forme en fonction des sites d'étude, le déplacement des centres de bande d et la variation des largeurs à mi-hauteur de la bande d. L'objectif de ce dernier chapitre est d'apporter une explication du point de vue de la structure électronique sur les propriétés d'adsorption de l'alliage binaire IrPd. Cette étude a pris essence dans les résultats d'études sur les propriétés catalytiques de l'alliage IrPd spécialement dans le cas de la réaction d'oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène [21, 22]. Nous nous sommes basés sur les démarches d'études adoptées par V. Pallassana et al. pour décrire le phénomène d'adsorption à partir des effets de décalage de la bande partielle d [25].

Bibliographie

- [1] R.L. Johnston and R. Ferrando, *Faraday Discuss.* 138, 9 (2008).
- [2] D. Alloyeau, C. Mottet, and C. Ricolleau. *Nanoalloys : Synthesis, Structure and Properties.* Springer, London 2012.
- [3] S. Arrii, F. Morfin, A. J. Renouprez, and J.-L. Rousset. (2004) *J. Am. Chem. Soc.* 126, 1199.
- [4] S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. (2000) *Science* 287, 1989.
- [5] A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner. (2000) *ChemPhysChem* 1, 18 .
- [6] F. Calvo, E. Cottancin, M. Broyer. (2008) *Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters : Monte Carlo simulations.* *Phys. Rev. B* 77, 121406
- [7] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle (1988) *Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the tight binding Ising model.* *Europhys. Lett.* 7 (7), 575-580
- [8] C. Mottet (Thèse de doctorat 1997). *Étude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : application au système CoAu.* Université de la Méditerranée Aix-Marseille II. Faculté des Sciences de Luminy.
- [9] F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen. (1988) *Cohesion in metals. Transition metal alloys.* North-Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

-
- [10] J. H. Los, C. Mottet, G. Tréglia, C. Goyhenex. (2011) *Ordering trends in transition metal alloys from tight-binding electronic structure calculations*. . Phys. Rev. B 84, 180202 (R)
- [11] M. Watanabe. (2010). Chapitre *NEw Co-tolerant catalyst concepts*, page 408. Wiley.
- [12] U.A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. n. Ross. (2002). *Oxygen reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts*. The journal of physical Chemistry B, 106 (16) 4181-4191
- [13] F. Tournus, K. Sato, T. Epicier, T. J. Konno, V. Dupuis (2006). *Multi-L1₀ Domain CoPt and FePt nanoparticles revealed by electron microscopy* Phys. rev. Lett. 110(5)
- [14] J. I. Park and J. Cheon (2001). *Synthesis of solid solution and core-shell type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation reactions*. Journal of the American Chemical Society, 123 (24), 5743-5746
- [15] Y. Li, G.A. Somorjai (2010). *Nanoscale advances in catalysis and energy applications*. Nano Lett. 10 (7) (2010) 2289-2295
- [16] R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston (2008). *Nanoalloys : from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles*. Chem. Rev. 108 (3) 845-910
- [17] A. Jaafar, C. Goyhenex, G. Tréglia *Rules for tight binding calculations in bi-metallic compounds based on density functionnal theory : the case of CoAu*. J. Phys Condes. Matt., 22(50) 505503 (2010)
- [18] C. Goyhenex, G. Tréglia *Unified picture of d- band and core level shifts in transition metal alloys*. Phys. Rev. B 83. 075101 (2011)
- [19] J.H. Los, C.Mottet, G.Tréglia, C.Goyhenex. *Ordering trends in transition metal alloys from tight binding electronic structure calculations*. Physical Review B84, 180202(R)(2011)
- [20] I. Parsina , F. Baletto (2010) *Tailoring the Structural Motif of AgCo nanoalloys : Core/Shell versus Janus-like*. J. Phys. Chem. C 114, 1504-1511

-
- [21] Morfin F., Nassreddine S. Rousset J.L., Piccolo L. (2012) *Nanoalloying effect in the preferential oxydation of CO over IrPd catalysts*. ACS Catal. 2 :2161-2168
- [22] Zlotea C., Morfin F., Nguyen T.S., Nguyen N.T., Nelayah J., Ricolleau C., Lacrochea M., Piccolo L. (2014) *Nanoalloying bulk-immiscible iridium and palladium inhibits hydride formation and promotes catalytic performances*. Nanoscale. 6 :9955-9959
- [23] J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, J.K. Nørskov. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces. Phys. rev. letters. 75, 3 (17 July 1995)
- [24] L. Zosiak, C.Goyhenex, R. Kozubski, G. Tréglià.(2013) *Disentangling coordination and alloy effects in transition metal nanoalloys from their electronic structure*. Phys. rev. B. 88, 014205
- [25] V. Pallassana, Neurock M., Hansen L.B., Nørskov J.K. (1999) *Theoretical analysis of hydrogen chemisorption on Pd (111), Re(0001) and Pd_{ML}/Re(0001), Re_{ML}/Pd(111) pseudomorphic overlayers*. Phys. Rev. B60, 6146-6154

Chapitre 1

Méthodologie

Contenus

1. Approximation des liaisons fortes

- 1 . 1 Hamiltonien en liaisons fortes
- 1 . 2 Calcul des densités d'états locales (DEL) : technique de la fraction continue
- 1 . 3 Extension du calcul des DEL aux systèmes inhomogènes
- 1 . 4 Application des Liaisons fortes en système mixte
- 1 . 5 Effet des paramètres de calcul

2. Cartographies de tendance chimique et leur utilisation

- 2 . 1 Etablissement des cartographies de tendance chimique
- 2 . 2 Utilisation de la cartographie pour un alliage spécifique

3. Autres modèles énergétiques

- 3 . 1 Approximation du second moment (SMA)
- 3 . 2 Hamiltonien d'Ising Effectif

4. Méthodes de simulations numériques

- 4 . 1 Méthode Monte Carlo
 - 4 . 2 Méthode TBQMD (Tight Binding Quenched Molecular Dynamics) ou dynamique moléculaire trempée
-

1. Approximation des liaisons fortes

En utilisant les méthodes de calcul de structure électronique de premier principe (ab initio), on est souvent confrontés à des résultats dont le lien avec le concret est difficile à traiter. Citons comme exemple l'influence de la différence de l'électronégativité des composants sur la formation des liaisons interatomiques ou l'influence de l'effet de taille sur la stabilité des phases métalliques qui restent des facteurs mal interprétés [1]. Une alternative est d'utiliser la théorie des liaisons fortes qui consiste à définir les fonctions d'ondes électroniques dans le solide comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) λ centrées sur chaque site n : $|n, \lambda\rangle$. Pour chaque atome, les électrons d'état respectif $\psi(r)$ se trouvent dans des orbitales atomiques localisées autour de chaque site atomique tel que $\psi(r) = \sum_{n,\lambda} a_n^\lambda |n, \lambda\rangle$ où λ représente l'orbital au niveau du site n . L'approximation des liaisons fortes est bien adaptée aux cas où le recouvrement des fonctions d'onde n'est pas trop grand de manière à ce qu'il soit possible d'adopter la description atomique comme point de départ pour décrire les fonctions d'onde du métal. Ainsi, elle s'applique bien aux métaux de transition pour décrire les bandes d'énergie dans lesquels on a une atténuation du recouvrement des orbitales d, elle peut aussi être utilisée dès que l'extension spatiale des orbitales est faible par rapport à la distance interatomique dans le cristal [2, 3, 4, 5].

Dans ce chapitre, une section est consacrée à la description de l'hamiltonien représentant des liaisons fortes et à la méthode de calcul des densités d'états locales (DEL) qui sera ensuite spécifiée selon qu'on ait des systèmes inhomogènes constitués de métaux purs (présence de surfaces ou de sites inéquivalents dus à la différence de coordination des sites) ou des systèmes d'alliages. Une deuxième section portera sur l'établissement et l'utilisation de cartographies de tendance chimique établies au préalable par J. H. Los et al.[6], basée sur des paramètres déduits des caractéristiques des DEL (centre de gravité et largeur). Une troisième section présentera d'autres modèles énergétiques utilisés plus spécifiquement dans des simulations numériques permettant l'étude de la structure atomique et des réarrangements chimiques. Ces dernières méthodes, le Monte Carlo et la Dynamique moléculaire classique, feront l'objet d'une dernière section.

1 . 1 Hamiltonien en liaisons fortes

Dans l'approximation des liaisons fortes on adopte l'hypothèse d'un hamiltonien à un électron. Le potentiel effectif de N_n atomes étant considéré équivalent à la superposition des potentiels associés à des atomes neutres et isolés, l'hamiltonien à un électron s'écrit alors :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_i^{N_n} V(|r - R_i|) = \hat{T} + \sum_i^{N_n} \hat{V}_i \quad (1.1)$$

où

\hat{T} : représente l'opérateur énergie cinétique

\hat{V} : est le potentiel sphérique symétrique centré sur l'atome i situé à une distance R_i

Chaque fonction d'onde des électrons délocalisés Ψ_n , solution de l'équation de Schrödinger $\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n$, peut s'exprimer comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA) notées $|i\lambda\rangle$ telles que :

$$\Psi_n(r) = \sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n \psi_\lambda(r - R_i) = \sum_{i,\lambda}^n |i, \lambda\rangle \quad (1.2)$$

où

i : représente l'indice du site atomique

$\lambda = \{n, l, m\}$: est l'indice de dégénérescence de l'orbitale

$\psi_\lambda = \chi_{nl}(r)Y_{lm}(\hat{r})$: est la fonction atomique obtenue par le produit de la composante radiale $\chi_{nl}(r)$ par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\hat{r})$.

L'équation de Schrödinger peut alors s'écrire dans la base des orbitales atomiques $|i, \lambda\rangle$:

$$\sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n \hat{H}|i, \lambda\rangle = E_n \sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n |i, \lambda\rangle \quad (1.3)$$

Les coefficients $c_{i,\lambda}$ sont obtenus en projetant l'orbitale atomique $\langle \mu, j|$:

$$\sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n \langle j, \mu | \hat{H} | i, \lambda \rangle = E_n \sum_{i,\lambda} c_{i,\lambda}^n \langle i, \mu | i, \lambda \rangle \quad (1.4)$$

avec $\langle j, \mu | \hat{H} | i, \lambda \rangle = H_{ij}^{\lambda\mu}$ et $\langle i, \mu | i, \lambda \rangle = S_{ij}^{\lambda\mu}$

en résolvant l'équation aux valeurs propres $|H_{ij}^{\lambda\mu} - ES_{ij}^{\lambda\mu}| = 0$. En supposant que le recouvrement des orbitales atomiques est faible, cela entraîne que les intégrales de saut $S_{ij}^{\lambda\mu}$ disparaissent rapidement en fonction de la distance inter-site.

L'Hamiltonien (1.1) peut alors s'écrire dans la nouvelle base $|i, \lambda \rangle$:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \sum_{\lambda,\mu} |j, \mu \rangle H_{ij}^{\lambda\mu} \langle i, \lambda | = \sum_i \sum_{\lambda,\mu} |i, \mu \rangle H_{ii}^{\lambda\mu} \langle i, \lambda | + \sum_{i,j \neq j} \sum_{\lambda,\mu} |j, \mu \rangle H_{ij}^{\lambda\mu} \langle i, \lambda | \quad (1.5)$$

le premier terme représente l'interaction intra-atomique et le second, l'interaction inter-atomique. L'élément de la matrice $H_{ij}^{\lambda\mu}$ s'écrit :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle j, \mu | \hat{H} | i, \lambda \rangle = \langle j, \mu | \hat{T} + \hat{V}_i | i, \lambda \rangle + \langle j, \mu | \sum_{k \neq i} \hat{V}_k | i, \lambda \rangle \quad (1.6)$$

Pour un atome isolé chaque orbitale atomique obéit nécessairement à l'équation de Schrödinger $(\hat{T} + \hat{V}_i) | i, \lambda \rangle = \varepsilon_{i,\lambda} | i, \lambda \rangle$ (où V_i est assimilable au potentiel d'un atome libre), en se plaçant dans une base supposée orthonormée et complète des orbitales atomiques de telle sorte que $\langle j, \mu | i, \lambda \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\lambda,\mu}$, l'Hamiltonien (1.6) peut s'écrire :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \varepsilon_{i,\lambda} \delta_{ij} \delta_{\lambda\mu} + \langle j, \mu | \sum_{k \neq i} \hat{V}_k | i, \lambda \rangle \quad (1.7)$$

D'après la formule (1.7) l'hamiltonien est composé de termes d'intégrales à plusieurs centres faisant intervenir les états $|i, \lambda \rangle$, $|j, \mu \rangle$ et le potentiel V_k . Ces termes peuvent être classés en différentes catégories selon la localisation des sites considérés :

- *intégrale à un centre* : les orbitales atomiques ainsi que le potentiel sont centrés sur le même site (ex : $\langle i, \mu | \hat{V}_i | i, \lambda \rangle$)

– *intégrale à deux centres* :

(i) les orbitales atomiques sont localisées sur deux sites différents et le potentiel est calculé sur l'un des deux sites (ex : $\langle i, \mu | \hat{V}_i | j, \lambda \rangle$)

(ii) les deux orbitales atomiques sont centrées sur le même site mais le potentiel est centré sur un site différent (ex : $\langle i, \mu | \hat{V}_k | i, \lambda \rangle$)

– *intégrale à trois centres* : les orbitales atomiques ainsi que le potentiel sont centrés sur différents sites (ex : $\langle i, \mu | \hat{V}_k | j, \lambda \rangle$)

Les intégrales à trois centres sont généralement négligeables puisque les interactions entre les orbitales et le potentiel, chacun centré sur des sites différents, sont faibles par rapport à celle exercée par une intégrale à deux centres dont l'interaction s'exerce directement sur le même site [8].

On a ainsi :

$$H_{ij}^{\lambda\mu} \approx \langle j, \mu | \sum_{i \neq j} \hat{V}_i | i, \lambda \rangle \quad (1.8)$$

En combinant (1.5) et (1.7), on obtient au final un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H} = \sum_{i,\lambda} |i, \lambda \rangle (\langle \varepsilon_{i\lambda} + \alpha_\lambda) \langle i, \lambda | + \sum_{i,j;i \neq j} \sum_{\lambda,\mu} |j, \mu \rangle \beta_{ij}^{\lambda,\mu} \langle i, \lambda | \quad (1.9)$$

où :

$\alpha_\lambda = \sum_{k \neq i} \sum_{\mu} \langle i, \mu | \hat{V}_k | i, \lambda \rangle$: représente le décalage du niveau atomique sous l'effet du champ cristallin habituellement négligeable car son influence sur le décalage des niveaux d'énergie est faible. Dans la littérature on l'appelle parfois *intégrale de dérive* ou encore *intégrale de champ cristallin*.

$\beta_{ij}^{\lambda,\mu}$: dénommées *intégrales de saut* ou *intégrales de transfert*. Ce terme représente l'interaction énergétique entre deux orbitales centrées sur les sites i et j et dépend de la distance entre ces deux sites ($\vec{R}_j - \vec{R}_i$) ainsi que de l'orientation des orbitales atomiques λ et μ notée λ_γ , où γ représente le moment angulaire relatif à l'axe de symétrie et dépend de la symétrie des orbitales prises en compte. Elles sont responsables de la formation des bandes d'énergie à partir des niveaux atomiques discrets et permettent de comprendre le transfert de charge de site en site dans le solide. Ces intégrales sont exprimées au

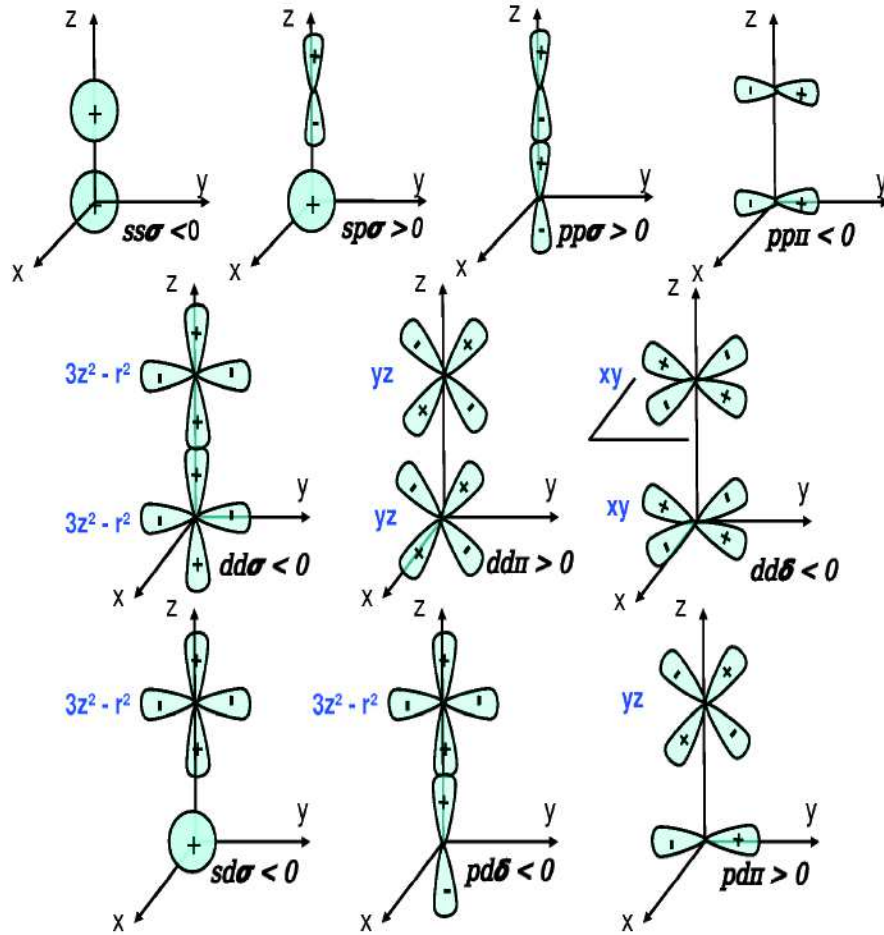


FIGURE 1.1 – Représentation des intégrales de saut entre deux orbitales atomiques s, p et sp (première ligne), orbitales atomiques d et sd (deuxième ligne), orbitales atomiques pd (troisième ligne). Source : références [2, 32]

moyen des paramètres de Slater et calculées à partir des données de structure de bande obtenues par calcul d'interpolation développé par D.A. Papaconstantopoulos.

Dans le cas des intégrales à deux centres des considérations de symétrie permettent d'affirmer que seuls les termes diagonaux $\langle \lambda | V(r_{ij}) | \lambda \rangle$ sont non nuls. Pour une bande sp-d ce nombre est égale à 10 (figure 1.1).

Dans les calculs, les intégrales de saut $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ sont souvent limités aux proches voisins, par conséquent \hat{H} peut être représenté par une matrice dont les composants définissent le comportement entre deux sites i et j voisins, dans le cas où i et j ne sont plus des premiers voisins entre eux, la composante correspondante s'annule.

$$\hat{H} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & 0 & \beta & \dots \\ \beta & \varepsilon & 0 & 0 & \dots \\ 0 & 0 & \epsilon & 0 & \dots \\ \beta & 0 & 0 & \epsilon & \dots \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

où les lignes et les colonnes correspondent aux différents sites atomiques et chaque bloc de la matrice est une matrice dont les lignes et colonnes correspondent aux orbitales du site en question. Dans le cas d'une étude en bande sp-d, on a une matrice 9×9 soit : une orbitale s, trois orbitales p et cinq orbitales d.

Dans la formule (1.10) :

- 0 représente la matrice zéro correspondant aux sites trop éloignés les uns par rapport aux autres.
- ε_i représente le bloc diagonal de l'Hamiltonien dont les éléments sont $\varepsilon_{\lambda\mu} = \epsilon_\lambda \delta_{\lambda\mu}$ tel que chaque ϵ_λ indique le niveau atomique associé à l'orbitale atomique λ au site i .
- β_{ij} est le bloc des paramètres de Slater correspondant à l'alignement mutuel des orbitales atomiques sur les sites i et j . Dans le cas où \vec{R}_{ij} est aligné suivant l'axe z , l'Hamiltonien devient une matrice diagonale dans le cas contraire on doit appliquer une matrice de rotation qui est fonction des cosinus directeurs (l,m,n) du vecteur \vec{R}_{ij} .

Pour deux orbitales atomiques d dont les axes z sont alignés le bloc β_{ij} s'écrit :

$$\begin{bmatrix} dd\delta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & dd\pi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & dd\pi & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & dd\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & dd\sigma \end{bmatrix} \quad (1.11)$$

L'avantage de cette méthode est la possibilité de travailler dans l'espace direct et de tenir compte des configurations atomiques spécifiques sans pour autant faire appel au théorème de Bloch.

1 . 2 Calcul des densités d'états locales (DEL) : technique de la fraction continue

On appelle densité d'état électronique totale $n(E)$ le nombre d'états d'énergie compris entre E et $E+dE$ divisé par dE . En utilisant la notation de Dirac, l'expression de la densité d'états est :

$$n(E) = \frac{1}{lN} \sum_n \delta(E - E_n) \quad (1.12)$$

En définissant l'opérateur $\delta(E.Id - H)$, où Id est la matrice identité, tel que :

$$\delta(E.Id - H)|n \rangle = \delta(E - E_n)|n \rangle \quad (1.13)$$

la densité d'état peut alors s'exprimer comme suit :

$$n(E) = \frac{1}{lN} Tr \delta(E.Id - H) \quad (1.14)$$

où la trace est définie sur l'ensemble des états électroniques de l'espace de Hilbert pour une base quelconque soit la base des orbitales atomiques $|i\lambda \rangle$ par exemple. On peut s'affranchir de l'écriture de Dirac en introduisant l'opérateur de Green tel que :

$$G(E) = \frac{1}{E.Id - H} \quad (1.15)$$

La densité d'états locales (DEL) $n_i(E)$ sur un site i peut être alors obtenue en projetant la fonction de Green sur la base des orbitales atomiques $|i, \lambda \rangle$ [10]. Ainsi :

$$n_i(E) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[-\frac{Im}{\pi} \sum_{\lambda} \langle i, \lambda | G(E + i\eta) | i, \lambda \rangle \right] \quad (1.16)$$

Une telle projection peut être exprimée sous forme de fraction continue [11, 12, 13]

$$G_{ii}^{\lambda\lambda} = \langle i, \lambda | G(z) | i, \lambda \rangle = \frac{1}{z - a_1 - \frac{b_1^2}{z - a_2 - \frac{b_2^2}{z - a_3 - \frac{b_3^2}{\dots}}}} \quad (1.17)$$

Les coefficients a_n et b_n peuvent être déduits à partir du calcul des premiers moments de

la densité d'états $n_i(E)$ ou par tridiagonalisation de l'Hamiltonien en utilisant la méthode de récursion, laquelle sera utilisée dans ce travail.

1 . 2 . 1 Méthode des moments

La méthode des moments est l'une des méthodes citées auparavant, utilisée pour définir la densité d'états locale $n(E)$ à partir du moment d'ordre p , p étant le paramètre qui va définir la précision souhaitée dans les calculs. Le moment d'ordre p et la densité d'états locale $n_i(E)$ sont liés par la relation :

$$m_p(i) = \int_{-\infty}^{+\infty} E^p n_i(E) dE = \frac{1}{lN} \sum_{\lambda} \langle i, \lambda | \hat{H}^p | i, \lambda \rangle \quad (1.18)$$

La seconde égalité étant obtenue en exprimant la trace de la relation 1.14 dans la base des orbitales atomiques. En multipliant 1.18 par la relation de fermeture

$\sum_{j,\mu} |j, \mu\rangle \langle j, \mu| = 1$, p -fois selon la valeur du moment à calculer, on obtient la relation :

$$m_p(i) = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda, j\mu, k\alpha, \dots} \langle i, \lambda | H | j, \mu \rangle \langle j, \mu | H | k, \alpha \rangle \dots \langle \dots | H | i, \lambda \rangle \quad (1.19)$$

1.19 combinée avec 1.9 va aboutir à une relation liant les paramètres $\varepsilon_{i\lambda}$, $\beta_{i\lambda}^{j,\mu}$ et le moment m_p . Ainsi, on peut remarquer que le calcul du moment d'ordre p revient à considérer tous les chemins fermés de p sauts partant du site i (et de l'orbital λ) et y revenant, y compris les sauts sur place concernant les niveaux atomiques. Chaque moment d'ordre p a une signification physique précise sur la structure de bande telle que :

- m_0 : représente le nombre total d'états disponibles (normé)
- m_1 : définit le centre de gravité de la bande
- m_2 : renseigne sur la largeur a mi-hauteur de la bande
- m_3 : renseigne sur l'asymétrie de la bande
- m_4 : renseigne sur l'étalement de la bande ...

avec

$$m_0 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \langle i\lambda | i\lambda \rangle = 1 \quad (1.20)$$

$$m_1 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} i\lambda \langle i\lambda | H | i\lambda \rangle = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} \varepsilon_{i\lambda}^0 \quad (1.21)$$

$$m_2 = \frac{1}{lN} \sum_{i\lambda} i\lambda \langle i\lambda | H^2 | i\lambda \rangle = \mu^2 + \frac{1}{lN} \sum_{i,j \neq i, \lambda, \mu \neq \lambda} (\beta_{ij}^{\lambda\mu})^2 \quad (1.22)$$

La méthode des moments est un bon outil pour décrire les propriétés physiques des métaux de transition ne nécessitant qu'une connaissance globale de la courbe de densité d'états. L'obtention d'une description détaillée des courbes de densité d'états locale repose sur l'ordre des moments pris en compte. Plus celui-ci est grand plus la courbe de DEL est détaillée mais par contre le calcul est fastidieux ; l'avantage de cette approche est toutefois sa maniabilité dans la précision des résultats attendus vis-à-vis du problème à traiter. Par exemple, limiter le calcul au second moment est suffisant pour les simulations atomistiques (Dynamique moléculaire, Monté Carlo). Dans ce travail de thèse on effectuera des calculs avec des moments d'ordre p élevé pour pouvoir analyser en détail la relation entre structure électronique et effets d'alliages (environnement chimique)[2, 4], mais aussi des simulations numériques basées sur l'approximation du second moment seront également mises en œuvre pour des simulations numériques sur des nanoparticules d'IrPd.

1 . 2 . 2 Méthode de récursion

L'hamiltonien \hat{H} défini par la relation (1.10) se simplifie considérablement si on le projette sur une base orthonormée $|n\rangle$ ($n=1,2,\dots,lN$) dans laquelle il sera tridiagonalisable et le calcul de la matrice inverse dans ce cas sera plus facilement faisable. La méthode de récursion consiste à construire cette nouvelle base en utilisant l'algorithme récursif de Lanczos pour que notre hamiltonien soit de la forme $H_{nm} = \langle n | H | m \rangle \neq 0$ pour $n \in \{m-1, m, m+1\}$ [10, 14]. \hat{H} pour une orbitale donnée dans la nouvelle base s'écrit :

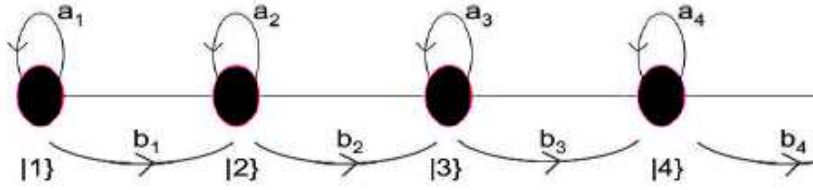


FIGURE 1.2 – Représentation explicative d’une chaîne linéaire avec interaction entre plus proches voisins. $|n\rangle$ représente l’état d’énergie de l’atome, $(a_n \text{ et } b_n)$ représentent respectivement les niveaux atomiques et les intégrales de saut entre les atomes proches voisins. Source : référence [2]

$$\begin{cases} |1\rangle = \lambda > \\ |2\rangle = H|1\rangle - a_1|1\rangle \\ |3\rangle = H|2\rangle - a_2|2\rangle - (b_1)^2|1\rangle \\ \dots \\ |n+1\rangle = H|n\rangle - a_n|n\rangle - (b_{n-1})^2|n-1\rangle \end{cases} \quad (1.26)$$

Toutefois il faut normaliser la base (équation 1.26) en multipliant chaque vecteur de base par le facteur $\frac{1}{\sqrt{\{n|n\}}}$ soit pour un vecteur $|n\rangle$ donné, le vecteur de base normalisé correspondant est $|n\rangle = \frac{|n\rangle}{\sqrt{\{n|n\}}}$.

Dans cette nouvelle base, la matrice $z\hat{I} - \hat{H}$ peut-être facilement inversée. Par conséquent, les éléments de la matrice $G(z) = (z\hat{I} - \hat{H})^{-1}$ peuvent être exprimés au moyen des coefficients a_n et b_n permettant de calculer aisément les DEL d’un site donné.

Le calcul des coefficients $(a_n \text{ et } b_n)$ est généralement obtenu par construction d’un oignon de récursion au moyen duquel sera ensuite calculée la DEL. Le premier amas est centré sur le site i , ensuite chaque couche successive de l’oignon de récursion sera constituée par les proches voisins du premier amas et ainsi de suite jusqu’à atteindre les N couches correspondant N paires de coefficients. À chaque pas de récursion 1.26 on doit calculer un nouveau couple de coefficients (a_n, b_n) (figure 1.3).

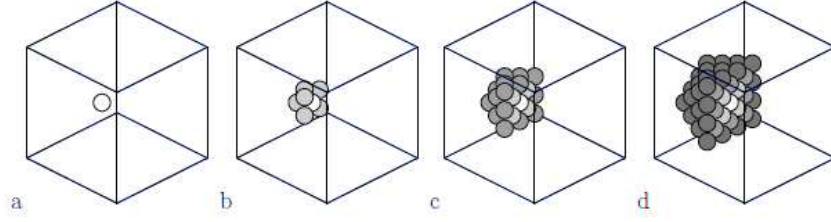


FIGURE 1.3 – Construction de l'oignon de récursion pour une structure fcc (section transversale). Le nombre de coefficients ainsi que la taille de l'oignon de récursion sont directement liés à l'approximation des premiers moments. Dans le cas d'une approximation au second moment la DEL sur un site donné (a) dépend de ses premiers voisins (b). Pour des approximations basées sur des moments d'ordre plus élevé on doit augmenter la taille de l'oignon de récursion par ajout successif de couches de premiers voisins(c,d). Source : référence [14]

Dans le cas des systèmes infinis ou semi-infinis, les coefficients (a_n, b_n) convergent asymptotiquement vers des valeurs constantes a_∞ et b_∞ respectivement, de telle sorte que la fraction s'interrompt naturellement. Dans les calculs, il est nécessaire de définir une terminaison adéquate de la fraction continue. Cela peut s'effectuer en remplaçant le dénominateur de b_n de l'équation 1.17 par la fonction $\Gamma(z)^{-1} = z + a_\infty - b_\infty \Gamma(z)$ soit donc un prolongement de la fraction continue tel que a_∞ et b_∞ sont les valeurs asymptotiques des coefficients (a_n, b_n) et sont calculées en résolvant l'équation du second degré :

$$b_\infty^2 \Gamma^2(z) + (a_\infty - z) \Gamma(z) + 1 = 0 \quad (1.27)$$

ayant comme solution :

$$\Gamma(z) = \frac{z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2}}{2b_\infty^2} \quad (1.28)$$

où $z = \lim_{\eta \rightarrow 0} E + i\eta$

Puisque $z = E + i\varepsilon$, où ε tend vers 0, la partie imaginaire de $G_{ii}^{\lambda\lambda}$ n'est non nulle que si la quantité sous le radical est négative, c.à.d si $a_\infty - 2b_\infty < E < a_\infty + 2b_\infty$, ce qui permet de définir les valeurs limites de bords de bande a_∞ et b_∞ soit :

$$\begin{cases} E_{inf} = a_\infty - 2\sqrt{b_\infty} \\ E_{sup} = a_\infty + 2\sqrt{b_\infty} \end{cases} \quad (1.29)$$

d'où

$$\begin{cases} a_\infty = \frac{E_{inf} + E_{sup}}{2} \\ b_{inf} = \frac{E_{inf} - E_{sup}}{4} \end{cases} \quad (1.30)$$

La situation est quelque peu différente dans le cas d'un cristal fini (nanoparticule par exemple). En effet dans ce cas, les densités d'états continues sont remplacées par une série de fonctions δ (états atomiques), le nombre de ces dernières augmentant avec le nombre d'atomes N dans l'agrégat. Cela implique qu'au lieu de converger asymptotiquement vers des valeurs proches de celles du volume b_{inf} , les coefficients b_n s'annulent au delà d'une valeur N_c donnée ($N_c < 9N$ pour un système traité en spd). Cela induit une troncature de la fraction au niveau N_c entraînant l'obtention d'un spectre d'états discrets. Néanmoins, pour un agrégat suffisamment grand, N_c est de l'ordre de quelques centaines de niveaux et la diminution du coefficient b_n ne se produit qu'après un large plateau autour de la valeur b_{inf} .

Ainsi, d'un point de vue technique, il est légitime d'utiliser les valeurs asymptotiques du volume pour terminer la fraction continue au lieu de la tronquer à des niveaux auxquels cela ne serait pas justifiable. Evidemment, cela aboutit à des courbes de densité continues au lieu d'une succession d'ensemble de pics de Dirac, ce qui devient plus manipulable qu'une densité de pics de Dirac et permet plus facilement les calculs de remplissage électronique et d'énergie de bande nécessitant une intégration numérique des DEL [2, 4, 14].

Les valeurs des paramètres ε et β sont tirées de l'ouvrage de D.A. Papaconstantopoulos [16]. Elles ont été calculées à partir des données de matériaux purs. Pour un système mixte A-B, les intégrales de saut β sont calculées en moyennant leur valeurs respectives à l'état pur ce qui est une pratique courante pour des calculs de structure électronique au niveau des alliages.

1 . 3 Extension du calcul des DEL aux systèmes inhomogènes

Pour un système présentant des sites inéquivalents entraînant une variation de la forme de la DEL au niveau des différents sites, le calcul précédemment décrit est incomplet. En

effet, on doit tenir compte de la redistribution de charge due à la déformation de la DEL. L'existence de sites inéquivalents dans une nanoparticule est due à la différence de coordination des sites (facettes, arêtes, sommets) ainsi qu'au changement de l'environnement chimique à cause des effets d'alliages. La variation de charge modifie le potentiel et change la paramétrisation des intégrales de saut conduisant à des problèmes de transférabilité. En effet, dès qu'une rupture de périodicité se produit par rapport à un volume parfait (surface, défaut ponctuel, alliage ...) les paramètres $\varepsilon_{i\lambda}$ et $\beta_{i\lambda}$ sont modifiés au voisinage du défaut en question. Les intégrales de saut varient avec l'environnement atomique et sont sensibles en particulier aux relaxations de surfaces [10, 32]. Cet effet reste faible dans les systèmes métalliques en ce qui concerne les surfaces denses dont la relaxation ne dépasse pas quelques pourcents. D'un autre côté, le niveau atomique est décalé sur les sites proches du défaut par rapport à celui du volume pour des raisons d'autocohérence entre la charge et le potentiel. Heureusement, dans le cas des métaux de transition et des alliages de ces métaux, il a été montré que la redistribution de charge dans les systèmes inhomogènes de métaux de transition obéissait à une règle de neutralité locale par site, espèce et orbitale où la charge reste identique à celle du volume pur quand on passe à un système inhomogène. Plus précisément, cette règle de neutralité a été appliquée avec succès pour des études en surface effectuées sur des métaux de transition [17] ensuite étendue sur des systèmes mixtes Cobalt-Or grâce aux calculs de DFT [18] et confirmée sur le système Cobalt-Platine [14] quelle que soit la forme du système, alliage massif, couche mince ou nanoalliage. Ceci a permis de généraliser cette règle locale de neutralité que l'on appliquera systématiquement dans les calculs de DEL par la suite.

1 . 3 . 1 Traitement autocohérent dans le cas des surfaces

Dans une première approximation on peut admettre qu'il est suffisant de n'ajuster que les niveaux atomiques $\varepsilon_{i\lambda}$ pour atteindre la neutralité de charge [19]. La procédure d'autocohérence consiste alors à déterminer le décalage $\delta\varepsilon_{i\lambda}$, à partir du niveau atomique $\varepsilon_{0\lambda}$ d'un système en volume pur, tel que le niveau atomique effectif $\varepsilon_{i\lambda} = \varepsilon_{0\lambda} + \delta\varepsilon_{i\lambda}$ pour chaque site inequivalent i satisfasse la règle de neutralité locale de charge. Une fois que la DEL $n_{i\lambda}(E)$, densité projetée dans la base des orbitales atomiques λ , est calculée pour un niveau atomique $\varepsilon_{i\lambda}$ donné, on pourra déduire le remplissage total par site N_i de la bande de valence

qui s'obtient en intégrant $n_{i\lambda}(E)$ jusqu'au niveau de Fermi E_F et en sommant les valeurs obtenues pour chaque orbitale λ :

$$N_i = \sum_{\lambda} N_{i\lambda} = \sum_{\lambda} \int_{-\infty}^{E_F} n_{i\lambda}(E) dE \quad (1.31)$$

Le nombre d'occupation N_0 du volume peut être calculé en utilisant la formule 1.31 pour $n_{i\lambda} = n_{0\lambda}$ où $n_{0\lambda}$ est calculé pour un niveau atomique $\varepsilon_{0\lambda}$ (niveau atomique sans décalage correspondant au volume).

Dans le cas des surfaces pures composées d'éléments pour lesquels seuls les électrons d sont pris en compte, il est suffisant d'admettre que le remplissage de la bande d reste celui du volume pur et cela indépendamment du site d'étude (surface, ...) : $N_{i,d} = N_{0,d}$ [14]. Il a aussi été démontré que le niveau d'énergie des électrons internes suit le décalage de niveau de bande d (théorie du décalage de niveau de coeur), ce phénomène ayant été prouvé pratiquement par des résultats expérimentaux de photoémission [20, 21]. Par ailleurs, des études par calcul *ab-initio* sur des surfaces de Pd [17] ont montré que l'on doit quand même tenir compte des différents types d'orbitales et de l'hybridation sp-d et le calcul de neutralité locale de charge doit se faire en considérant séparément les orbitales s, p et d ($N_{i\lambda} = N_{0\lambda}$ pour $\lambda \in s, p, d$). Ainsi, dans tous les calculs que nous allons effectuer, on tiendra toujours compte de l'hybridation sp-d.

Concernant l'algorithme de traitement autocohérent de charge, les valeurs des décalages $\delta\varepsilon_{i\lambda}$ varient jusqu'à ce que la valeur du remplissage de bande respecte la neutralité de charge citée auparavant telle que : $N_i = N_0$ pour une neutralité par site et $N_{i\lambda} = N_{0\lambda}$ pour atteindre la neutralité par orbitale. Cette démarche est résumée par la figure 1.4 qui illustre les différentes étapes à suivre au cours d'une procédure autocohérente de charge. Dans le cas des surfaces pures, l'énergie de Fermi est fixée par le volume.

La méthode de calcul de neutralité de charge s'étend au cas des agrégats purs en appliquant une procédure autocohérente de charge pour chaque site de coordinations variées (coeur, facettes, arêtes sommets)[4]. La situation est plus compliquée lorsqu'on est amené à étudier des systèmes d'alliages bimétalliques de type AB pour lesquels la règle de distribution de charge doit aussi tenir compte non seulement des effets de structure mais aussi des effets d'alliages (changement d'environnement chimique)[18].

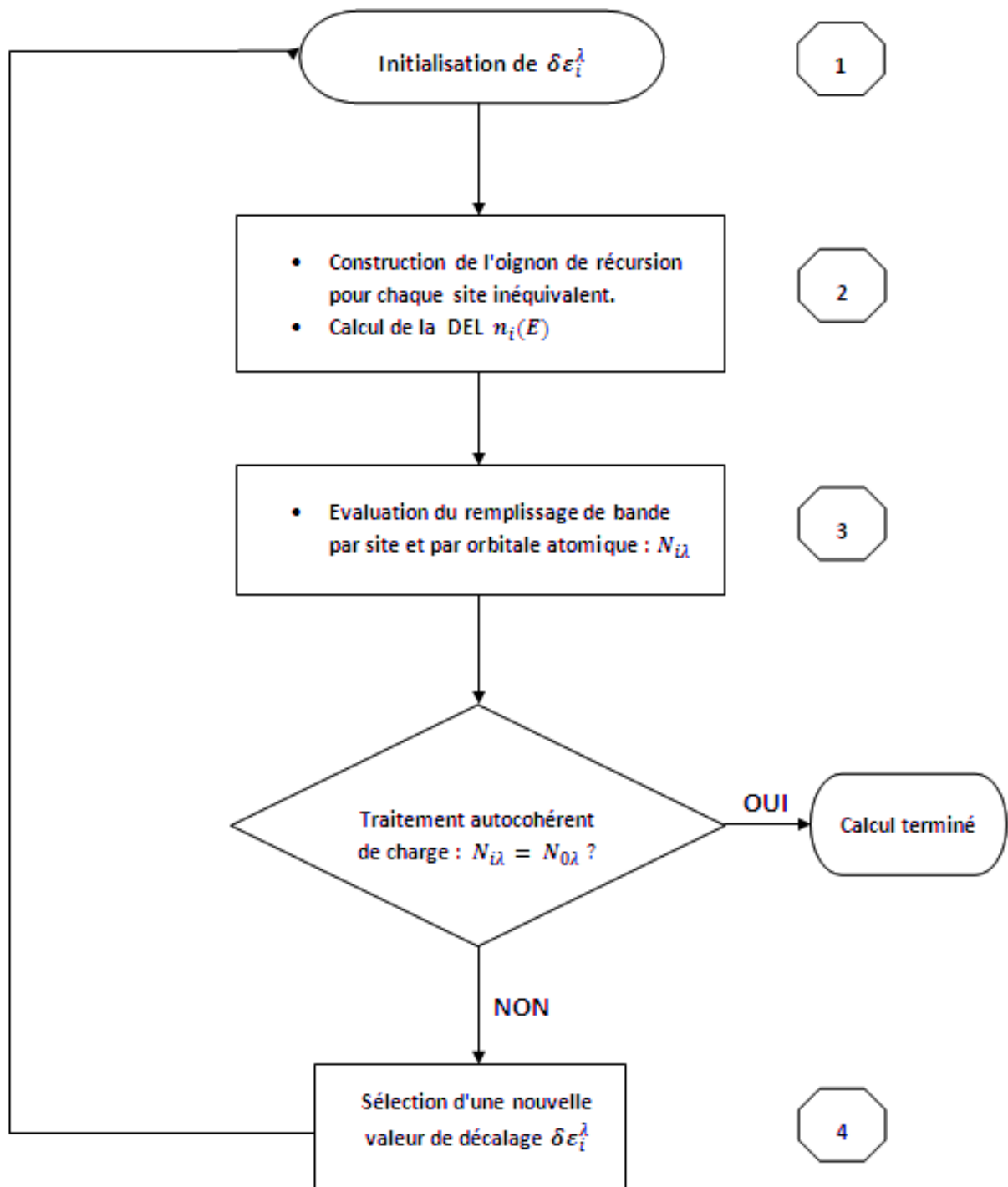


FIGURE 1.4 – Algorithme de traitement autocohérent de charge appliqué au cours du calcul de la DEL au niveau d'un système dont l'environnement local diffère de celui du volume [14].

1 . 3 . 2 Classification des sites inéquivalents dans un système complexe

Pour tenir compte des différents sites inéquivalents dans un système complexe on doit classer les différents sites selon leur voisinage limité aux premiers voisins. Pour chaque site du système, trois paramètres sont à prendre en compte (figure 1.5) :

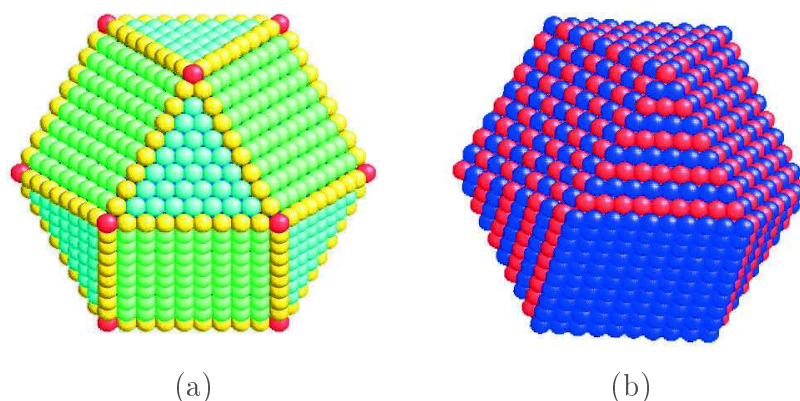


FIGURE 1.5 – Classification des différents sites présents dans un système fcc d'agrégat cuboctaédrique. (a) Représente les différents types de sites possibles selon le nombre de coordination Z_i (chaque couleur correspond à une différente classe), (b) le paramètre d'occupation pour un alliage binaire AB- L_{10} , alliage ordonné (chaque couleur correspond à un atome différent). La combinaison de ces deux paramètres suffit à définir les différentes classes inéquivalentes dans le système (ex : site mixte de Platine, la surface (100) est définie comme suit : $Z_i=8$, $M_i=6$, $X_i=Pt$)

- *Le nombre de coordination Z_i du site i* : correspond au nombre d'atomes premiers voisins. (ex : 12 pour un fcc en volume, 9 pour une facette 111 en fcc, 5 pour le sommet d'un agrégat cuboctaédrique)
- *Le rang du mélange M_i* : correspond au nombre d'atomes premiers voisins de nature différente par rapport à l'atome de référence situé au site i , $M_i \leq Z_i$ (ex : 6 pour un site volumique dans un système L_{10} , 4 pour un site de facette pure (100) dans un alliage L_{10} , 6 pour un site de facette mixte (001) dans un alliage L_{10})
- *Le paramètre d'occupation X_i* : correspond au type d'atome occupant le site en question.

1 . 4 Application des Liaisons fortes en système mixte

Comme cité précédemment, le traitement autocohérent de charge appliqué à un alliage bimétallique de type A_cB_{1-c} où c est la concentration de l'élément A nécessite une modifi-

cation de la méthode appliquée dans le cas d'un système inhomogène pur. En système mixte on doit tenir compte de l'influence des paramètres tels l'ordre chimique local dans le système et la concentration de chaque espèce constituant le système. Des études sur le sujet ont été déjà effectuées par F.Ducastelle et F.Gautier [23, 33] concernant les métaux de transition et les métaux nobles repris ensuite par G. Tréglia et al. dans le cas des surfaces [34].

1 . 4 . 1 Liaisons fortes pour les alliages bimétalliques de type A_cB_{1-c}

D'une manière générale, pour un alliage A_cB_{1-c} on est amené à considérer l'hamiltonien de l'équation 1.9 en y ajoutant un facteur p_i^a pour définir la configuration chimique du système. Le paramètre p_i^a sera ainsi appelé *facteur d'occupation* et prendra une valeur égale à 1 lorsque le site i est occupé par un atome de type a ($a = A, B$) et une valeur nulle dans le cas contraire. La nouvelle forme de l'hamiltonien en liaisons fortes s'écrit alors :

$$H(p_i^a) = \sum_{a=A,B} \sum_{i,\lambda} p_i^a |i, \lambda\rangle \varepsilon_{i\lambda}^a \langle i, \lambda| + \sum_{a,b=A,B} \sum_{i,j \neq i, \mu, \mu \neq \lambda} p_i^a p_j^b |j, \mu\rangle (\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab} \langle i, \lambda| \quad (1.32)$$

Le paramètre $\varepsilon_{i\lambda}^a$ représente le niveau atomique de l'orbitale λ d'un atome a ($a = A, B$) dans le volume et $(\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab}$ désigne l'intégrale de saut entre deux orbitales atomiques λ et μ de sites proches voisins. Ce dernier paramètre conduit à la notion de largeur de bande (W_λ^a). L'hamiltonien de l'équation 1.32 montre que le système est régi par la contribution de deux hamiltoniens effectifs : contribution diagonale notée H_d et contribution non-diagonale notée H_{nd} [32]. L'équation 1.32 peut être ainsi généralisée selon l'équation 1.33 :

$$H = H_d + H_{nd} \quad (1.33)$$

avec

$$H_d = \sum_{a=A,B} \sum_{i,\lambda} p_i^a |i, \lambda\rangle \varepsilon_{i\lambda}^a \langle i, \lambda| = \sum_{a=A,B} p_i^a \varepsilon_{i\lambda}^a \quad (1.34)$$

$$H_{nd} = \sum_{a,b=A,B} \sum_{i,j \neq i, \mu, \mu \neq \lambda} p_i^a p_j^b |j, \mu\rangle (\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab} \langle i, \lambda| = \sum_{a,b=A,B} p_i^a p_j^b (\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab} \quad (1.35)$$

Lorsqu'on mélange deux éléments A et B, la structure électronique de l'alliage bimétallique diffère de celle du volume à cause de la modification induite par deux effets. Le premier est appelé "effet de désordre diagonal" noté $\delta_{d,0}$ (pour les bandes partielles d) venant de la variation du niveau atomique d des deux éléments purs A et B, soit donc $\delta_{d,0} = \varepsilon_{d,0}^A - \varepsilon_{d,0}^B$. Le second est appelé "effet de désordre non diagonal" δ_{nd} lié à la variation des largeurs de bande, tel que : $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$. L'indice "0" signifie que les valeurs sont celles de l'état pur. Actuellement, ces deux paramètres $\delta_{d,0}$ et δ_{nd} gouvernent la redistribution des états électroniques au sein des alliages A_cB_{1-c} et par conséquent les nouvelles propriétés des (nano)alliages, leurs tendances chimiques en accord avec les données des éléments pris respectivement à l'état pur. En utilisant les valeurs de l'ouvrage de D.A. Papaconstatopoulos pour les $\varepsilon_{d,0}$ et les $W_{d,0}$ [16] nous effectuerons une étude systématique de différents systèmes d'alliage binaire utilisant le formalisme des liaisons fortes pour analyser la tendance chimique des alliages de métaux de transition comme CoPt et IrPd et pour comprendre le décalage de bande, plus particulièrement la bande partielle d (hybridation spd prise en compte). L'objectif de cette nouvelle modélisation du système est d'intégrer simultanément l'effet de site (dû à la présence de différents sites inéquivalents) et l'effet d'alliage (dû à la coexistence entre les deux éléments A et B) dans un même programme et de calculer les densités d'états locales $n(E)$. La procédure de calcul est relatée au paragraphe 1 . 2 mais l'idée essentielle à retenir est qu'en considérant l'hybridation spd, on parvient à calculer la DEL en utilisant la méthode de fraction continue. Ces coefficients sont calculés en utilisant la méthode de récursion [25] implémentée dans le programme de traitement autocohérent utilisant comme règle une neutralité locale de charge par site, par espèce (alliages) et par orbitale.

1 . 4 . 2 Traitement autocohérent dans le cas des systèmes mixtes

Pour les systèmes mixtes, la conservation de la neutralité de charge se fait donc par site [19] par orbitale [17] et par espèce chimique [18]. C'est une méthode validée par calcul DFT au cours des travaux de A. Jaafar et al.[18] appliquée au système CoAu. Pratiquement, nous utiliserons 10 coefficients de récursion pour obtenir des DEL suffisamment détaillées pour représenter le système. La principale difficulté est de déterminer le niveau atomique effectif $\varepsilon_{i\lambda}$ pour chaque site inéquivalent i tout en s'assurant que la neutralité de charge sur chaque site étudié soit respectée. Cela implique, après avoir classé les différents sites inéquivalents

i , présents dans le système, de déplacer de $\delta\varepsilon_{i\lambda}^a$ les niveaux atomiques de chaque orbitale λ de manière à respecter les charges du volume pur suivant la formule 1.36 afin que la règle de neutralité locale au niveau des différents remplissages de bande, par orbitale et par espèce chimique $N_{i\lambda}^a$ soit satisfaite.

$$\varepsilon_{i\lambda}^a = \varepsilon_{0\lambda}^a + \delta\varepsilon_{i\lambda}^a \quad (1.36)$$

$N_{i\lambda}^a$ s'obtient en intégrant la DEL jusqu'au niveau de Fermi E_F tel que :

$$N_{i\lambda}^a = \int_{-\infty}^{E_F} n_{i\lambda}^a(E) dE \quad (1.37)$$

Le remplissage total de la bande (nombre de valence des électrons) au niveau du site i , occupé par un atome de type a est calculé en effectuant une sommation sur toutes les orbitales tel que : $N_i^a = \sum_{\lambda} N_{i\lambda}^a$.

Au cours d'un cycle de traitement autocohérent de charge, $\delta\varepsilon_{i\lambda}^a$ varie jusqu'à ce que la charge par atome (A ou B) et par orbitale sur chaque site atteigne la valeur du volume en fixant la valeur du niveau de Fermi à celle de la matrice (seulement dans le cas des systèmes dilués pour les systèmes volumiques) ou en variant cette dernière à chaque pas de calcul pour conserver la charge totale (cas des alliages volumiques ou nanoalliages).

Concernant la notion de stabilité relative des différentes configurations atomiques il faut analyser l'effet de bande sur l'énergie du système étudié. Ce processus peut se faire en intégrant la DEL sans oublier de soustraire le double comptage des électrons dû au décalage de bande issu du traitement autocohérent de charge :

$$E_{i\lambda}^a = \int_{-\infty}^{E_F} E \cdot n_{i\lambda}^a(E, \delta\varepsilon_{i\lambda}^a) dE - N_{i\lambda}^a \delta\varepsilon_{i\lambda}^a \quad (1.38)$$

où $N_{i\lambda}^a$ représente le nombre d'électrons par orbitale dans un système volumique a . Cette grandeur reste inchangée pour différents sites (surface, alliage, agrégat) d'après la règle de neutralité locale. La somme des énergies de bandes effectuée sur les différentes orbitales donne la valeur de l'énergie de bande sur un site i , une autre sommation sur les différents sites i donnera la contribution des atomes de type a à l'énergie de bande totale.

Il nous reste maintenant à définir l'intégrale de saut $(\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab}$ entre deux orbitales atomiques de sites proches voisins. Si $a = b$ les valeurs seront tirées directement de l'ouvrage

de D.A. Papaconstantopoulos [16], valeurs associées aux solides élémentaires. Dans le cas des métaux qui peuvent présenter des propriétés magnétiques il faut utiliser les données correspondant au système fcc paramagnétique (les calculs étant toujours réalisés dans la phase non magnétique). Si $a \neq b$ on effectue une moyenne arithmétique entre $\beta^{\lambda,a}$ et $\beta^{\lambda,b}$ [14, 32].

1 . 5 Effet des paramètres de calcul

Dans un souci d'optimiser les temps de calcul, nous avons jugé utile d'affiner les paramètres de notre programme de calcul afin que le temps de calcul ne soit pas trop lourd au niveau de la boucle d'autocohérence. Pour cela avons étudié l'influence du nombre de coefficients (et par conséquent le nombre de moments) de récursion utilisé sur la forme de la DEL. Ensuite nous avons fait quelques considérations sur la définition du niveau de fermi dans l'alliage et son lien avec la convergence de l'autocohérence.

1 . 5 . 1 Nombre de coefficients de récursion

Les coefficients de récursion (a_n et b_n) sont calculés en se plaçant au centre d'un amas constitué par les atomes proches voisins. Comme on étudie une structure cubique à faces centrées (cfc) et qu'on limite la portée des intégrales de saut aux premiers voisins, l'amas formé par les atomes premiers voisins forme un cuboctaèdre. En effet, on limite les intégrales de saut aux premiers voisins car des études sur le sujet ont montré des résultats peu différents selon qu'on considère les seconds voisins ou que l'on reste aux premiers voisins [4]. Dans cette section nous présentons les résultats de calcul montrant l'influence du nombre de coefficients de récursion sur la forme de la DEL. Les calculs se font en bande *spd* mais les DEL analysées sont uniquement les bandes partielles *d* extraites des bandes *spd* finales. Nous prendrons deux valeurs du nombre de coefficients soit 10 coefficients (i.e 20 moments de récursion) soit 20 coefficients (i.e 40 moments de récursion). Ainsi en faisant varier le nombre de coefficients de récursion on peut constater que la forme de la DEL varie selon le cas (voir figure 1.6). Plus le nombre de coefficients est grand plus la DEL détaillée. En effet, plus on augmente le nombre de moments en agissant sur le nombre de coefficient de récursion, plus on est capable d'accéder aux détails de la DEL. Dans tous les calculs qui vont suivre nous resterons tout de même à 10 coefficients de récursion pour des questions d'optimisation de temps de calcul. De

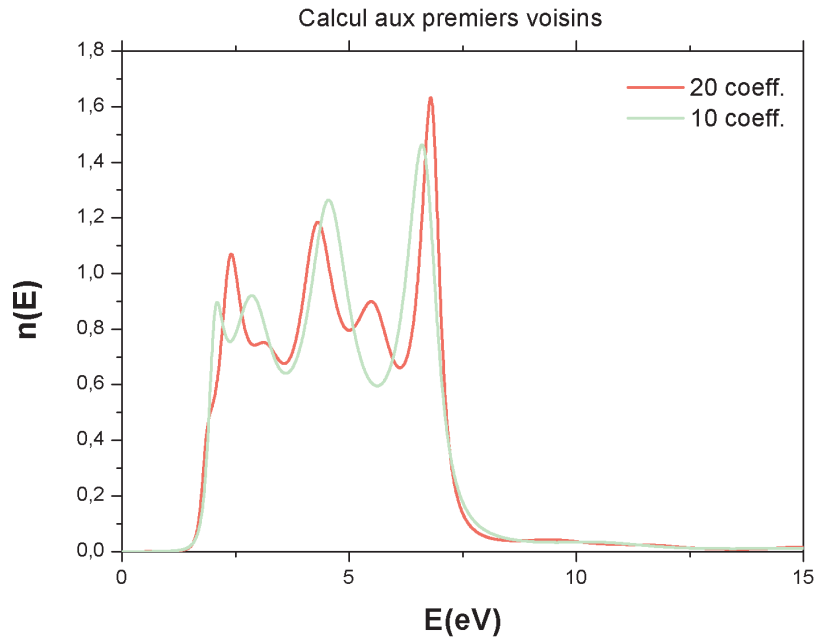


FIGURE 1.6 – DEL volumiques en bande partielle d du Pd calculées avec 10 et 20 coefficients de récursion et aux premiers voisins.

plus les caractéristiques importantes des DEL, centre de gravité de bande et largeur de bande, ne changent pas quand on passe de 10 à 20 coefficients.

1 . 5 . 2 Considérations sur l'énergie de Fermi et critère de convergence

Cette section concerne plus précisément la boucle autocohérente de charge dans le cas spécifique des alliages bimétalliques ou plus généralement les systèmes inhomogènes différents du volume pur sachant que dans les systèmes volumiques purs ou alliages dilués et couches minces, l'énergie de Fermi est toujours fixé par les données du volume (ou de la matrice/substrat pour les systèmes dilués et couches minces). Pour les systèmes d'alliage, l'énergie de Fermi ne peut être obtenue que par calcul. Ce calcul est directement lié à la procédure d'autocohérence où chaque orbitale de chaque site inéquivalent doit retrouver le même remplissage électronique qu'en volume pur (neutralité locale). L'énergie de Fermi du système global doit être recalculée à chaque itération et sera dénommée *énergie/niveau de Fermi flottant*, $E_{Ft}^{flottant}$. Il s'agit de l'énergie déterminée de façon à ce que la charge totale soit conservée dans l'ensemble du système étudié.

Dans la procédure d'autocohérence proprement dite, pour chaque orbitale de chaque site inéquivalent, on détermine le niveau de Fermi hypothétique correspondant au remplissage

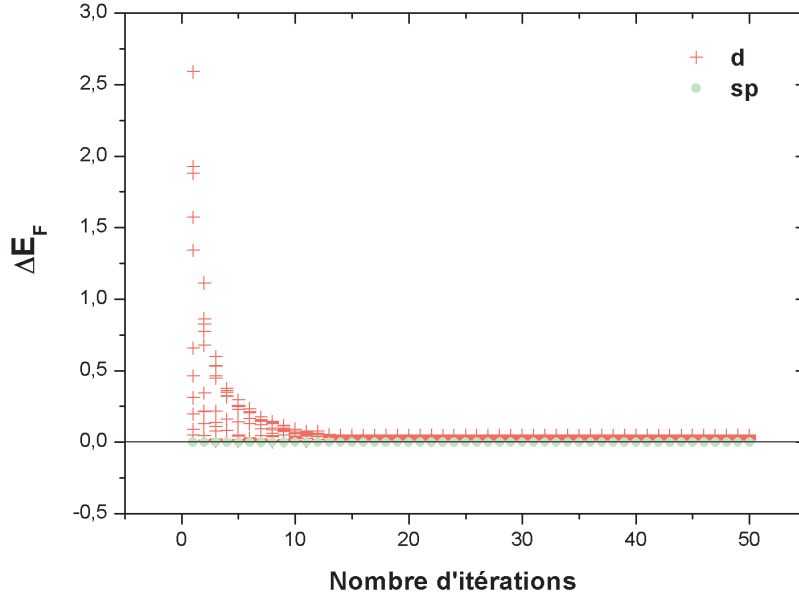


FIGURE 1.7 – Convergence de la valeur de décalage de bande pour un test d’erreur autorisée de $10^{-2}eV$.

cible, soit le même remplissage qu’en volume pur dans le cas de la neutralité locale. En choisissant de rassembler les orbitales s et p, on obtient pour chaque site inéquivalent i un E_{Fi}^{sp} et un E_{Fi}^d que l’on compare au $E_{Ft}^{flottant}$. Si les valeurs sont différentes on doit proposer un décalage des orbitales qui rapprochera E_{Fi}^{sp} et un E_{Fi}^d de $E_{Ft}^{flottant}$. La procédure est répétée jusqu’à ce que pour chaque orbitale de chaque site inéquivalent la différence entre $E_{Fd,sp}$ et $E_{Ft}^{flottant}$ soit inférieure à une valeur erreur autorisée de l’ordre de $10^{-2}eV$. Ce choix de valeur assure une convergence rapide et suffisante notamment pour les systèmes bimétalliques comme les nanoparticules d’alliage impliquant la présence de nombreux sites inéquivalents (structuraux ou chimiques). On voit sur la figure 1.7 que l’autocohérence est déjà atteinte après 15 itérations, ici dans la limite d’une erreur choisie de $10^{-2}eV$.

Dans une nanoparticule pure ou d’alliage bimétallique de type coeur-coquille, imposer une énergie de Fermi fixée par le volume pur (ou E_F fixe) ou utiliser l’énergie de Fermi flottante, n’influence pas le résultat de calcul, dans la mesure où la nanoparticule est de taille suffisamment grande (> 147 atomes dans nos calculs). Dans tous les calculs que nous entreprendrons, nous adopterons l’une ou l’autre des deux méthodes pour l’énergie de Fermi selon le système à étudier. Par exemple, dans le cas des études de systèmes dilués (avec impureté atomique) ou de monocouche où la quantité de l’élément autre que celui du volume

est faible, nous imposerons l'énergie de Fermi du système égale à celle de l'élément du volume pur de la matrice/substrat tandis qu'en alliage et nanoalliage concentrés, on utilisera systématiquement le concept d'énergie de Fermi flottante.

2. Cartographies de tendance chimique et leur utilisation

2.1 Etablissement des cartographies de tendance chimique

Effectuer des études sur les comportements physico-chimiques des matériaux nécessite de comprendre le lien entre structure électronique et structure chimique. Pour cela plusieurs outils ont été proposés tels que les calculs *ab initio* basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), l'approximation des liaisons fortes (TB) et les modèles utilisant les potentiels semi-empiriques. Cependant, la méthode des liaisons fortes nous est apparue la méthode la plus adaptée pour étudier la relation entre structure électronique et structure chimique dans une approche systématique permettant de comprendre les évolutions de comportement en fonction des caractéristiques physiques comme le remplissage électronique et les centres et largeurs de bandes.

Pour des alliages massifs de type A_cB_{1-c} l'étude de la tendance chimique (ordre-démixtion) s'appuie sur le modèle de l'hamiltonien des liaisons fortes (formule 1.9) pour représenter le système. Dans la base des orbitales atomiques d , l'hamiltonien TB met en évidence deux valeurs : ε_d^a et β_d^a où a désigne le métal étudié (A ou B). A partir de ces valeurs il est possible de calculer deux paramètres : le paramètre de désordre diagonal δ_d (représente la variation du centre de gravité de la bande d : $\varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$) et le paramètre de désordre non diagonal δ_{nd} (représente la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d : $W_d^A - W_d^B$), qui sont les paramètres susceptibles de gérer la redistribution des états électroniques du système tout en tenant compte des caractéristiques des métaux à l'état pur et permettant de déduire les propriétés des alliages telles que leur tendance à démixer ou à s'ordonner. Avant la publication de l'article de J.H Los et al., la seule étude en liaisons forte sur le lien entre structure électronique et tendance chimique sur les métaux de transition consistait à négliger les effets du paramètre de désordre non diagonal ($\delta_{nd} = 0eV$) ou du moins à considérer que $\delta_{nd} \ll 1eV$. En partant de cette hypothèse il faut calculer la structure électronique des

alliages bimétalliques désordonnés soumis au potentiel cohérent (CPA : Coherent Potential Approximation) [22] et en déduire les interactions de paires effectives (EPI : Effective Pair Interactions) V_{ij} en utilisant la méthode GPM (Generalized Perturbation Method)[23]. Le potentiel $V_{ij} = \frac{1}{2}(V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB})$ peut se réduire en général à un potentiel unique $V_{ij} = V$ aux premiers voisins car l'interaction entre les atomes s'affaiblit lorsque la distance interatomique augmente. En analysant le signe de V , on peut déterminer la tendance chimique du système à basse température (à l'équilibre). En effet,

- $V > 0$ définit une tendance à l'ordre
- $V < 0$ définit une tendance à la séparation de phase (démixtion).

En considérant la variation de V en fonction du remplissage moyen N_e de la bande d , on arrive à la conclusion que pour $0,3 < N_e < 0,7$ l'allure de V laisse prévoir un comportement de tendance l'ordre ; en dehors de cet intervalle, le système aura une tendance à la démixtion. Étant donné que la méthode GPM considère que l'effet d'alliage est engendré par la différence de position des bandes d , elle ne permet pas de traiter les alliages de métaux de transition dont le comportement est aussi régi par les effets de largeur de bande d (cas des alliages de métaux présentant un faible effet du paramètre de désordre diagonal comme le CoPt, NiPt, CuAu) plutôt que par le centre de gravité de la bande d seul. Pour pallier cela le changement proposé a été de calculer les potentiels EPI avec la même procédure mais en utilisant la méthode DFT ab initio [43, 44]. En utilisant les calculs tels que KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) [42] et LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital) [43] il est possible de prédire le comportement de tendance chimique des alliages tels que CuAu et CoPt. Toutefois cela ne conduit pas à la généralisation de la démarche car certains alliages y sont indescriptibles et la force régissant le phénomène de tendance chimique n'a pas été définie. De plus, cette démarche n'est pas adaptée pour des simulations de phénomènes complexes tenant compte des phénomènes de relaxation, des échanges chimiques bien que dans certains cas elle arrive à fournir des résultats pertinents sous certaines limites. (ex : ségrégation de surface dans les systèmes dilués).

Ainsi l'idée de l'élaboration d'une cartographie de tendance chimique comme outil de pré-

diction vient de l'idée d'améliorer le principe d'évaluation de la tendance chimique adoptée dans la méthode GPM. Le nouveau concept consiste à déterminer les facteurs susceptibles de participer au processus de réarrangement chimique dans un système d'alliage bimétallique pour revisiter la méthode GPM et généraliser les résultats obtenus.

En calculant la densité d'états locale (DEL) en bande d basée sur le principe du quatrième moment (FMA : Fourth Moment Approximation) des liaisons fortes, on peut obtenir des interactions EPI qui serviront au classement des alliages bimétalliques de métaux de transition suivant leur tendance à l'ordre ou à la séparation de phase (ou démixtion). En analysant l'évolution de la DEL et de l'interaction V en fonction de N_e , de δ_d et δ_{nd} pour un système dont la largeur à mi-hauteur moyenne de la bande d, $W_{avg} = \frac{W_d^A + W_d^B}{2}$, est incluse dans l'intervalle $[W_{avg,min}, W_{avg,max}]$ (figure 1.8), pour une énergie de formation de la phase $L1_0$ ($E_{L1_0} = -4V$) et de la phase $L1_2$ ($E_{L1_2} = -3V$) et pour une énergie de solution donnée en phase diluée ($E_{sol} = -12V$), trois (3) cas se présentent (figure 1.9) :

- lorsque $\delta_{nd} = 0$ (i.e on néglige l'effet du paramètre de désordre non-diagonal) on retrouve les mêmes résultats obtenus en GPM sur la tendance à l'ordre observée pour un remplissage moyen de la bande d, $0,3 < N_e < 0,7$, c'est à dire $V > 0$. Arrêter le calcul à 2 coefficients de récursion (soit au quatrième moment) est suffisant et n'influe pas le résultat, on retrouve les mêmes résultats que ceux dont l'interaction V a été calculée avec une plus large gamme de moments d'où la validation de la FMA [24].
- pour $\delta_d = 0$ (i.e on néglige l'effet du paramètre de désordre diagonal) : quelle que soit la valeur du remplissage moyen N_e , $V < 0$, le système se trouve dans une zone de tendance à la démixtion. Cela montre que δ_{nd} est la grandeur caractéristique qui favorise la tendance chimique vers une séparation de phase.
- Pour différentes valeurs de δ_d et δ_{nd} , on a un comportement dissymétrique du potentiel V qui s'inverse en fonction du changement de signe de $\delta_{nd} = f(N_e)$. Pour $\delta_{nd} < 0$, on a un comportement de tendance à l'ordre lorsque $N_e < 7$ comportement de tendance à la démixtion en dehors. Ce comportement est inversé lorsque $\delta_{nd} > 0$. Le domaine d'existence des phases ordonnées et désordonnées est décalé d'une zone à l'autre.

A partir des interactions effectives V , il est possible d'établir des cartographies de ten-

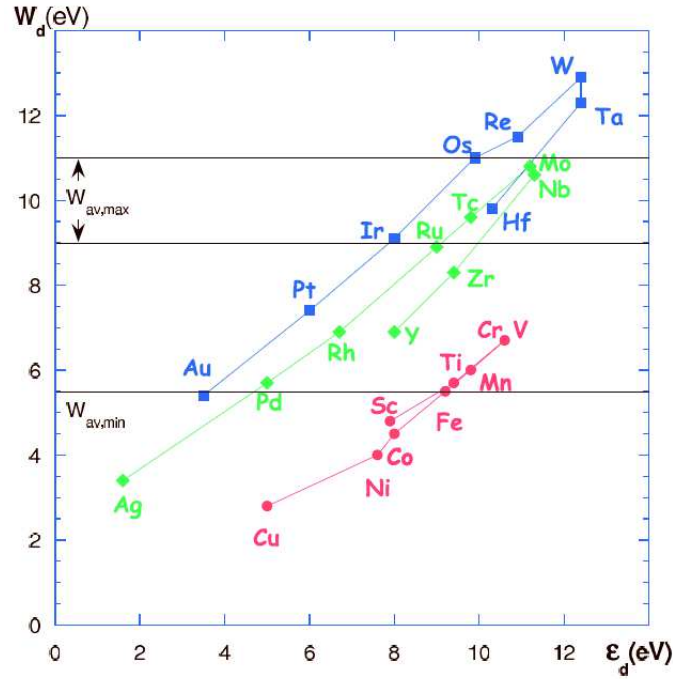


FIGURE 1.8 – Variation des ε_d^a et des W_d^a des métaux de transition calculés à partir des données dans l'ouvrage de D.A. Papacontatopoulos pour évaluer les valeurs des paramètres δ_d et δ_{nd} . Source : référence [6].

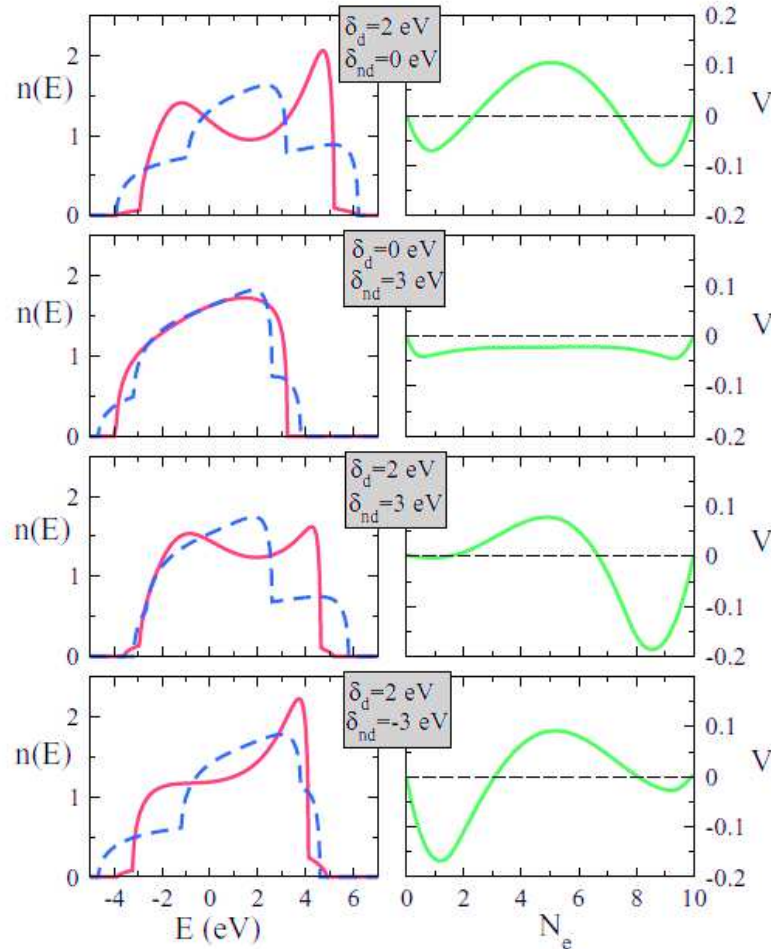


FIGURE 1.9 – Effets des paramètres de désordre diagonal δ_d et désordre non diagonal δ_{nd} sur la DEL totale en bande d (gauche) dans un alliage de type $L1_0$ (ligne en rouge) et dans une phase démixée (ligne pointillée en bleu), et sur la relation entre interaction effective V et le remplissage moyen de la bande d (droite), N_e , pour une largeur à mi-hauteur moyenne de la bande d : $W_{\text{ave}} = 8 \text{ eV}$. Source : référence [6].

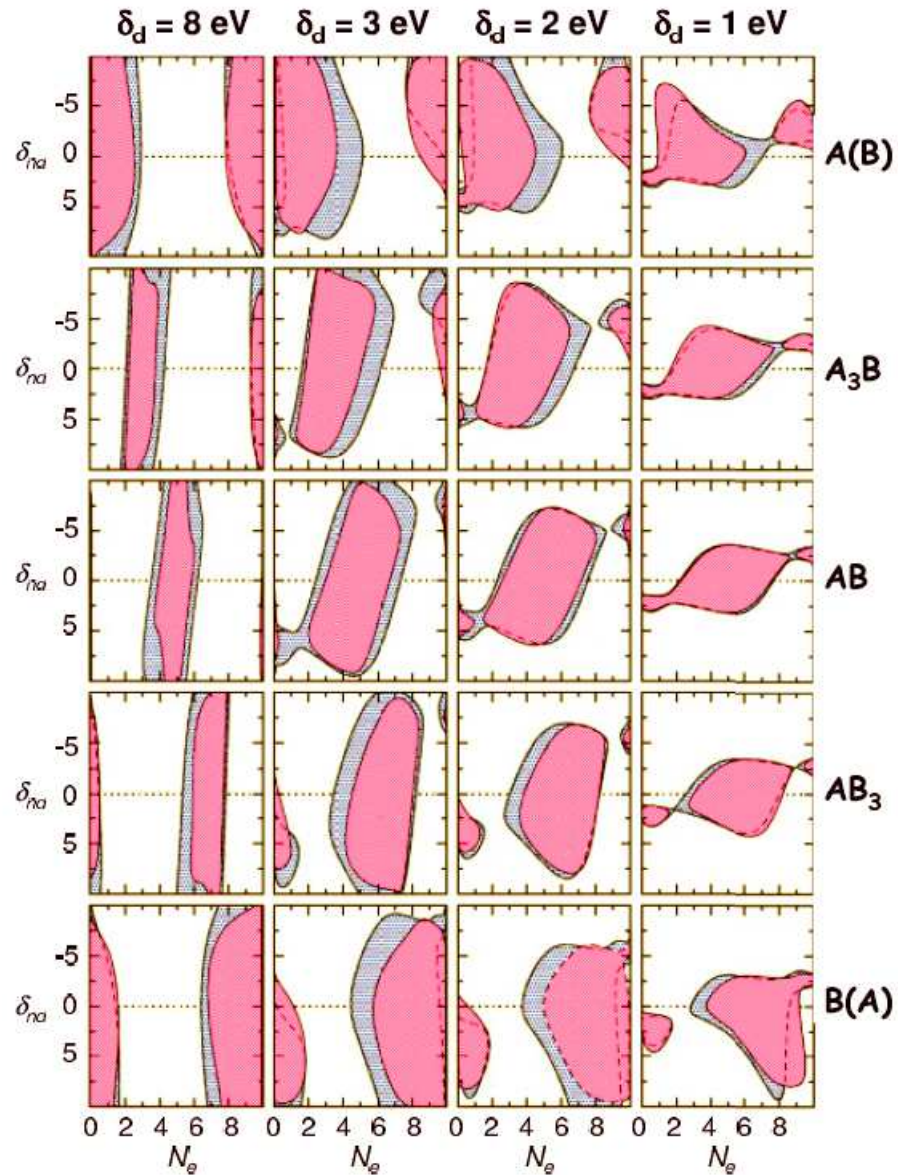


FIGURE 1.10 – Cartographie de tendance chimique des alliages bimétalliques de métaux de transition pour différentes concentrations des alliages. La zone de tendance à l'ordre est limitée par la surface en rouge et la partie grise hachurée. Plus précisément les zones rouges correspondent à $W_{avg,max} = 5.5eV$ et les zones grises à $W_{avg,max} = 11.0eV$. Les zones blanches correspondent à une tendance à la démixtion. Source : référence [6]

dance chimique des alliages de métaux de transition en fonction de leur concentration c , du remplissage moyen de la bande partielle N_e , de la variation de la bande d, δ_d et de la variation de la largeur à mi-hauteur de la bande d δ_{nd} (figure 1.10)

2 . 2 Utilisation de la cartographie pour un alliage spécifique

D'une manière générale, comme annoncé dans le paragraphe précédent, pour un alliage A_cB_{1-c} l'hamiltonien fait intervenir les niveaux atomiques effectifs $\varepsilon_{i\lambda}^a$ et les intégrales de saut $(\beta_{i,j}^{\lambda,\mu})^{ab}$. Le paramètre $\varepsilon_{i\lambda}^a$ donne lieu au paramètre de désordre diagonal dû à la différence $\delta_{d,0} = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ tandis que $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$ caractérise un effet possible de désordre non diagonal dû à la différence de largeur de bande entre A et B.

Ces paramètres fondamentaux sont calculés à partir des densités d'états locales (DEL ou LDOS : Local Density of States) obtenues par la méthode de fraction continue dont les coefficients sont directement reliés aux moments de la densité et sont calculés par une méthode de récursion [25] (voir section 1.2.2 du chapitre).

Les expressions (1.39) et (1.40) définissent les formules à calculer pour obtenir les valeurs du centre de gravité de la bande d, ε_d , et la largeur à mi-hauteur de la bande d, W_d dont la signification physique est explicitée par le schéma de la figure 1.11 .

$$\varepsilon_d = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} n_d(E) E dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} n_d(E) dE} \quad (1.39)$$

$$W_d = \sqrt{8 \ln 2 \cdot \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (E - \varepsilon_d)^2 n_d(E) dE}{\int_{-\infty}^{+\infty} n_d(E) dE}} \quad (1.40)$$

Ces paramètres ainsi déterminés, l'alliage (AB) étudié peut être placé sur la cartographie de J.H. Los et al. Toutefois il faut savoir que pour placer un système sur la cartographie, δ_d doit être calculé après autocohérence. Ce calcul autocohérent est basé sur la neutralité de charge locale par site, par orbitale et par espèce chimique. La figure 1.12 est un extrait des cartographies établies par J.H. Los et al. montrant la position des systèmes archétypes CoPt, CuAu pour les systèmes à forte tendance à l'ordre et le CuAg pour un système ayant

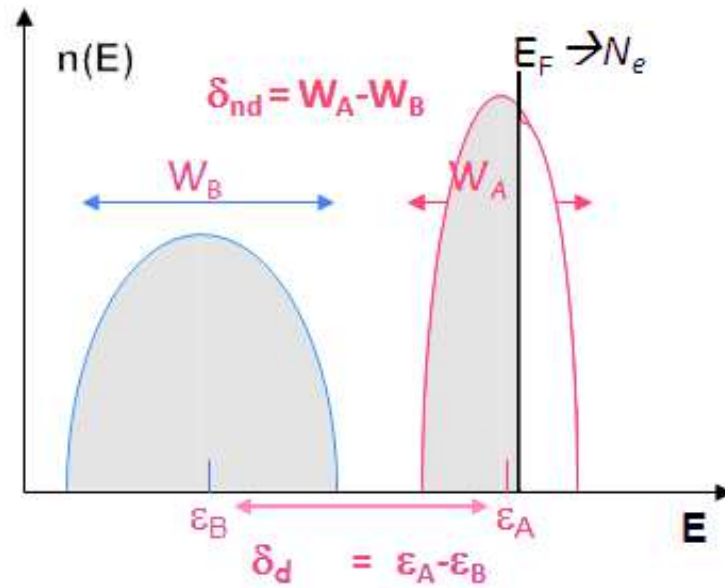


FIGURE 1.11 – Représentation des DEL de deux métaux A (rouge) et B (bleu) montrant la signification des paramètres δ_d et δ_{nd}

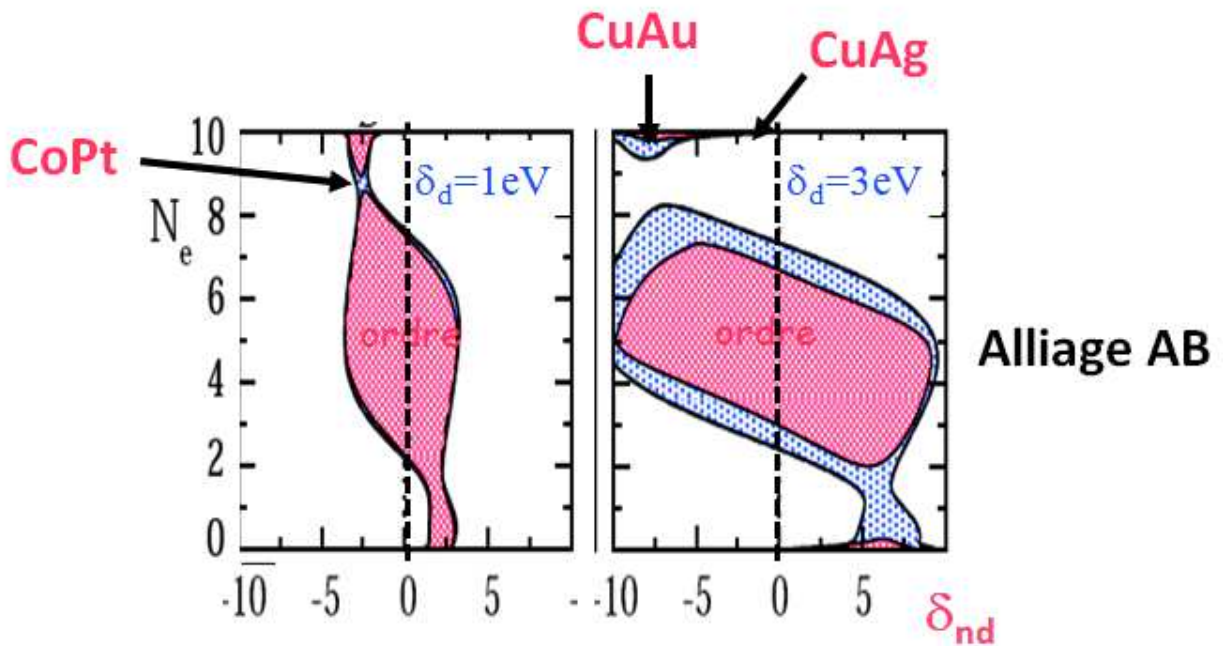


FIGURE 1.12 – Représentation d'une cartographie de tendance chimique pour un alliage de métaux à équiconcentration et positionnement des alliages particuliers CoPt, CuAu et CuAg. δ_d , pour ces alliages, est obtenu après calcul autocohérent en bande sp-d des densités d'états locales. Source référence : [6].

une forte tendance à la démixtion.

3. Autres modèles énergétiques

3.1 Approximation du second moment (SMA)

J. Friedel et F. Ducastelle ont démontré que la compréhension de la cohésion des métaux de transition ne nécessite pas une connaissance de la densité d'états détaillée[9, 26]. La méthode d'*approximation du second moment* (SMA : second Moment Approximation) consiste à remplacer la DEL obtenue à l'aide de la formule 1.14 par une densité d'état approximative ayant le même second moment. Nous appliquerons cette approximation aux orbitales atomiques d des métaux de transition présentant des structures FCC. L'objectif de cette approximation est de réduire l'expression de l'énergie de bande de la relation 1.38 en une forme analytique que l'on peut intégrer facilement dans des programmes de simulations numériques tels que la dynamique moléculaire ou le Monte Carlo.

L'énergie d'un atome au site i résulte de la somme de deux termes : un terme de bande, attractif, et un terme d'interaction de paires, répulsif. Le premier, à savoir le terme de bande attractif peut être déterminé en utilisant l'approximation SMA, telle que la densité d'états en bande d soit uniquement représentée par sa largeur. En conséquence, la forme de la DEL peut être remplacée par une densité d'états à la forme rectangulaire de même largeur de bande W que la densité réelle. On choisira le centre de gravité de la bande partielle d (ε_d) comme origine de l'axe des énergies. La hauteur de la courbe de densité rectangulaire sera égale à $\frac{10}{W}$ pour avoir des valeurs de densités normées assimilables au nombre d'états disponibles en bande d. En calculant l'expression de l'énergie de bande au site i en utilisant la formule :

$$E_i^b = \int_{-\infty}^{E_F} E.n_i(E)dE \quad (1.41)$$

on aura

$$E_i^b = -N_d \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \frac{W_i}{2} = \frac{-N_d}{2} \left(1 - \frac{N_d}{10}\right) \sqrt{12 \sum_{j \neq i, \lambda \neq \mu} \beta_{ij}^{\lambda\mu^2}} \quad (1.42)$$

tel que

$$W_i^2 = 12 \sum_{j\mu} \beta_{ij}^{\lambda\mu^2} \quad (1.43)$$

terme induit par le second moment de la densité de forme rectangulaire. Ce qui nous permet de déduire que $n_i(E) = 10\sqrt{12 \sum_{j\mu} \beta_{ij}^{\lambda\mu^2}}^{-1}$. Sachant que le nombre d'électrons par atome dans le métal est donné par :

$$N_d = \int_{-\infty}^{E_F} n_i(E) dE \quad (1.44)$$

le niveau de Fermi s'écrit alors :

$$E_F = \left(\frac{N_d}{10} - \frac{1}{2} \right) \quad (1.45)$$

D'où l'expression de l'énergie de bande donnée par la relation 1.42.

Les interactions atomiques décroissant rapidement avec la distance, les intégrales de sauts peuvent être définie par une fonction exponentielle décroissante telle que :

$$\beta_{ij}^{\lambda\mu} = \beta_0^{\lambda\mu} e^{-q \frac{r_{ij}}{r_0} - 1} \quad (1.46)$$

avec r_{ij} qui représente la distance entre les sites atomiques i et j et r_0 , la distance d'équilibre entre premiers voisins. $\beta_0^{\lambda\mu}$ est la valeur de $\beta_{ij}^{\lambda\mu}$ pour $r_{ij} = r_0$. En posant de plus $\xi = \beta_0^{\lambda\mu} \sqrt{3} N_d (10 - N_d)$, l'intégrale de saut effective entre deux atomes, l'énergie de bande peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$E_i^b = - \sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q \frac{r_{ij}}{r_0} - 1}} \quad (1.47)$$

Comme $\xi = f(N_d)$, la valeur de ξ est nulle quand la bande d est pleine (soit $N_d = 10$) car $\xi = E_i^b = 0$ (cas des métaux nobles) [2, 4]. Pour justifier l'utilisation de la relation 1.47, il a été démontré par B. Legrand et M. Guillopé que la cohésion des métaux n'est pas due à l'élargissement de bande mais au déplacement de celle-ci affecté par la variation de l'environnement local. Cependant le terme attractif de bande ne suffit pas pour décrire la liaison interatomique dans un alliage bimétallique. D'où l'introduction du terme répulsif d'interaction de paire de type Born-Mayer [11, 26] qui s'écrit comme suit :

α	β	$A_{\alpha\beta}$ eV	$p_{\alpha\beta}$	$\xi_{\alpha\beta}$ eV	$q_{\alpha\beta}$	E_{coh} (eV/at.)	r_0 (nm)	E_{sol} α dans β (eV/at.)	E_{sol} β dans α (eV/at.)
Pd	Pd	0.115	12.070	1.494	3.120	-3.89	0.275		
Ir	Ir	0.139	15.000	2.431	2.864	-6.94	0.272		
Pd	Ir	0.127	13.535	1.904	2.992		0.273	0.250	0.250

TABLE 1.1 – Paramétrage du potentiel SMA pour le couple (Ir,Pd) et valeurs des données utilisées pour l’ajustement : énergie de cohésion E_{coh} , paramètre d’équilibre r_0 , et énergie de solution des atomes en impureté atomique E_{sol} . Les valeurs des paramètres A , ξ , E_{coh} et E_{sol} sont exprimées en eV/atome (noté eV/at.) dans le tableau.

$$E_i^r = \sum_j A e^{-p \frac{r_{ij}}{r_0} - 1} \quad (1.48)$$

L’énergie par atome résulte de la somme des deux termes qui s’écrit :

$$E_i = E_i^b + E_i^r = -\sqrt{\xi^2 \sum_j e^{-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)} + \sum_j A e^{-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)}} \quad (1.49)$$

L’énergie totale du système est obtenue en effectuant la sommation sur tous les sites selon la formule :

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.50)$$

En pratique, les interactions sont étendues aux seconds proches voisins dans le système étudié. Les quatre paramètres A, ξ, p, q associés au potentiel SMA sont ajustés sur des données expérimentales de manière à ce qu’ils reproduisent les propriétés physiques du métal étudié. Pour le métal pur, on utilise l’énergie de cohésion, le module de compressibilité, les paramètres de maille et certaines constantes élastiques. Pour $\alpha \neq \beta$ représentant les interactions Ir-Pd, les paramètres A et ξ sont obtenus par ajustement de l’énergie de solution d’une impureté atomique d’Ir dans un système de Pd et inversement (impureté atomique de Pd dans un système d’Ir). IrPd étant un système avec une tendance à la démixtion [4, 30, 47] ces énergies sont positives. Les paramètres p et q sont obtenus en effectuant des moyennes arithmétiques des paramètres des métaux purs. Dans le cas de l’alliage bimétallique IrPd, les paramètres ξ, A, q et p sont récapitulés dans le tableau 1.1.

3 . 2 Hamiltonien d'Ising Effectif

Dans l'objectif de définir les propriétés thermodynamiques des systèmes bimétalliques (systèmes ayant des défauts : présence de surface ou d'interface), pour tenir compte des effets de température, de concentration, ..., l'hamiltonien de la relation 1.9 est simplifié en utilisant un hamiltonien effectif (TBIM : Tight-Binding Ising Model) dont l'expression de l'énergie potentielle est basée sur des interactions de paires effectives et des termes locaux prenant en compte les effets de surface. Sachant que l'énergie d'un système constitué de métaux de transition ou de leurs alliages n'équivaut pas à la somme d'interaction de paires, des calculs de structure électronique ont montré toutefois qu'il était possible d'utiliser l'hamiltonien d'Ising effectif sur des systèmes dont l'effet des électrons d est prépondérant (comme dans le cas des métaux de transition) pour traiter la partie de l'énergie qui dépend de la configuration chimique [23, 26]. Ainsi, l'interaction des atomes est décrite par le potentiel $V(r)$ appelé interaction de paires effectives. $V(r)$ définit l'ordre chimique en volume, sa portée est restreinte en général aux premiers proches voisins et ses valeurs sont associées à l'énergie de mélange du système. L'hamiltonien d'Ising effectif pour décrire les processus d'ordre-désordre dans le volume et à la surface d'un système d'alliage binaire [27] s'écrit :

$$H^{eff} = \sum_{i,a} p_i^a h_i^a + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, a, b} p_i^a p_j^b V_{ij}^{ab} \quad (1.51)$$

tel que V_{ij}^{ab} correspond à l'interaction de paires effectives entre deux atomes i et j dans le volume, h_i^a est le terme de champ local fonction de la nature géométrique du site i , variant en site de surface, p_i est le facteur d'occupation [2]. Pour un alliage binaire constitué de deux éléments A et B, $p_i^a = 1 - p_i^b = p_i$, l'énergie interne du système H^{eff} pour un modèle d'Ising en liaisons fortes se simplifie en :

$$H^{TBIM} = \sum_i p_i (\Delta h_i^{eff} + \delta h^{taille} - \sum_{i \neq j} V_{ij}) + \sum_{i \neq j} p_i p_j V_{ij} \quad (1.52)$$

où

V_{ij} : représente le potentiel d'interaction de paires effectives entre deux atomes i et j .

p_i : le facteur d'occupation égal à 1 (0) si le site i est occupé par l'atome A (B).

Δh_i^{eff} : définit la variation des énergies de surface des constituants purs. Sa valeur est différente de 0 pour les sites de surface [28]. Le constituant d'énergie de surface plus faible aura tendance à ségréger.

δh_i^{taille} : différent de 0 pour les sites de surface, il mesure la différence de taille entre les deux constituants. Il est obtenu par dynamique moléculaire en évaluant la différence d'énergie de configuration d'un système en impureté relaxé en volume puis en surface. Toutefois, dans le cas de notre étude prévue sur Ir et Pd dont les tailles atomiques sont similaire, cette quantité sera négligée soit $\delta h_i^{taille} = 0$

$$V_{ij} = \frac{1}{2}(V_{ij}^{AA} + V_{ij}^{BB} - 2V_{ij}^{AB}) \quad (1.53)$$

Pour un système fcc, l'expression du potentiel d'interaction de paires effectives est négligeable au delà des premiers voisins.

$$\begin{cases} V_{ij} = V & \text{pour } i \text{ et } j \text{ atomes premiers voisins} \\ V_{ij} = 0 & \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.54)$$

Le signe de V est le paramètre qui caractérise la tendance chimique à l'ordre illustrant la formation de paires hétéroatomiques ($V > 0$) ou à la séparation de phase correspondant à la formation de paires homoatomiques ($V < 0$). V est nécessaire pour comprendre les phénomènes d'ordre en volume et en surface et est facile à intégrer dans les simulations Monte Carlo permettant de déterminer les arrangements chimiques en fonction de la température T avec des temps de simulation raisonnables.

Pour un site de surface, le potentiel $V = V_i$ tel que i soit un sommet, une arête, une facette (100) ou une facette (111) selon le nombre de coordination du site sur lequel il se trouve. En nous appuyant sur les travaux de J.M. Roussel et al. [29, 30] nous avons pris :

$$\begin{cases} V_i = 1.5 & \text{pour les facettes (111) et (100)} \\ V_i = 2.0 & \text{pour les sites de coordinations inférieures} \end{cases} \quad (1.55)$$

Le tableau 1.2 récapitule les différents paramètres utilisés dans nos calculs pour le système IrPd.

site i	Z	Z_{tot}	Δh_i^{eff}	V_i
Volume	-	12	-	-0.0210
(111)	6	9	0.386	-0.0315
(100)	4	8	0.444	-0.0315
arête	5	7	0.685	-0.0420
sommet	4	5	0.953	-0.0420

TABLE 1.2 – Paramètres spécifiques des valeurs d' énergies (en eV/atom) utilisées pour le système IrPd, faisant référence aux différents sites i (sommet, arête, facette et volume) présents dans une nanoparticule cuboctaédrique. Z et Z_{tot} représentent respectivement le nombre d'atomes au premiers voisins au niveau de la surface et le nombre total d'atomes voisins de l'atome i.

Pour déterminer les valeurs du paramètre V_i du tableau 1.2 on doit partir des valeurs du volume. V_i est obtenue en utilisant les énergies de solution de l'impureté en volume de la référence [48] sachant que $E_{sol}^{imp} = -12V$. Si au moins un des atomes des sites i ou j de la relation 1.53 se trouve en surface, le potentiel d'interaction $V_{ij} = V$ sera multiplié par des facteurs (relation 1.55) dépendant de l'orientation de la surface [30]. Concernant le calcul de Δh_i^{eff} , sachant qu'il est non nul en site de surface, on a à effectuer la différence des énergies des surfaces des constituants purs. Les valeurs affectées aux sites les moins coordonnés seront obtenues par extrapolation des énergies de surface (111), (100) et (110) calculées en utilisant l'approximation au second moment (voir section 3 . 1) [30, 46].

4. Méthodes de simulations numériques

4 . 1 Méthode Monte Carlo

En intégrant le modèle hamiltonien d'Ising Effectif dans un programme de simulation Monte Carlo, nous pourrions déterminer les différentes configurations d'équilibre en fonction de la température et de la concentration c des atomes constituant un alliage bimétallique Ir_cPd_{1-c} . Avant de passer à cette étape d'application il est utile de définir les démarches à suivre et la paramétrisation de notre programme Monte Carlo.

4 . 1 . 1 Chaîne de Markov

En partant de la définition générale qui définit qu'à une grandeur physique correspond une observable A_i telle que i soit une configuration particulière du système, la moyenne d'ensemble $\langle A \rangle$ peut s'écrire comme suit :

$$\langle A \rangle = \frac{Tr\{A_i \exp[-\beta H_i]\}}{Tr\{\exp[-\beta H_i]\}} \quad (1.56)$$

l'équation 1.56 représente la moyenne d'ensemble en thermodynamique statistique. La fonction trace (Tr) signifie qu'on effectue une sommation sur l'ensemble des états accessibles au système, ces derniers sont représentés par la grandeur $\beta = \frac{1}{k_B T}$, H_i étant l'hamiltonien du système. Avec une écriture plus simplifiée on aura :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (1.57)$$

Cette fois-ci, A_i représente la grandeur de l'observable dans l'état i d'énergie associée E_i , i est l'indice parcourant l'ensemble des états accessibles au système et Z est la fonction de partition.

La probabilité pour que la configuration i corresponde à la configuration d'équilibre est donnée par la formule :

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (1.58)$$

Pour des configurations dont le poids est proche de l'équilibre, la moyenne de A est estimée par :

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{N} \sum_i^N A_i \quad (1.59)$$

où N est le nombre de points calculés. L'équation 1.59 montre que le calcul se réduit à un calcul de moyenne arithmétique sans faire intervenir la fonction de partition Z .

La méthode introduite par Metropolis, Rosenbluth et Teller en 1953 [45], pour calculer cette somme consiste à générer une dynamique stochastique Markovienne stationnaire, entre configurations successives, qui converge vers la distribution d'équilibre p_{eq} , c'est-à-dire que l'on ne génère que les configurations les plus stables sous certaines conditions.

Avant d'expliciter ce point, nous allons introduire quelques définitions. Considérant l'ensemble des configurations i , on introduit un temps t prenant les valeurs discrètes associées au comptage des itérations dans la simulation. Ce temps n'a pas de relation directe avec le temps réel. On appelle $p(i, t)$, la probabilité du système d'être dans la configuration i au temps t . On a une dynamique stochastique lorsque le passage d'une configuration à une autre fait l'objet d'une procédure aléatoire.

Markovien signifie que la probabilité d'aller vers une configuration j à l'instant $t + 1$, sachant que le système était dans la configuration i à l'instant t , ne dépend pas des configurations du système pour des instants antérieurs (mémoire limitée à l'instant t); cette probabilité conditionnelle est notée $w(i \rightarrow j)$.

L'équation d'évolution du système s'écrit alors :

$$p(i, t + 1) = p(i, t) + \sum_j (w(j \rightarrow i)p(j, t) - w(i \rightarrow j)p(i, t)) \quad (1.60)$$

ce qui signifie qu'à l'instant $t + 1$, la probabilité du système d'être dans l'état i est égale à celle de l'instant précédent, augmentée par la possibilité que le système qui se trouve dans n'importe quelle autre configuration puisse aller dans l'état i et diminuée par la possibilité que le système qui se trouvait dans l'état i puisse aller vers n'importe quelle autre configuration [31].

A l'instant initial $t = 0$, le système est placé dans une configuration initiale i_0 . Pour que le système converge vers l'état d'équilibre on est amené à ne considérer que l'état stationnaire du système, soit donc :

$$\sum_j (w(j \rightarrow i)p_{stat}(j) - w(i \rightarrow j)p_{stat}(i)) = 0 \quad (1.61)$$

cette équation est appelée *bilan global* du système. Pour que ce bilan global soit respecté on doit ajouter une condition appelée condition menant à l'établissement d'un *bilan détaillé* tel que :

$$w(j \rightarrow i)p_{stat}(j) - w(i \rightarrow j)p_{stat}(i) = 0 \quad (1.62)$$

Cette équation (1.62) est aussi appelée équation de micro-réversibilité. Elle stipule que

la probabilité d'aller d'un état i vers un état j est la même que celle d'aller d'un état j vers un état i . Elle peut encore s'écrire sous la forme :

$$\frac{w(i \rightarrow j)}{w(j \rightarrow i)} = \frac{p_{stat}(j)}{p_{stat}(i)} = \exp(-\beta(E_j - E_i)) \quad (1.63)$$

L'équation 1.63 indique que la probabilité de passer d'un état i à un état j ne dépend pas de la fonction de partition Z mais seulement du facteur Boltzmann attribué à chaque énergie de l'état du système correspondant.

4 . 1 . 2 Algorithme de Metropolis

Pour résoudre l'équation 1.62 en déterminant la variable $w(i \rightarrow j)$ on doit procéder en deux étapes. La première étape consiste à réaliser un essai de changement aléatoire pour passer d'un état i à un état j . Posons $\alpha_{i \rightarrow j}$ l'élément de la matrice stochastique correspondant à une tentative de passage d'un état i vers un état j . La matrice α correspondante sera appelée "*matrice de base de la chaîne de Markov*". Après cette tentative, la seconde étape repose sur l'acceptation du changement proposé. La probabilité $P_{i \rightarrow j}$ d'accepter le passage de i vers j est reliée à la matrice de transition par la formule 1.64 :

$$w(i \rightarrow j) = \alpha_{i \rightarrow j} \cdot P_{i \rightarrow j} \quad (1.64)$$

Dans la plupart des algorithmes Metropolis on choisit $\alpha_{i \rightarrow j} = \alpha_{j \rightarrow i}$. L'équation de micro-réversibilité devient :

$$\frac{P(i \rightarrow j)}{P(j \rightarrow i)} = \exp(-\beta(E_j - E_i)) \quad (1.65)$$

La question qui se pose ensuite est de définir comment les tentatives de passage de l'état i à l'état j sont acceptées ou rejetées. Après une proposition de passage de i vers j , la solution proposée par Metropolis et al. est :

$$\begin{cases} P_{i \rightarrow j} = 1 & \text{si } U_j \leq U_i \\ P_{i \rightarrow j} = \exp(-\beta(E_j - E_i)) & \text{si } U_j > U_i \end{cases} \quad (1.66)$$

Ainsi d'après l'équation 1.66, la nouvelle configuration j est toujours acceptée si son énergie est plus faible que celle de l'état original i . Si par contre, l'énergie de cette nou-

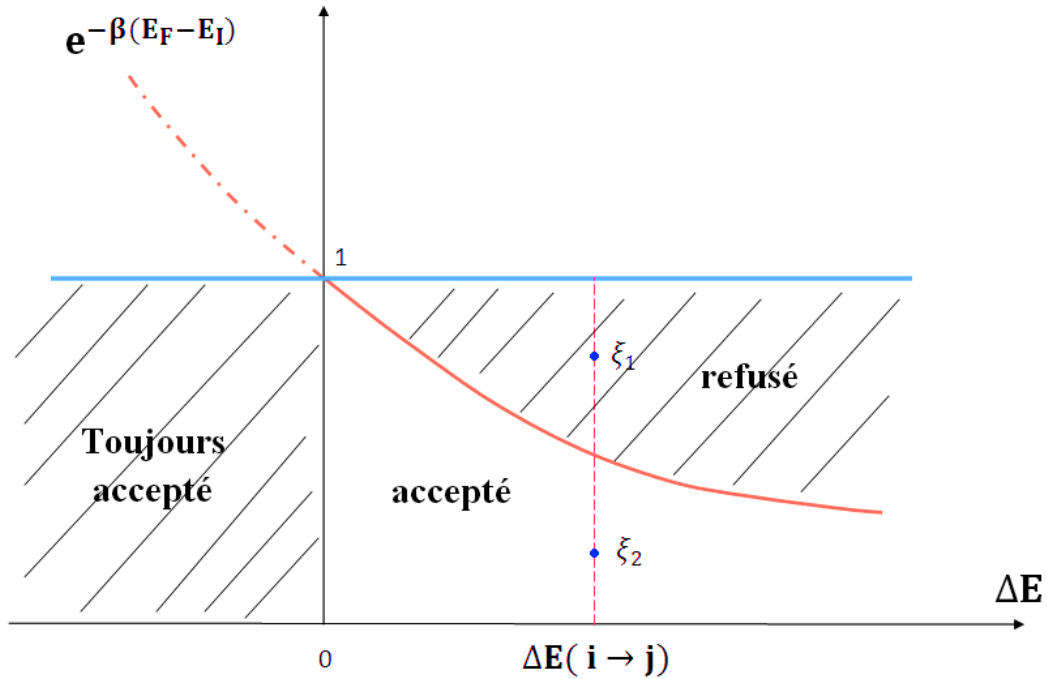


FIGURE 1.13 – Critère d’acceptation de la méthode Metropolis. ξ est un nombre choisi aléatoirement dans l’intervalle $[0, 1]$. [41]

velle configuration est plus grande, la nouvelle configuration est acceptée avec la probabilité $P_{i \rightarrow j} = \exp(-\beta(E_j - E_i))$. En comparant cette probabilité à un nombre aléatoire ξ compris entre 0 et 1, si cette probabilité est supérieure au nombre aléatoire, la nouvelle configuration est acceptée, sinon, le déplacement est refusé et le système restera à son état initial. En résumé, on accepte toute configuration j dont la probabilité est définie par $P_{i \rightarrow j} = \min(1, \exp(-\beta(E_j - E_i)))$. La figure 1.13 récapitule ce critère d’acceptation.

Toutefois, le calcul de la moyenne d’une variable thermodynamique ne commence qu’après que le système ait atteint l’équilibre, c’est-à-dire quand $p \approx p_{eq}$. Ainsi dans une simulation Monte Carlo, on a généralement deux périodes : la première période porte sur la dynamique afin d’amener le système près de l’équilibre en partant d’une configuration initiale. La seconde période, porte sur le calcul des moyennes tandis que le système évolue au voisinage de l’équilibre. La durée de la première période n’est pas facilement prévisible aussi nous devons introduire des critères spécifiques pour la limiter. Dans le présent travail notre critère consiste à suivre l’évolution de l’énergie instantanée du système et à considérer que l’équilibre est atteint lorsque l’énergie se stabilise autour d’une valeur quasi-stationnaire.

4 . 1 . 3 Ensemble canonique et configurations chimiques :

On définit un ensemble statistique comme étant l'ensemble des configurations accessibles au système. L'idéal étant que ces ensembles statistiques puissent représenter des conditions expérimentales spécifiques en particulier les conditions de température. Nous nous placerons dans ce travail de thèse dans un ensemble statistique dénommé *ensemble canonique* dans lequel la concentration nominale du système est connue à l'avance et servira de donnée d'entrée pour la simulation numérique. En effet, par définition, l'ensemble canonique conserve le nombre de particules N , le volume V et la température T . La fonction de partition de cet ensemble s'écrit :

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (1.67)$$

soit donc une probabilité d'accéder à la configuration j qui est proportionnelle à $e^{-\beta E_j}$. La sommation signifie qu'on parcourt l'ensemble des configurations j du système. En partant de la définition de l'ensemble canonique, pour étudier un alliage $A_c B_{1-c}$ on doit fixer la valeur de la composition chimique respective N_A et N_B des espèces constituant l'alliage bimétallique, seule la répartition des atomes est optimisée. L'espace des états est parcouru en choisissant comme évènement élémentaire l'échange de nature chimique en effectuant une permutation des espèces de deux atomes de nature différente sélectionnés au hasard par tirage aléatoire. Ensuite, on calcule la variation de l'énergie ΔE_{ij} du système qui définit la variation due à l'échange. En pratique, pour chaque pas Monte Carlo appelé encore macropas, on procède à n_{ech} essais d'échange pour chacun des N_{at} constituant le système étudié, soit $n_{ech} \times N_{at}$ échanges par macropas et $n_{pas} \times n_{ech} \times N_{at}$ essais d'échanges au total. Dans nos études, nous avons pris $n_{ech} = 1$ et $n_{pas} = 500000$ à 1000000 . L'algorithme de Metropolis entre en jeu au niveau de l'attribution de la probabilité d'acceptation de la configuration proposée après échange des espèces chimiques en appliquant la règle décrite dans la relation 1.66. Pour travailler sur la variation des arrangements chimiques en fonction de la concentration et de la température (étude des isothermes de ségrégation) on effectue des calculs de moyenne en utilisant la formule 1.59. Au tout début du calcul on effectue une équilibration pendant un nombre de pas équivalent à 10% de la valeur de n_{pas} qu'on notera n_r avant de démarrer les sommations utilisées pour les calculs de moyennes de concentrations ou d'occupation sur les

différents sites (surface et volume) du système étudié. A partir de simulations effectuées à différentes températures, nous pourrions établir des diagrammes isothermes, en particulier de ségrégation de surface. La valeur de N dans l'équation 1.59 est égale à $n_{pas} - n_r$ [31].

4 . 1 . 4 Monte Carlo avec déplacements

Pour coupler la détermination des positions atomiques avec l'optimisation de la répartition chimique des alliages de type A_cB_{1-c} nous allons utiliser la méthode Monte Carlo avec prise en compte des déplacements atomiques locaux. Cela consiste à compléter l'algorithme précédent en ajoutant la possibilité de déplacements locaux atomiques.

Dans le cas de la prise en compte des déplacements atomiques, il y a un changement par rapport au travail en réseau rigide qui est la variation du volume qui n'est donc plus constant. Nous travaillons alors dans l'ensemble (N,P,T) plutôt que (N,V,T). L'insertion de la notion de déplacement intervient juste après le procédure d'échange d'espèces chimiques dans le programme de base de Monte Carlo.

A chaque macropas Monte Carlo, on a une première boucle qui comprend la procédure d'échange d'espèce pour chaque atome constituant le système (soit $n_{ech} \times N_{at}$ échanges par macropas). Une seconde boucle est ajoutée pour les déplacements atomiques, ceux-ci sont générés par un tirage aléatoire des nouvelles coordonnées pour un atome sélectionné (en principe aléatoirement) respectant un déplacement maximal de l'ordre de 0.1 \AA , choisi de manière à ce qu'environ 50% des déplacements soient acceptés en fin de simulation. Chaque déplacement aléatoire une fois obtenu, on calcule l'énergie associée à cette configuration et on ré-effectue les comparaisons issues de la relation 1.66 pour décider de l'acceptation ou non de la configuration. A chaque macropas Monte Carlo, on effectue $n_{dep} \times N_{at}$ propositions de déplacements, soit en fin de simulation $n_{pas} \times n_{dep} \times N_{at}$ propositions de déplacements.

Au cours de nos simulations nous avons choisi de faire une série d'échanges suivie de une à trois séries de déplacements (soit $n_e = 1$ et $n_d = 1 \text{ à } 3$) pour chaque pas Monte Carlo ce qui est déjà un paramétrage coûteux en temps de calcul dans notre cas (ressources informatiques limitées). Nous avons choisi le potentiel au second moment (SMA) pour modéliser l'interaction au sein de notre système, ces interactions étant étendues aux seconds voisins. A titre de rappel, les paramètres pour IrPd sont récapitulés dans le tableau 1.1.

4 . 2 Méthode TBQMD (Tight Binding Quenched Molecular Dynamics) ou dynamique moléculaire trempée

4 . 2 . 1 Principe

Cette méthode permet la relaxation précise des distances et se base sur la méthode de dynamique moléculaire (DM). La DM une procédure de calcul nous permettant de calculer la position des atomes du système en fonction du temps (trajectoires). Cette méthode consiste à intégrer l'équation du mouvement de N particules en interaction. Pour chaque particule (ou atome dans notre cas) i on a :

$$F_i(t) = m_i \frac{dv_i(t)}{dt} \quad (1.68)$$

tel que

$v_i(t)$: représente la vitesse de l'atome i à l'instant t

m_i : est la masse de l'atome i

$F_i(t)$: est la force qui s'exerce sur l'atome i à l'instant t .

La méthode de dynamique moléculaire trempée (QMD : Quenched Molecular Dynamic) est une procédure de relaxation utilisée pour déterminer la structure à l'équilibre d'un système en le portant à une température $T=0K$. Du point de vue du calcul numérique, la procédure de trempage rapide consiste à annuler v_i lorsque le produit $F_i(t).v_i(t)$ est négatif ce qui correspond pratiquement à une minimisation de l'énergie interne à 0K [35, 36, 37]. La force s'exerçant sur un atome du site i s'écrit :

$$F_i(t) = -\frac{dE_{tot}}{dr_i} \quad (1.69)$$

Nous avons utilisé pour définir l'énergie E , l'approximation du second moment (SMA) qui permet d'obtenir une expression analytique des interactions atomiques en fonction des distances (voir section 3.1 de ce chapitre).

D'après l'équation 1.49, l'expression de la force agissant sur un atome i devient :

$$\vec{F}_{ij} = \sum_{j, r_{ij} \ll r_c} F_{ij} \frac{\vec{r}_{ij}}{\|\vec{r}_{ij}\|} \quad (1.70)$$

avec

$$F_{ij} = -2A_{ij} \frac{p_{ij}}{r_{ij}^0} \exp\left(-p_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1\right)\right) - \left(\frac{1}{E_i^b} + \frac{1}{E_j^b}\right) \frac{q_{ij}}{r_{ij}^0} \exp\left(-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} - 1\right)\right) \beta_{ij}^2 \quad (1.71)$$

Le paramétrage des interactions est également décrit section 3.1 de ce chapitre.

Nous avons utilisé cette méthode de manière complémentaire à la méthode de Monte Carlo pour apporter des précisions sur les états d'énergie favorables de nos systèmes dans le cadre de la prise en compte des relaxations atomiques. Nous avons également utilisés les résultats de dynamique moléculaire trempée pour déterminer les distributions des pressions hydrostatiques locales sur les sites des systèmes étudiés (cas des nanoparticules d'alliage) afin de déterminer l'état de contrainte locale et de comprendre son effet sur les arrangements chimiques. La pression locale se calcule en utilisant la formule 1.72 et correspond à la variation de l'énergie en fonction de la déformation locale subie par les distances interatomiques r_{ij} . Dans tous nos calculs la pression est exprimée en (kbar/atome).

$$p_i = -\frac{1}{3} \sum_j \frac{dE_{ij}}{dr_{ij}} r_{ij} \quad (1.72)$$

Bibliographie

- [1] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Sob, P. Weinberger. *Electronic structure of disordered alloys, surfaces and interfaces*. Kluwer academic publishers. Boston/London/Dordrecht.
- [2] A. Jaafar (Thèse de doctorat 2010) *Étude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : application au système CoAu*. Université de Strasbourg. IPCMS.
- [3] A. Dufresne. *Modélisation atomistique de la précipitation des hydrures de zirconium : méthodologie de développement d'un potentiel en liaisons fortes*. Université Aix-Marseille.
- [4] C. Mottet (Thèse de doctorat 1997). *Étude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques*. Université de la Méditerranée Aix-Marseille II. Faculté des Sciences de Luminy.
- [5] M. Gerl, J.P. Issi. *Physique des matériaux*.
- [6] J. H. Los, C. Mottet, G. Tréglià, C. Goyhenex. (2011) *Ordering trends in transition metal alloys from tight-binding electronic structure calculations*. . Phys. Rev. B 84, 180202 (R)
- [7] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin. *Solid State Physics*. International Edition, Gerald Burns. Solid State Physics. International Edition
- [8] D.A. Papacontantopoulos, M. J. Mehle. Journal of Physics Condensed Matter 15 413(2003).
- [9] F. Ducastelle (Thèse de doctorat Octobre 1972). *Contribution à l'étude de la structure électronique des métaux de transition et de leurs alliages*. Orsay.

-
- [10] C. Goyhenex (February 2011). *LDOS calculation with a recursion program in the Tight-Binding formalism.*
- [11] F. Ducastelle (1970). *Modules élastiques des métaux de transition.* J. Phys. 31, 1055
- [12] F. Cyrot-Lackmann, F. Ducastelle (1971). *Self-consistent Theory of clusters in disordered alloys* Phys. Rev. Lett. 27, 429-431
- [13] J.P. Gaspard, F. Cyrot-Lackmann(1973). *Density of states from moments. Application to the impurity band.* Journal of Physics C : Solid State Physics, 6, 307-3096
- [14] L. Zosiak (Thèse de doctorat 2013). *Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters*
- [15] R. Haydock, V. Heine, M. J. Kelly (1972). J. Phys. C, 5, 2845
- [16] D.A. Papaconstantopoulos. *Handbook of electronic structure of elemental solids.* Plenum (1986)
- [17] S. Sawaya, J. Goniakowski, C. Mottet, A. Saül, G. Tréglià. *Charge redistribution at Pd surfaces : Ab initio grounds for tight binding interatomic potentials.* Phys. Rev. B (Condensed matter), 56, 74081-12166 (1997)
- [18] A. Jaafar, C. Goyhenex, G. Tréglià *Rules for tight binding calculations in bimetallic compounds based on density functional theory : the case of CoAu.* J. Phys Condes. Matt., 22(50) 505503 (2010)
- [19] G. Allan, M. Lannoo *Vacancies in transition metals Formation energy and formation volume.* J. Phys and Chemistry of solids, 37(7) 699-709 (1976)
- [20] P.H. Citrin, G.K Wertheim, Y. Baer. *Core level binding energy and density of states from the surface atoms of gold.* Phys. Rev. Lett., 41, 1425-1428 (1978)
- [21] D.Spanjaard. *Surface core level spectroscopy of transition metals : a new tool for the determination of their surface structure.* Surface Science Reports, 5, 1 (1985)
- [22] B.Velický, S. Kirkpatrick et H.Ehrenreich. Phys. Rev. 175, 747(1968)
- [23] F. Gautier et F. Ducastelle. Journal of Physics. F6, 2039(1976)

-
- [24] A. Bieber, F. Ducastelle, F. Gautier, G. Tréglia, P. Turchi. *Solid state Commun.* 45,585(1983)
- [25] R. Haydock, V.Heine et M. J. Kelly. *Electronic structure based on the local atomic environment for tight-binding bands*
- [26] J. Friedel. *The physics of metals.* (ed Ziman. Cambridge University. Press 1969)
- [27] G. Tréglia, B. Legrand, F. Ducastelle (1998). *Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : The tight binding ising model.* *Europhys Lett* 7 : 575-580
- [28] A. Saúl, B. Legrand, G. Tréglia (1994) *Equilibrium and kinetics in the (111) surface of Cu-Ag alloys : Comparison between mean field and monte carlo calculations.* *Phys Rev B* 50 :1912-1921
- [29] J.M. Roussel, A. Saúl, G. Tréglia (1997) *Microstructure of the surfactant like effect in Ni/Ag(100) and (111).* *Phys Rev B* 55 :10931-10937
- [30] J.M. Roussel (Thèse de doctorat 1999) *Modélisation de la dissolution d'un dépôt métallique lors d'une hétéroépitaxie.* Université de la Méditerranée. Aix-Marseille II.
- [31] M. Briki. (Thèse de doctorat) *Etude du couplage entre structure et ordre chimique dans les agrégats bimétalliques : vers k'établissement de diagramme de phase à l'échelle nanométrique.* Université Paris-Sud. ED Chimie. Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay.
- [32] G.Tréglia, C.Goyhenex, C.Mottet, B.Legrand, F.Ducastelle. *Electronic structure of Nanoalloys : A guide of useful concepts and tools.*
- [33] F.Ducastelle. *Order and phase stability in alloys.* Eds. K. Terakura, H. Akai. *Interatomic potential and structural stability. Part III, Chapter 1.* p 133.
- [34] G. Tréglia, B. Legrand, F.Ducastelle. *Segregation and ordering at surfaces of transition metal alloys : the Tight-Binding Ising Model.* *Europhys. Lett* 7 (1988), p 575-580.
- [35] C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand (1992)*Structures of a Ag monolayer deposited on Cu (111), Cu (100), and Cu (110) substrates : An extended queched molecular dynamics study.* *Phys. Rev. B* 46, 24

-
- [36] C. Goyhenex, H. Bulou, J.P. Deville, G. Tréglia (1999) *Pt/Co (0001) superstructures in the submonolayer range : A tight binding quenched molecular dynamics study*. Phys. Rev. B 60, 4
- [37] C. Goyhenex(2006) *Adatom and dimer migration in heteroepitaxy : Co/Pt(111)*. Surf. Science 600,15-22
- [38] O.Ersen, C. Goyhenex, V.Pierron-Bohnes(2008) *Diffusion piloted ordering in codeposited CoPt epitaxial layers : Experiment and quenched molecular dynamics simulations*. Phys. Rev. B. 78, 035429
- [39] J. Friedel *in The physics of Metals*, edited by J.M. Ziman (Cambridge University Press, Cambridge,1969). p340
- [40] B. Legrand, M. Guillopé, J.S. Luo, G. Tréglia *Vacuum 41*, 90, 311
- [41] M. Hayoun *La méthode de Monte Carlo Metropolis*. Laboratoire de solides irradiés. CEA/DSM/DRECAM - CNRS UMR 7642 - Ecole Polytechnique.
- [42] A.V. Ruban, S. Shallcross, S.I. Simak, H.L. Sriver. (2004) *Atomic and magnetic configurational energetics by the generalized perturbation method*. Phys. rev. B 70,125115
- [43] A. Arya, S. Banerjee, G.P. Das, I Dasgupta, A. Mookerjee. (2001) *A first-principles thermodynamic approach to ordering in Ni-Mo alloys*. Acta Mater. 49, 3575
- [44] G. Ghosh, A. van de Walle, M. Asta. (2008) *First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al-TM (TM = Ti, Zr and Hf) systems : A comparison of cluster expansion and supercell methods*. Acta Mater. 56, 3202.
- [45] N. Metropolis , A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth,A. H. Teller (1953) *Equation of state calculations by fast computing machines*. The journal of chemical physics, 21, 16
- [46] T. H. Andriamiharintsoa, A. Rakotomahevitra, L. Piccolo, C. Goyhenex. *IrPd nanoalloys : simulations, from surface segregation to local electronic properties*. Journal of Nanoparticle Research, vol. 17 (2015) p.217.

- [47] R. Kojima, M. Susa. (2004) *Second moment approximation of tight binding potential fo γFe applicable up to 1700 K*. Science and Technology of advanced materials 5, 497-502
- [48] F.R. de Bøer., R. Boom, W. C. M. Matters, A. R. Miedema, A. K. Niessen. *Cohesion in metals*, vol. 1, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam.

Chapitre 2

Structure électronique et tendance chimique

Contenus

1. **Étude des alliages volumiques : étude comparative de l'évolution de la DEL en fonction de la concentration chimique**
 - 1 . 1 Cas de l'alliage à équiconcentration : CoPt et IrPd
 - 1 . 2 Cas d'un alliage dilué
 - 1 . 3 Récapitulatif : tendances générales des décalages de bandes d
2. **Les systèmes mixtes de dimension semi-infinie : des surfaces aux monocouches adsorbées**
 - 2 . 1 Étude des systèmes avec une monocouche adsorbée d'un métal A sur un substrat B
 - 2 . 2 Étude comparative des DEL
3. **Étude de nanoparticules pures et sous forme d'alliages**
 - 3 . 1 Étude comparative des DEL en fonction de la composition chimique du système
 - 3 . 2 Évaluation de l'effet de taille, de site et d'alliage sur le centre de bande d (ε_d) et sur la largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) dans les nanoparticules d'IrPd
 - 3 . 3 Évaluation des densités d'états moyennes
4. **Étude comparative de l'évolution de la tendance chimique**
 - 4 . 1 Tendance chimique des systèmes volumiques
 - 4 . 2 Tendance chimique des systèmes de nanoparticules d'alliage bimétallique

Restant dans l'objectif ultime de pouvoir contrôler et manipuler des objets de dimension nanométrique (soit de 1 à 100 nm), nous allons nous intéresser à l'étude de la structure électronique des systèmes constitués de métaux de transition de fin de série tels que Co, Pt, Ir et Pd [1]. L'étude consiste à considérer un système simple (système infini ou système volumique) qui, petit à petit sera soumis à différentes modifications d'environnement liées à la structure, à la dimension du système et à la coexistence de deux éléments présents dans le système. Les modifications que nous étudierons sont de trois types :

- la modification de la configuration atomique : on partira d'un système volumique qui sera modifié par création d'une surface pour former un système semi-infini. Le système sera encore découpé pour qu'au final on puisse travailler sur une nanoparticule de forme cuboctaédrique dont la caractéristique principale est la présence de sites de coordinations différentes (cœur, facettes 111, facettes 100, arêtes, sommets.)
- la modification de la composition chimique : on imposera plusieurs types d'arrangement chimique dans le but de comprendre le changement induit par l'évolution d'un système pur vers un système d'alliage de type A_cB_{1-c} . On considèrera la substitution d'une impureté en volume, la présence d'une mono-couche adsorbée, l'alliage à équiconcentration dans un système infini et dans une nanoparticule.
- le changement de la taille du système qui concerne uniquement le système sous forme de nanoparticule. Dans cette étude nous nous focaliserons sur l'influence de la variation de la taille de la particule sur la forme de la densité d'état locale au niveau des différents sites de la particule étudiée pour pouvoir analyser les conséquences que pourrait entraîner cette variation sur le centre de gravité de la bande partielle d et sur la largeur à mi-hauteur de la bande d.

Nos études se focalisent sur des données rattachées à la bande partielle d, issue d'un calcul complet en bande sp-d, car le plus souvent on a tendance à négliger l'influence de la bande s et de la bande p étant donné que le nombre d'électrons s et p est faible par rapport au remplissage de la bande d. Cependant lorsqu'on étudie les métaux de transition, surtout

ceux en fin de série, l'hybridation spd peut jouer un rôle important, c'est pourquoi nos calculs tiennent toujours compte de l'hybridation spd, même si nous n'analysons, au final, que la bande partielle d.[2, 3].

Le premier objectif de ce chapitre est de comprendre l'évolution de la structure électronique issue des modifications citées précédemment en analysant la forme des densités d'états locales (DEL). A partir des DEL nous pouvons extraire les valeurs des centres de gravité de la bande d (ε_d) et les largeurs à mi-hauteur de la bande d (W_d) qui seront fonction du site étudié et de la concentration des éléments du système dans le cas des systèmes d'alliages bimétalliques de type A_cB_{1-c} . Les résultats obtenus peuvent d'un côté servir de données comparables aux données expérimentales recueillies sur les déplacements de cœur en spectroscopie des rayons X (XPS : X-ray Photoemission Spectroscopy) sachant que des études sur le sujet ont montré que le décalage des bandes de valence s'accompagne d'un décalage rigide des niveaux de cœur [4]. De l'autre, l'acquisition des valeurs des centres de bande peut servir pour prédire la tendance chimique des (nano)alliages bimétalliques en utilisant les cartographies de tendance chimique déjà établies au préalable par J.H. Los et al. [5] au cours du travail sur l'étude de la tendance à l'ordre dans les alliages de métaux de transition. Rappelons qu'une section a été consacrée à l'explication détaillée de l'utilisation de ces cartographies dans le chapitre 1, section 3.

En effet, ces cartographies nécessitent le calcul des DEL, soit moyennées sur les différents sites (cas des alliages et nanoparticules) ou, dans une approche plus locale, des DEL calculées au niveau des différents sites sélectionnés des systèmes étudiés. A partir de ces DEL on pourra calculer les ε_d et les W_d dont on pourra déduire les paramètres de désordre diagonal ($\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$) et les paramètres de désordre non diagonal ($\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$). On pourra classer nos paramètres en deux catégories selon les DEL choisies suivant que l'on travaille avec des δ_d et δ_{nd} globaux (moyens) ou locaux. Ainsi, la tendance chimique à déterminer est globale si les paramètres δ_d et δ_{nd} sont calculés à partir des DEL moyennées sur l'ensemble des différents sites dans le cas des nanoparticules d'alliage. Par contre on peut aussi définir une tendance chimique locale du système dans le cas où les DEL sont celles spécifiques à des sites sélectionnés et dont les paramètres δ_d et δ_{nd} utilisés sont obtenus en faisant la différence sur ces sites sélectionnés. A titre d'exemple on peut imaginer avoir, localement, une tendance à proximité d'une surface différente de celle en volume. Enfin, déterminer la

tendance chimique d'un système A_cB_{1-c} consiste à reporter les valeurs de la variation du centre de bande d (δ_d), la variation de la largeur à mi hauteur de la bande d (δ_{nd}) et le remplissage moyen de la bande d (N_e) sur la cartographie de J.H. Los et al. afin de prédire si notre système a une tendance à s'ordonner ou à démixer. Un diagramme récapitulatif des études précédemment citées est représenté sur la figure 2.1.

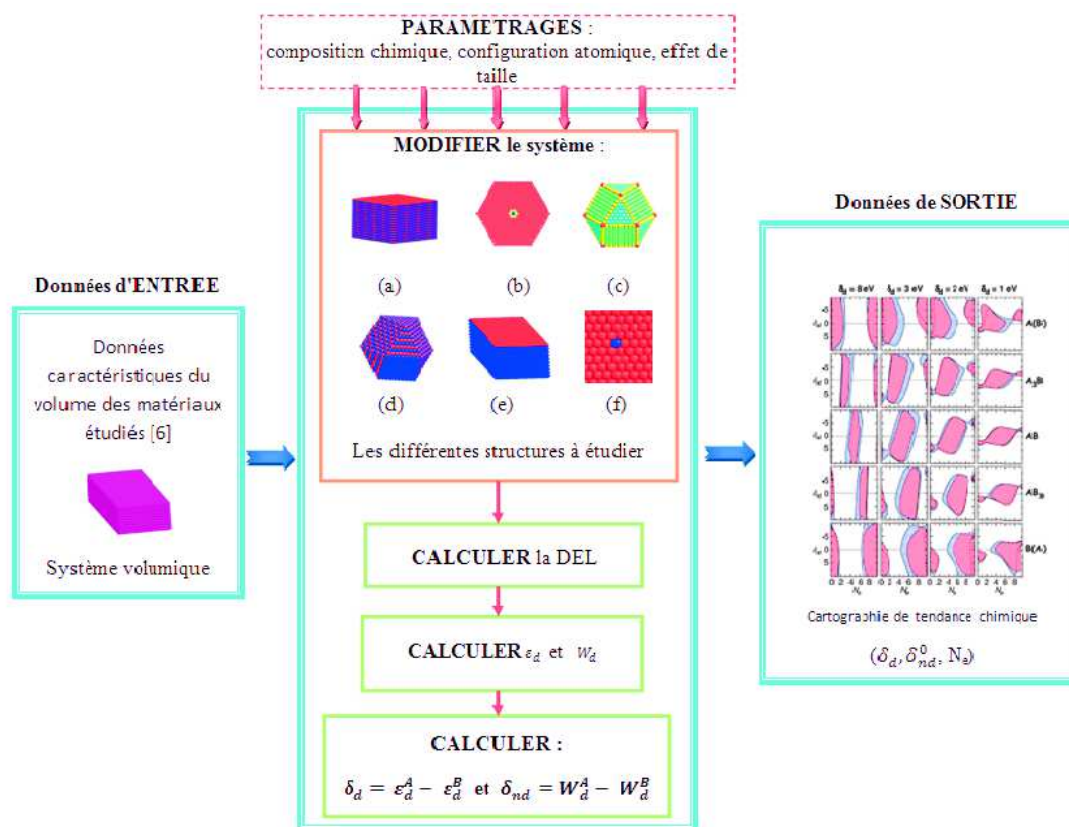


FIGURE 2.1 – Récapitulatif de l'étude par approche système. Les figures numérotées représentent respectivement : (a) l'alliage à équiconcentration AB avec ses différents sites dont seule l'alternance entre les deux composés A et B est mise en valeur, (b) la présence d'impureté en volume représentée par l'oignon de récursion dont au milieu se trouve l'impureté, (c) la nanoparticule pure avec les différents sites mis en valeur par différenciation de couleur, (d) la nanoparticule d'alliage à équiconcentration avec alternance des composés A et B mise en évidence, (e) système avec monocouche de A sur une surface (111) de composé B, (f) système avec impureté dans la surface (111). Le système (e) est appliqué seulement dans le cas du $Co_{MC}/Pt(111)$ et de $Pd_{MC}/Ir(111)$ tandis que (f) sera utilisé spécifiquement dans le cas du NiAu avec soit Ni soit Au en impureté qui sera abordé uniquement en fin de chapitre.

1. Étude des alliages volumiques : étude comparative de l'évolution de la DEL en fonction de la concentration chimique

Dans cette partie nous étudierons l'évolution de la structure électronique lorsqu'on passe d'un métal pur à un alliage en analysant la variation de la densité d'état locale en bande partielle d résultant de la procédure d'autocoherence prenant en compte l'interaction d'atomes de nature différente dans un alliage bimétallique. Rappelons que ce traitement autocoherent de charge est une procédure de calcul nous permettant de respecter la règle de neutralité de charge dans le système d'alliage. Ici il s'agit d'une règle de neutralité locale par site, par orbitale et par espèce chimique (voir chapitre 1). Dans notre alliage bimétallique de type A_cB_{1-c} , nous spécifierons les composés A et B tel que $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B > 0$ [5]. δ_d et δ_{nd} sont les paramètres qui gouvernent la redistribution des états électroniques du système tout en tenant compte des données caractéristiques des éléments respectifs pris à l'état pur. La figure 2.2 récapitule ainsi la variation des ε_d et W_d des trois séries (3d, 4d, 5d) de métaux de transition du tableau périodique, autrement dit en fonction de la valeur de remplissage de leur bande d respectif, N_d^a . Les valeurs de ε_d et W_d des métaux purs sont tirées de l'ouvrage de D.A. Papaconstantopoulos [6] et ont été obtenues par ajustement sur des calculs ab initio de structure de bande. Sur la figure 2.2, nous pouvons constater que les variations respectives des ε_d et W_d ne semblent pas s'imposer l'une par rapport à l'autre bien qu'on s'attende à ce que ε_d prévale sur W_d [7]. De plus, les deux variations sont corrélées, cela signifie qu'on peut s'attendre à une influence simultanée des deux paramètres ε_d et W_d . Cette section est consacrée à l'analyse de la variation de la forme des DEL, aux éventuels décalages de bande induits par la coexistence de deux éléments de nature différente.

1 . 1 Cas de l'alliage à équiconcentration : CoPt et IrPd

La figure 2.3 représente le passage d'un système pur à un système d'alliage bimétallique formé par une alternance de plans (100) purs en éléments A et B comme dans un alliage de type L_{10} . L'alliage de type L_{10} est un alliage ordonné que nous avons choisi comme modèle pour comprendre comment évolue le comportement électronique lorsque deux éléments de

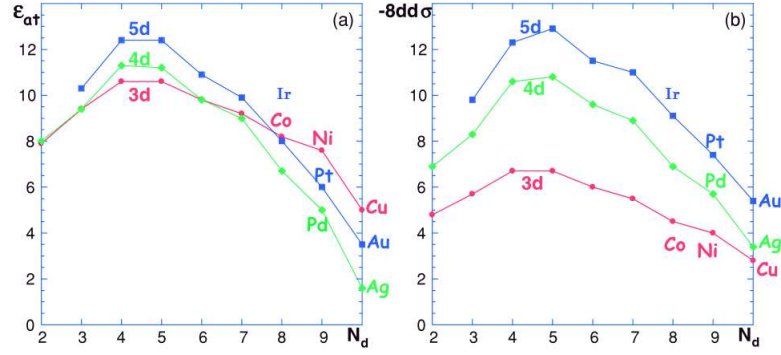


FIGURE 2.2 – Variation du centre de bande d, $\epsilon_{d,0}^a$ et de la largeur à mi-hauteur de la bande d W_a ($-8dd\sigma$) en fonction du remplissage de la bande d (N_d) [6, 7].

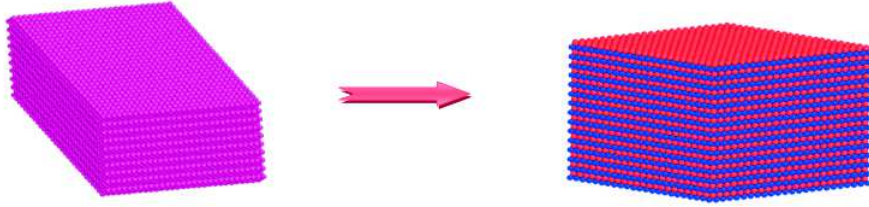


FIGURE 2.3 – Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système infini pur à un système d'alliage à équiconcentration.

nature différente coexistent. Dans ce qui suit nous étudierons la variation de la DEL lorsqu'on passe d'un système pur à un système d'alliage bimétallique à équiconcentration. Rappelons que le calcul de la DEL se fait à 11 coefficients de récursion soit 22 moments.

La figure 2.4 représente les DEL des systèmes Co, Pt, Ir et Pd dans un système volumique pur respectivement (1^{ère} colonne) et en alliage bimétallique CoPt et IrPd avant (2^{ème} colonne) et après la procédure autocohérente (3^{ème} colonne). Entre la 2^{ème} et la 3^{ème} colonne, concernant les alliages bimétalliques CoPt et IrPd, pour atteindre la neutralité de charge, les centres de bandes ϵ_d^A et ϵ_d^B varient respectivement dans des directions opposées entraînant une diminution du paramètre de désordre diagonal δ_d . En l'absence de procédure autocohérente (2^{ème} colonne), cela revient à considérer deux énergies de Fermi E_F^A et E_F^B distinctes associées au système mixte dont le déplacement de chacune sera gouverné par le centre de gravité de bande ϵ_d^A et ϵ_d^B qui leur est associé (cas des systèmes mixtes constitués de métaux de transition de fin de série). En conséquence le calcul autocohérent de charge va attribuer au système une énergie de Fermi intermédiaire issue de la combinaison des énergies

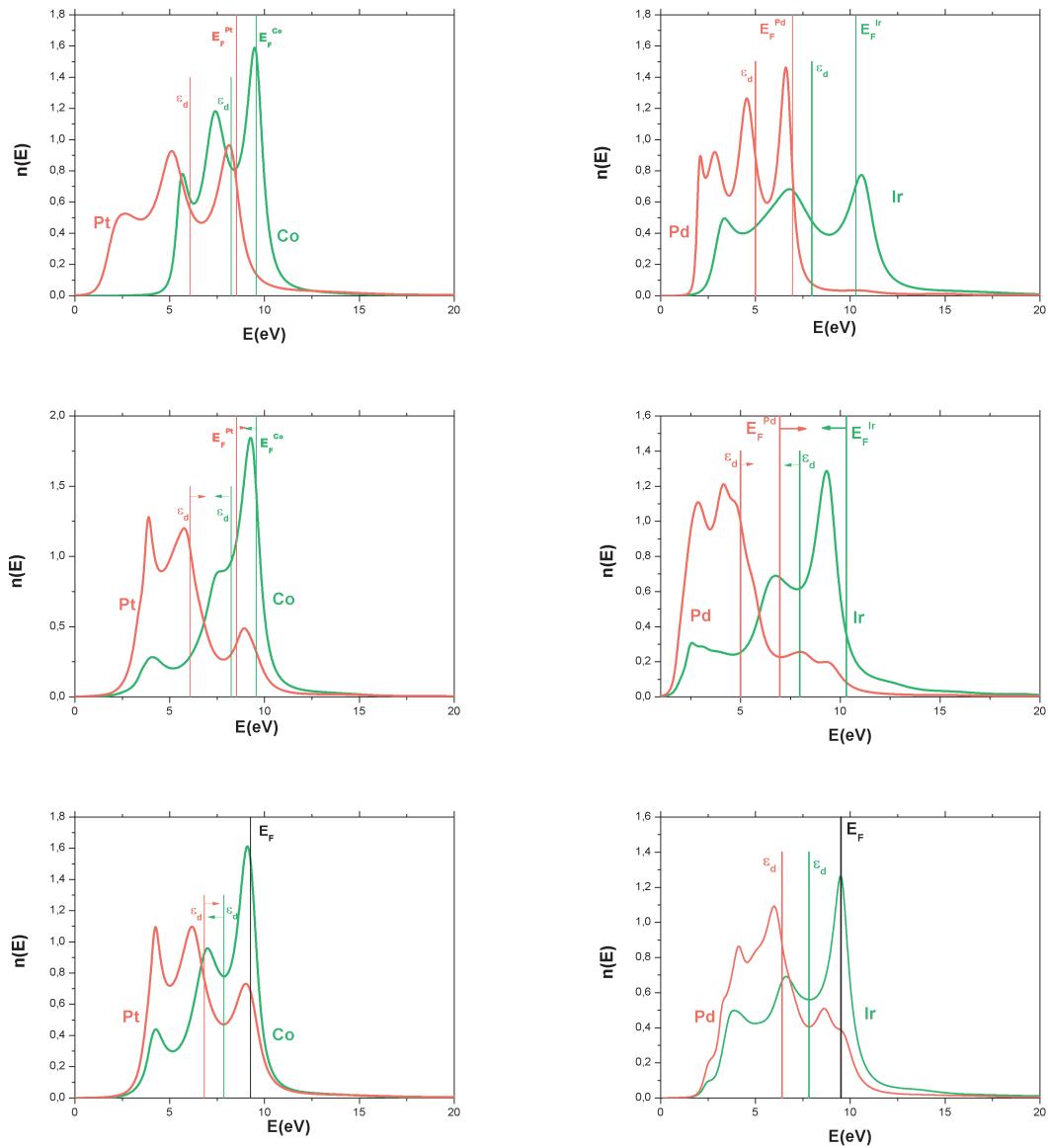


FIGURE 2.4 – Représentation des DEL respectives en bande partielle d du Co, Pt, Ir et Pd à l'état pur (1^{ère} ligne), de l'alliage bimétallique à équiconcentration du CoPt et IrPd avant (2^{ème} ligne) et après autocohérence (3^{ème} ligne).

de Fermi initiales pour assurer la neutralité de charge par site, par orbitale et par espèce chimique. Le tableau 2.1 récapitule les valeurs de centres de gravité de bande d initiales ($\varepsilon_{d,0}$) et après autocoherence (ε_d) associées à la figure 2.4.

	$\varepsilon_{d,0}$	ε_d
Co	8,23	7,85
Pt	6,066	6,82
Ir	7,97	7,828
Pd	5,003	6,402

TABLE 2.1 – Valeur des centres de bande d (en eV) initiales ($\varepsilon_{d,0}$) et après autocoherence (ε_d) pour les systèmes CoPt et IrPd. L'hypothèse de neutralité de charge se fait par site, par orbitale et par espèce chimique.

On notera que pour CoPt, on retrouve les mêmes résultats que ceux de l'article de la référence [4]. D'après la figure 2.4, nos alliages CoPt et IrPd ont le même comportement en décalage de bande d. Chaque système subit une diminution du désordre diagonal (les bandes se rapprochent) pour atteindre la neutralité de charge, tel que $\delta_d \approx 1eV$ par rapport à la valeur initiale $\delta_{d,0} \approx 2eV$ (pour CoPt) et $\delta_{d,0} \approx 3eV$ (pour IrPd).

1 . 2 Cas d'un alliage dilué

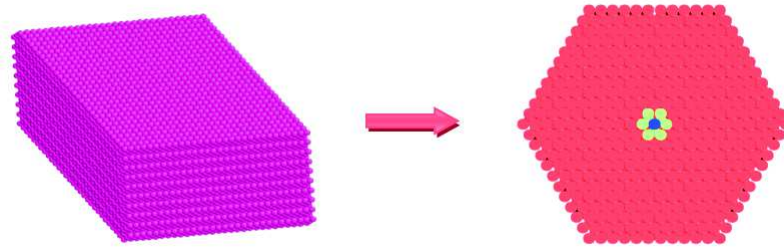


FIGURE 2.5 – Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système infini pur à un système dilué (i.e présence d'un atome de nature différente de celle de la matrice volumique à l'intérieur du système) en volume. La forme cuboctaédrique provient de la prise en compte de couches concentriques de premiers voisins autour de l'impureté ("oignon" de récursion).

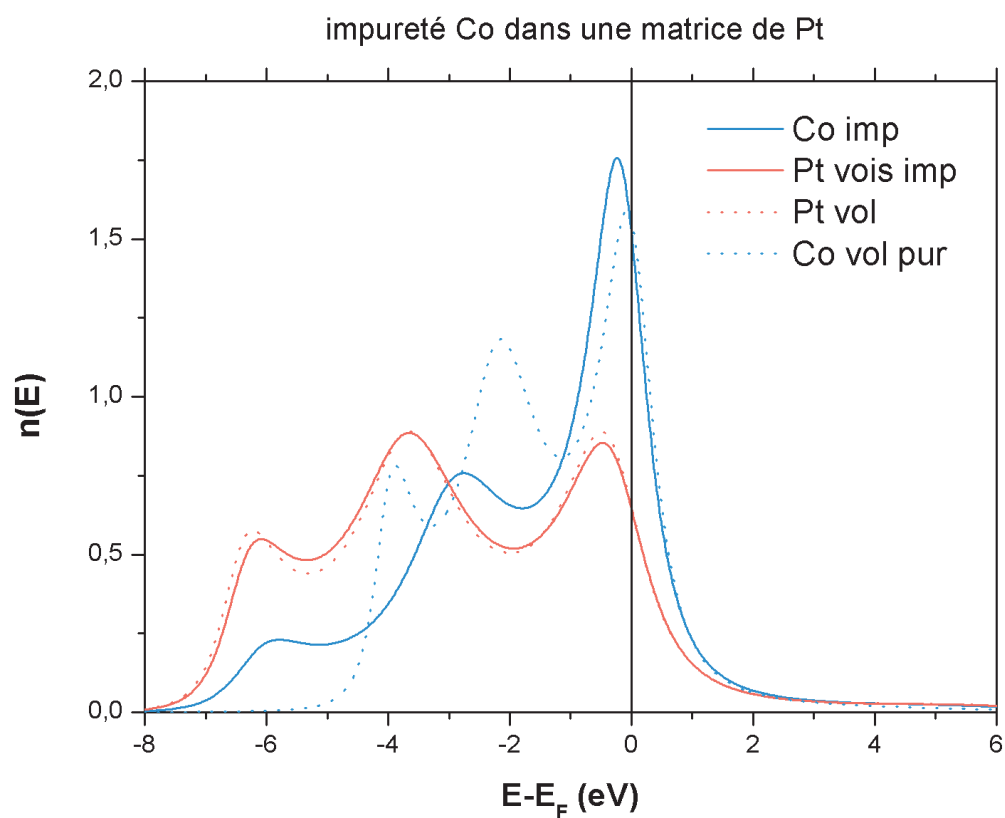
L'étude précédente sur les systèmes d'alliage bimétallique en volume nous a permis de valider nos résultats au niveau des calculs autocoherents utilisant la neutralité de charge par site, par orbitale et par espèce chimique et nous pouvons étendre notre étude à des systèmes dilués avec prise en compte des modifications au niveau de l'environnement local.

Dans ce paragraphe nous étudierons un système en volume pur dans lequel on a substitué un atome du volume de métal A par une impureté d'un métal B, c'est à dire un atome de nature différente par rapport à celui du volume. Le modèle du système est récapitulé par la figure 2.5 dans laquelle le système ayant une impureté est représenté par son "oignon" de récursion (obtenu au cours du calcul des coefficients de récursion dans notre algorithme) au centre duquel se trouve l'impureté (de couleur bleue), les atomes de premiers voisins étant mis en évidence par la couleur jaune. Pour cette étude, les analyses de DEL en bande partielle d seront limitées aux premiers voisins de l'impureté sachant que les atomes restants ont les mêmes caractéristiques que celles du volume pur [4].

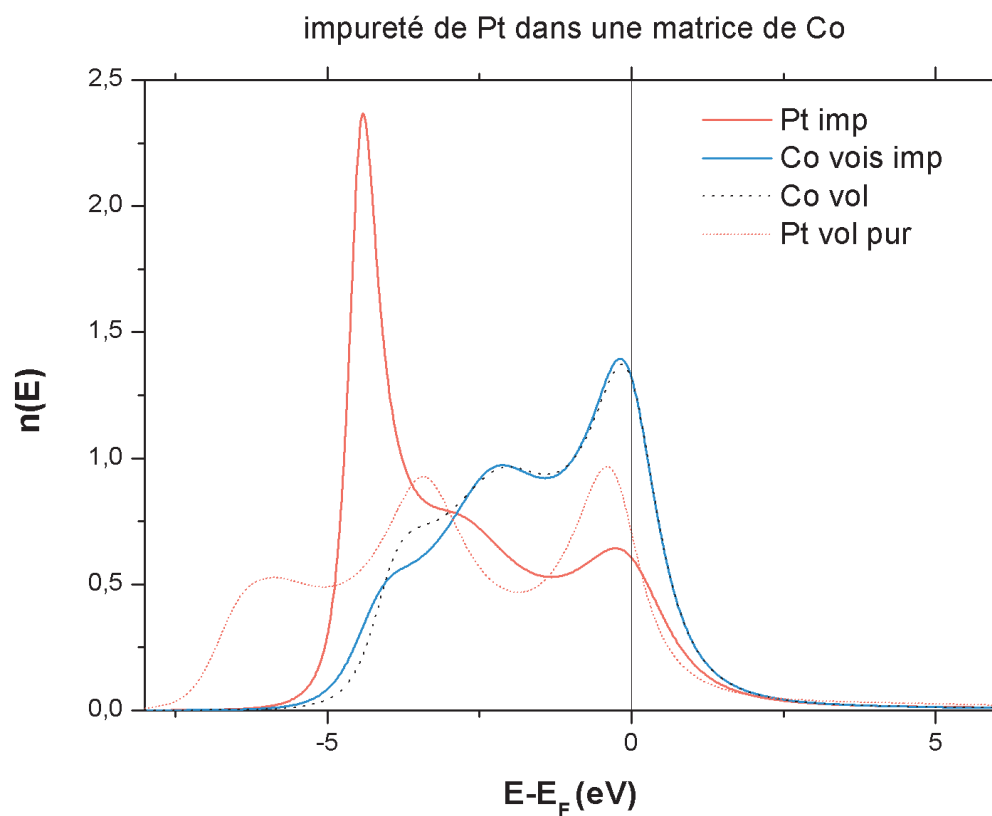
Nous avons refait le calcul des DEL de l'alliage bimétallique CoPt comme référence car le décalage de bande d du système CoPt à différentes concentrations a été largement étudié et les valeurs de décalage de bande d ont été confirmées par mesure de photoémission en spectroscopie des rayons-X (XPS) [4].

Les DEL partielles en bande d sont représentées par les figures 2.6, 2.7. L'étude en bande (partielle) d est représentative des systèmes constitués de métaux de transition car les phénomènes catalytiques (formation de bande, état d'oxydation) et magnétiques (polarisation de spin) sont dus aux électrons d. Pour l'alliage bimétallique CoPt avec soit une impureté Co soit une impureté Pt (figure 2.6 (a) et (b)) les résultats sont en accord avec ceux obtenus dans l'ouvrage de thèse de L. Zosiak [8], lequel relate le travail effectué sur le Co et le Pt en utilisant la méthode TBA (Tight Binding Approximation) non magnétique comparée aux résultats obtenus par calcul DFT. On peut remarquer que lorsqu'on passe d'un système volumique pur au cas de l'impureté en volume dans un alliage bimétallique dilué en prenant comme axe de repère le niveau de Fermi, le Co subit un rétrécissement de bande tout comme le Pt dont le rétrécissement de la largeur de bande en impureté est plus prononcé (fig. 2.6). Par contre pour le Co comme pour le Pt en impureté, la forme des DEL des atomes voisins est similaire aux DEL caractéristique du volume. La présence d'impureté ne modifie presque pas les DEL des atomes environnants. La variation de désordre diagonal est négative (les bandes se rapprochent) et $\delta\varepsilon_d$ prend la même valeur que pour l'alliage à équiconcentration soit $1eV$ (sachant que $\delta_{d,0} = 2eV$).

Dans le cas de l'impureté, Ir ou Pd, (figure 2.7 (a) et (b)), on retrouve le même comportement que pour Co et Pt soit une variation de désordre diagonal négative (les bandes



(a)



(b)

FIGURE 2.6 – DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Co(a), Pt(b) respectivement dans une matrice de Pt et de Co. Co en bleu et Pt en rouge.

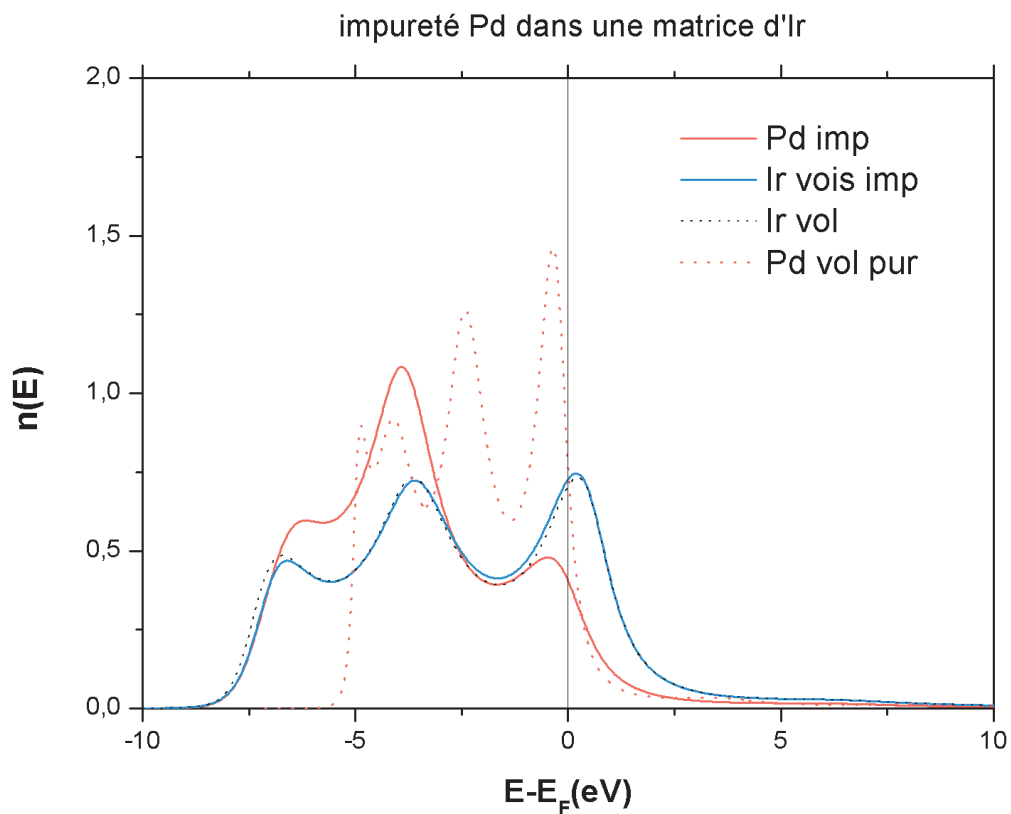
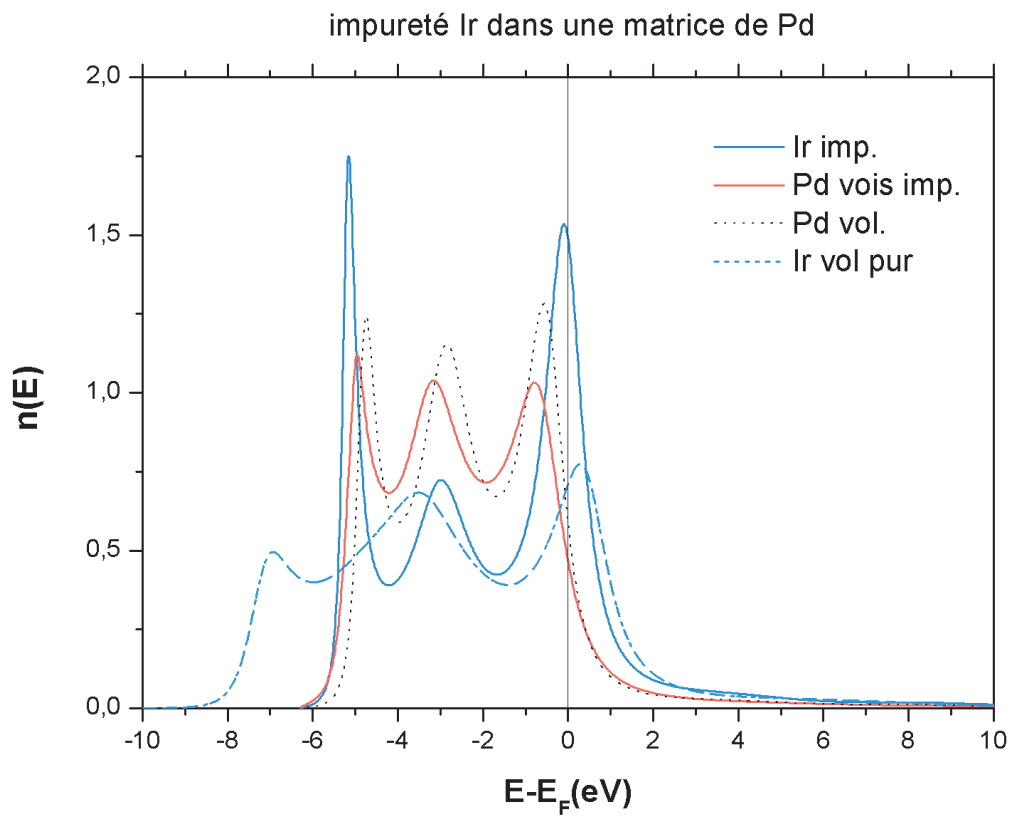


FIGURE 2.7 – DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Ir(a), Pd(b) respectivement dans une matrice de Pd et d'Ir. Ir en bleu et Pd en rouge.

se rapprochent) et δ_d prend la même valeur que pour l'alliage à équiconcentration soit 1eV approximativement. Du point de vue de l'évolution des largeurs de bande, des différences sont à noter par rapport à CoPt. Dans le cas de l'impureté d'Ir, on observe un rétrécissement de la bande pour Ir depuis un volume pur à un système en impureté. On a aussi une forte densité électronique au niveau de l'énergie de Fermi mais on retrouve un autre pic de forte intensité en bas de bande. On remarque aussi un élargissement de la bande pour Pd en impureté par rapport au volume pur de Pd. Ces différences de comportement concernant les largeurs sont probablement dues au fait que les variations initiales $\delta_{nd,0}$ de CoPt et IrPd ont des signes opposés (négatif pour CoPt et positif pour IrPd).

Les tableaux suivants (Tableaux 2.2 et 2.3) récapitulent les valeurs respectives des δ_d et δ_{nd} des systèmes avec impureté en volume (le symbole de l'impureté est mis en exposant du paramètre cité) calculées soit localement c'est à dire par rapport au centre de bande d de l'atome voisin de l'impureté soit directement par rapport au centre de bande d de l'atome du volume.

	δ_d^{Co}	δ_{nd}^{Co}	δ_d^{Pt}	δ_{nd}^{Pt}
Local	1,07	-1,59	1,07	-1,40
Volume	1,06	-1,69	1,075	-1,51

TABLE 2.2 – Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour un système avec impureté Co ou impureté Pt dans un volume de Pt ou de Co respectivement. Selon notre notation $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ et $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$ où A= Co et B= Pt.

	δ_d^{Ir}	δ_{nd}^{Ir}	δ_d^{Pd}	δ_{nd}^{Pd}
Local	0,662	1,814	1,046	1,887
Volume	0,445	1,912	0,958	2,008

TABLE 2.3 – Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour un système avec impureté Ir ou impureté Pd en volume respectivement de Pd ou d'Ir.

1 . 3 Récapitulatif : tendances générales des décalages de bandes d

Des travaux ont été menés pour déterminer s'il était possible d'établir des liens entre la connaissance des paramètres $\delta_{d,0}$ et $\delta_{nd,0}$, données des volumes purs, et celle du décalage de

la bande d et de la variation de δ_d ($\Delta\delta_d$) dans l'alliage correspondant, liens grâce auxquels il est envisageable de généraliser le comportement des alliages bimétalliques de métaux de transition. Une première étude a été menée dans ce sens avec l'élaboration de la cartographie de la figure 2.9 [4]. Dans cette section, nous nous attacherons à compléter cette cartographie avec la famille des alliages à base de Pd dont fait partie notre alliage d'étude IrPd, qui présente un comportement similaire à celui de CoPt, du moins concernant les décalages de bandes d.

Pour avoir une idée générale du comportement des systèmes en fonction de la variation de la concentration des éléments qui y sont présents, il est utile de faire un schéma récapitulatif de l'évolution des positions des bandes d en fonction de la concentration de l'élément étudié (voir figure 2.8). En appliquant la règle de neutralité de charge par site, par orbitale et par espèce chimique, on a déterminé le décalage de la bande partielle d des systèmes en impureté (volume) et à équiconcentration des alliages CoPt et IrPd. Dans le cas d'un système dilué (présence d'un atome d'impureté), seules les bandes des atomes premiers voisins de l'impureté sont considérées sachant que les atomes voisins ont des DEL proches de celles du volume. L'allure du décalage de bande dans le cas de CoPt est en parfait accord avec celle observée par photoémission XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) [4, 9]. En effet, les valeurs de décalage de bande calculées en utilisant la méthode des liaisons fortes évoluent de la même manière que les niveaux de cœur en spectroscopie de niveaux de cœur d'où la possibilité de comparer les données numériques avec des résultats expérimentaux.

D'après la figure 2.8 a, dans le cas du CoPt, on remarque un comportement symétrique entre la variation des centres de bande du Co et du Pt. Comme déjà constaté, δ_d diminue par rapport à sa valeur initiale mais garde une valeur constante de $1eV$ quelle que soit la concentration. Autrement dit, δ_d^{CoPt} a subi une diminution de 50% par rapport à sa valeur initiale ($\delta_{d,0} = 2, 2eV$). Dans le cas de l'IrPd (figure 2.8 b) on retrouve le même comportement tel que $\delta_d^{IrPd} \sim 1eV$ après autocohérence soit une diminution respective de 66% par rapport à sa valeur avant autocohérence ($\delta_{d,0}^{IrPd} = 3eV$ initialement) (voir figure 2.8 b). Dans la région riche en Pd (impureté d'Ir) le paramètre de désordre diagonal subit une diminution un peu plus grande soit $\delta_d^{IrPd} \sim 0.7eV$ mais globalement le comportement reste assez symétrique. On a ainsi également une diminution du paramètre de désordre diagonal en fonction de la concentration en Pd dans un système d'alliage bimétallique IrPd, ce comportement étant

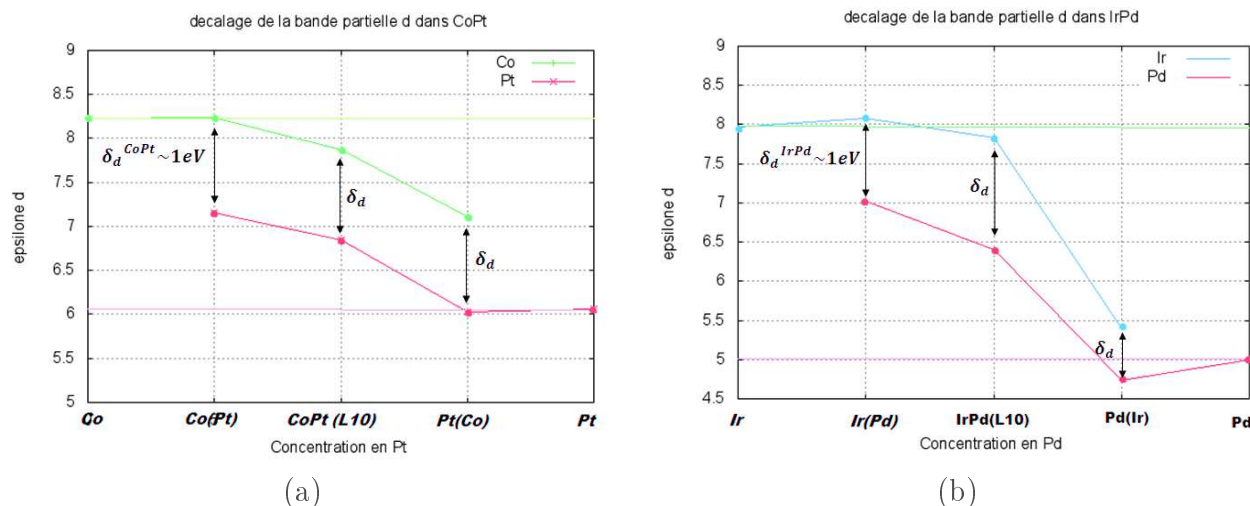


FIGURE 2.8 – Schéma du décalage de la bande partielle d calculé en liaisons fortes en fonction de la concentration en Pt (a) dans un alliage CoPt, de la concentration en Pd (b) dans un alliage IrPd

finalement indépendant de la tendance chimique du système à l'ordre ou à la démixtion.

Dans ce qui suit nous allons reprendre l'étude sur le décalage de bande pour déterminer le comportement de nos systèmes en utilisant la cartographie déjà établie dans les travaux de C. Goyhenex et G. Trégliat (2.9), le système CoPt y étant déjà placé. On rappelle que le travail consiste à déterminer s'il est possible d'établir des liens entre connaissance des paramètres δ_d et δ_{nd} du volume pur et le décalage de la bande d ainsi que la variation de δ_d , grâce auxquels il devrait être possible de généraliser le comportement des alliages bimétalliques de métaux de transition. Cette cartographie donne l'évolution du désordre diagonal dans les alliages (soit $\Delta\delta_d$) en fonction des paramètres initiaux (δ_{d0} et δ_{nd0}). Les couleurs associées aux couples de métaux représentés donnent le signe de variation du désordre diagonal : les bleus pour une diminution et les rouges/rosés pour une augmentation. D'après la figure 2.4, nos alliages CoPt et IrPd ont le même comportement en décalage de bande d. Cependant on peut remarquer sur la carte que l'alliage IrPd est classé dans une zone où il est supposé avoir le même comportement que PdAg, PdCu et PtCu or ces derniers subissent une augmentation de δ_d de l'ordre de 2 à 3 eV (couleur rouge des points sur la carte) pour atteindre la neutralité de charge contrairement à IrPd qui présente le comportement inverse. De plus, la variation $\Delta\delta_d$ de l'IrPd est incluse dans la gamme des valeurs des systèmes du type CoPt (systèmes en bleu ciel sur la carte) tels que $-2 \text{ eV} < \Delta\delta_d < -1 \text{ eV}$.

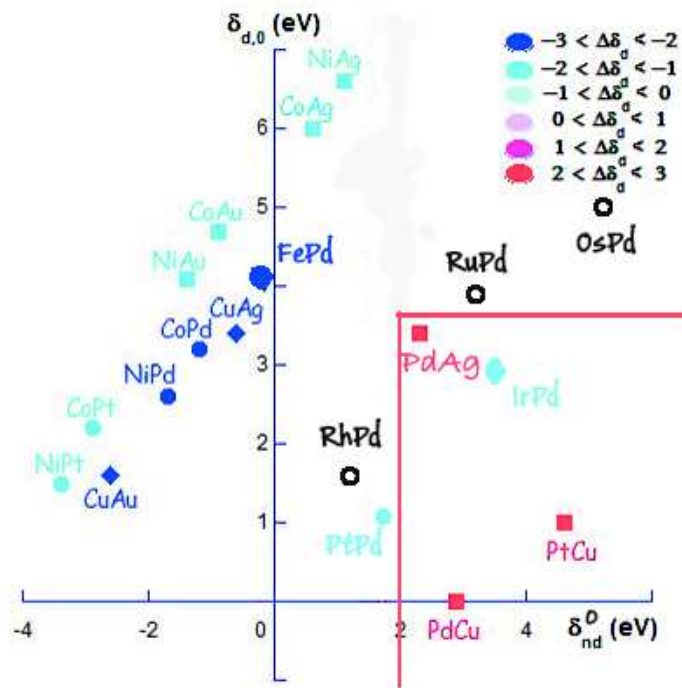


FIGURE 2.9 – Cartographie $(\delta_{d,0}, \delta_{nd,0})$ utilisée pour classer la variation de $\delta_d(\Delta\delta_d)$ due au respect des conditions de neutralité de charge. ($\delta_{nd} = -8dd\sigma$) [4].

Pour comprendre cette situation nous proposons de placer d'autres systèmes d'alliages bimétalliques A_cB_{1-c} avec Pd comme constituant B, le constituant A variant entre Ru, Rh, Os, Fe et Pt. L'objectif de cette démarche est de déterminer l'évolution de l'emplacement de la famille des composés à base de Pd. Comme résultat reporté sur la figure 2.9 tous ces alliages ont des positions se trouvant tout de même en dehors de la zone où on a une augmentation de $\Delta\delta_d$ (composés en rouge constitués de métaux nobles). Les systèmes représentés par la couleur noire sont des systèmes dont la variation de δ_d n'a pas encore été calculée. Au final, IrPd se trouve être un cas un peu particulier à la limite de la zone délimitée en rouge sur notre carte. Cependant, dans l'ensemble, la famille des alliages de Pd se place en périphérie de la zone "rouge" mais garde un comportement standard comme attendu d'après les valeurs initiales de $\Delta\delta_{d0}$ et $\Delta\delta_{nd0}$.

Pour mieux cerner le comportement des alliages de la famille de Pd et en particulier celui d'IrPd, on peut reprendre les considérations concernant les observations faites sur les évolutions des bandes d telles que décrites dans l'article [4] en s'appuyant sur les valeurs de Papaconstantopoulos (voir courbe 2.2). Tout d'abord, on notera que $\varepsilon_{d,0}(Pd)$ est petit, de

l'ordre de grandeur de celui des métaux nobles. Ensuite, un certain nombre de composés de Pd présentent des valeurs de δ_{d0} et δ_{nd0} situés dans la partie à droite de la ligne de césure verticale à $\delta_{nd0} = 2eV$ et dont on devrait prédire une variation de δ_d positive (couleur rouge des points correspondants). Cependant, cette variation positive ne se produit que lorsqu'on a un élément noble d'où les cas de PdCu, PdAg et CuPt qui sont les seuls à présenter cette variation de δ_d positive. Avec les valeurs de δ_d et δ_{nd} des autres composés de Pd comme IrPd ce serait Pd, avec une petite valeur de ε_{d0} , qui jouerait le rôle du métal noble. Mais comme le niveau de Fermi ne peut pas remplir la condition d'être dans la partie sp et être en position inversée par rapport à ε_{d0} , l'autocohérence ne peut pas conduire à une augmentation de δ_d mais conduit à une diminution d'où les points bleus dans la catégorie des composés de Pd ayant un fort δ_{nd0} à droite de la ligne de césure verticale. Dans notre classification, IrPd est situé légèrement en-dessous de la ligne de césure horizontale passant juste au-dessus du composé AgPd, lui-même un composé de Pd mais associé à un métal noble. Les autres composés de Pd, CoPd, PdPt, RhPd et OsPd sont bien situés clairement en dehors de la région des systèmes à variation de δ_d positive. La carte garde donc son aspect général unificateur des déplacements de bande d bien qu'avec IrPd, dont le δ_{nd0} est grand et δ_{d0} petit, on soit en limite de condition entre variation positive et négative de δ_{d0} .

2. Les systèmes mixtes de dimension semi-infinie : des surfaces aux monocouches adsorbées

2 . 1 Étude des systèmes avec une monocouche adsorbée d'un métal A sur un substrat B

Dans cette section nous consacrerons notre étude à l'analyse de la variation de la DEL, du centre de la bande partielle d et de la largeur à mi-hauteur de la bande d, la variation de ces derniers entraînant respectivement la variation des paramètres de désordre diagonal et non diagonal issue de la coupure de liaison au niveau du système due à la présence d'une surface. En effet, lorsqu'on passe d'un site volumique à un site de surface, la redistribution de charge électronique est modifiée à cause de la réduction des largeurs de bande. Toutefois, la neutralité locale de charge sera rétablie en décalant les bandes par procédure autocohérente.

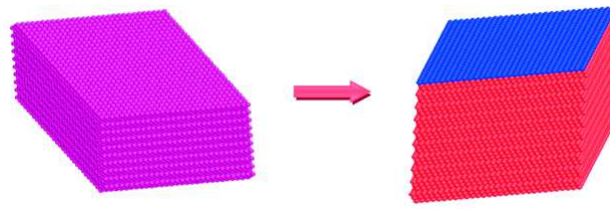


FIGURE 2.10 – Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système semi-infini pur avec présence d'une surface orientée suivant (111) vers un système bimétallique avec une monocouche orientée suivant (111)

À cause du décalage de bande les propriétés électroniques du système varient d'un système à un autre d'où l'intérêt d'analyser les DEL et les décalages de bande. Après les tests sur les surfaces pures, nous nous attacherons à étudier la forme des DEL en surface lorsqu'on passe d'un système pur à un système de monocouche adsorbée sachant que l'étude en monocouche est une étape intermédiaire avant de passer à des systèmes de particules de type cœur-coquille. Une figure récapitulative de notre système d'étude est représentée par la fig 2.10.

2 . 2 Étude comparative des DEL

Notre étude se fait sur un système semi-infini dont la surface est orientée suivant un plan (111). Pour les monocouches adsorbées, une des surfaces est composée d'un élément de nature différente par rapport à celui du volume. Nous avons choisi, pour illustration, deux exemples correspondant à des systèmes étudiés expérimentalement, Co/Pt(111) et Pd/Ir(111). L'objectif de l'étude est d'analyser l'évolution de la DEL lors du passage d'un système semi-infini pur à un système avec une monocouche adsorbée, d'un autre métal. Dans ce cas, pour respecter la règle de neutralité de charge, la procédure autocohérente se fait par site et par orbitale chimique dans le cas d'un système semi-infini pur. Ensuite sera ajouté le critère par espèce chimique dans le cas d'un alliage de type A_cB_{1-c} où A et B sont deux éléments différents. D'après les figures 2.11 et 2.12 on peut observer un rétrécissement de la largeur de bande d sur le site de surface (traits continus) par rapport à celle du volume (pointillés). Cette situation est due à la coupure de liaisons en surface réduisant la densité électronique au niveau de celui-ci [10]. En effet, au lieu d'avoir 12 atomes proches voisins comme le volume, le nombre de coordination en surface est réduit à 9 voisins (surface (111)).

À cause du rétrécissement de bande d en surface, on doit faire subir un décalage du niveau

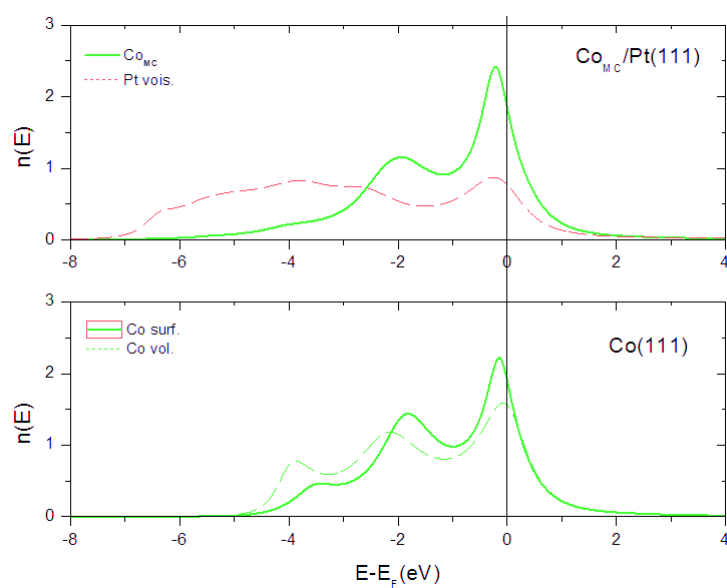


FIGURE 2.11 – Figure comparative de la densité d'état électronique locale en bande partielle d du Co en surface (111) dans un système pur et du Co en monocouche sur du Pt (111). La ligne continue indique la DEL en surface (pur ou monocouche). La ligne discontinue représente la DEL de la deuxième couche de métal sous la surface.

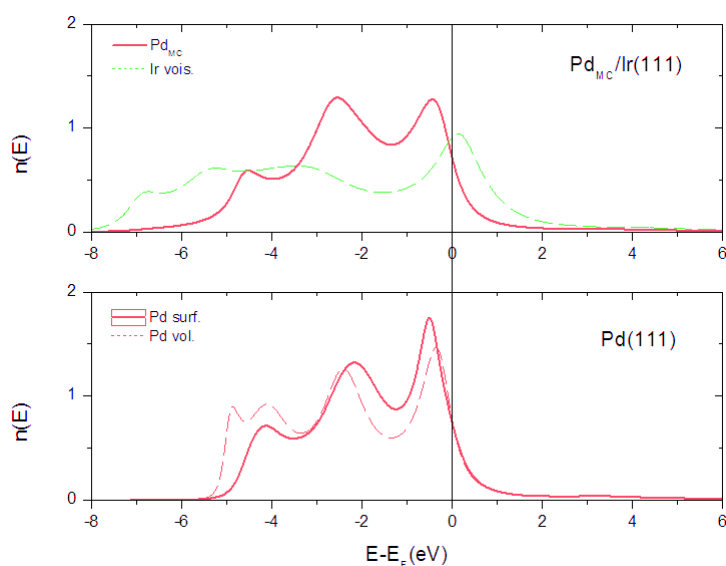


FIGURE 2.12 – Figure comparative de la densité d'état électronique locale en bande partielle d du Pd en surface (111) dans un système pur et du Pd en monocouche sur de l'Ir (111). La ligne continue indique la DEL en surface (pur ou monocouche). La ligne discontinue représente la DEL de la deuxième couche de métal sous la surface.

atomique de la bande d par rapport à celui du volume pour respecter la règle de neutralité de charge au niveau du système (procédure autocohérente en présence de surface basée sur la neutralité par site et par orbitale, voir chapitre 1) . Les différentes valeurs de décalage sont récapitulées dans le tableau 2.4.

	$\Delta\varepsilon^d$	$\Delta\varepsilon^s$	$\Delta\varepsilon^p$
Co	0,29	-0,99	-2,32
Pt	0,47	-0,13	-2,01
Ir	0,59	-0,5	-2,1
Pd	0,33	-1,22	-1,99

TABLE 2.4 – Déplacements des niveaux atomiques par type d’orbitale sur les sites de surface (en eV) obtenus par calcul en bande spd dans le cas d’un système semi-infini pur terminé par une surface (111).

Dans le cas du Pd pur, on retrouve les mêmes résultats que ceux calculés dans[2, 11] ce qui montre le bon fondement de la démarche de calcul autocohérent avec neutralité locale par site et par orbitale pour les surfaces. Dans le cas des monocouches A/B, les tableaux 2.5 et 2.6 récapitulent les valeurs des paramètres de désordre diagonal et non diagonal locaux des deux différents systèmes de monocouche étudiés, Co/Pt(111) et Pd/Ir(111), issus des valeurs ε_d et W_d respectives au système. Les valeurs des paramètres δ_d et δ_{nd} sont appelés locaux car les calculs de variation se font par rapport aux atomes voisins des atomes de la monocouche mais non par rapport aux atomes du volume, sachant qu’il y a très peu de différence entre ces deux types de valeurs.

Lorsqu’on passe d’un système monométallique à un système bimétallique formé d’une monocouche reposant sur un substrat d’atomes de nature différente, la forme de la DEL en

	ε_d	W_d
$Co_{surf.}(111)$	8,522	3,975
Co_{MC}	7,51	4,34
$Pt_{vois.}$	5,99	7,15
	$\delta_d^{local} = 1,52$	$\delta_{nd}^{local} = -2,8$

TABLE 2.5 – Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système bimétallique avec monocouche $Co_{MC}/Pt(111)$. La donnée du $Co_{surf.}(111)$ est utilisée comme référence pour définir le passage d’un système pur à une monocouche.

	ε_d	W_d
$Pd_{surf.}(111)$	5,328	4,915
Pd_{MC}	8,42	5,37
$Ir_{vois.}$	8,08	8,79
	$\delta_d^{local} = -0,33$	$\delta_{nd}^{local} = 3,41$

TABLE 2.6 – Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système bimétallique avec monocouche $Pd_{MC}/Ir(111)$. La donnée du $Pd_{surf.}(111)$ est utilisée comme référence pour définir le passage d'un système pur à une monocouche.

<i>surf.pur</i> \rightarrow <i>MC</i>		
	Co	Pd
φ	1,012	-3.092

TABLE 2.7 – Valeurs récapitulatives de la variation du centre de bande d(en eV) entre site de surface d'un système pur et atome de monocouche du même composé.

bande partielle d est modifiée. L'interaction entre atomes de la monocouche et atomes du substrat entraîne une modification de la forme de la DEL et de sa position. En effectuant un repérage du décalage de la bande d par rapport à l'énergie de Fermi, chaque système garde une valeur constante de décalage par rapport à E_F lorsqu'on passe d'un système pur à une système de monocouche. Pour les systèmes $Co_{MC}/Pt(111)$ et $Pd_{MC}/Ir(111)$ on a une diminution aux alentours de 1 eV. Le tableau 2.7 résume les variations des centres de bande d au cours du changement de système, c'est à dire la différence de valeur des centres de bande d entre le site de surface en système pur et la monocouche pour un même composé en utilisant une seule échelle d'énergie. La variation sera représentée par φ telle que $\varphi = \varepsilon_d^{pur} - \varepsilon_d^{MC}$.

La valeur négative de φ signifie que le centre de bande se rapproche du niveau de Fermi pour que la distribution de charge du système soit équitable. Dans le cas contraire, on a un centre de bande qui s'éloigne du niveau de Fermi. Ce travail, dans le cas de Pd/Ir(111) servira de base aux interprétations dans le cas du système cœur coquille Ir@Pd qui sera traité au chapitre 4.

Sites		Coeur	(111)	(100)	arête	sommet
Ir	$\Delta\varepsilon^d$	0	0,56	0,76	0,87	1,17
	$\Delta\varepsilon^{sp}$	0	-1,39	-2,25	-2,44	-3,79
Pd	$\Delta\varepsilon^d$	0	0,30	0,49	0,62	0,83
	$\Delta\varepsilon^{sp}$	0	-1,59	-2,54	-3,04	-4,17

TABLE 2.8 – Valeurs récapitulatives de la variation du centre de bande d(en eV) entre site de surface d’un système pur et atome de monocouche du même composé.

3. Étude de nanoparticules pures et sous forme d’alliages

L’étude de la variation de la DEL dans les nanoparticules est importante car elles présentent plusieurs sites superficiels dont les coordinations sont variables (allant de 5 à 9 atomes en premiers voisins pour un cuboctaèdre) et peuvent entraîner des modifications non négligeables au niveau de la structure électronique du système étudié.

Dans ce qui suit, notre particule modèle est un cuboctaèdre de taille variable, de l’ordre de 1,4 à 4 nm de diamètre environ, soit constitué de 147 à 2869 atomes, pour lequel on a appliqué la notion de neutralité par orbitale et par site (cas d’une nanoparticule pure) et par espèce chimique (cas d’une particule d’alliage bimétallique ou nanoalliage) pour le principe d’autocohérence ; ce traitement ayant fait l’objet de recherches dans deux travaux antérieurs utilisant la méthode de DFT [3, 8]. Nous présenterons les calculs effectués en bande spd, jusqu’aux premiers voisins, avec 11 coefficients de récursion (soit 22 moments exacts) sur des nanoparticules pures d’Ir et de Pd puis sur des nanoalliances IrPd, l’étude sur le CoPt étant déjà effectuée lors d’une précédente thèse [8].

3.1 Étude comparative des DEL en fonction de la composition chimique du système

On considère dans un premier temps les nanoparticules pures d’Ir et de Pd. Après calcul autocohérent, les déplacements des niveaux atomiques des orbitales correspondant à la différence $\varepsilon_1^{s\lambda} - \varepsilon_1^{c\lambda}$ où s représente un site superficiel et c un site de cœur de l’agrégat sont récapitulés dans le tableau 2.8 pour un système pur constitué de 2869 atomes.

D’après le tableau 2.8 les valeurs des déplacements des niveaux atomiques de la bande

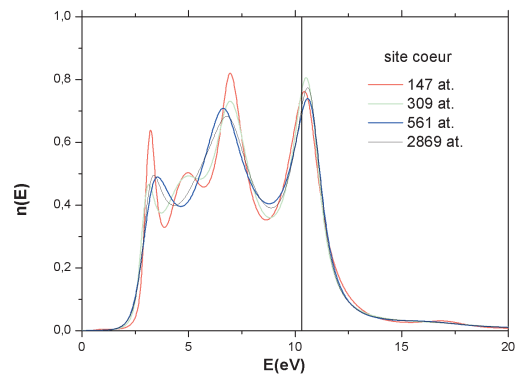
partielle d au niveau des facettes (111) et (100) sont proches de celles calculées en surface pure dans un système semi-infini voir (section 2). Dans le cas du Pd, les données sont comparables à celles obtenues dans la thèse de C. Mottet [2]. On peut remarquer que le fait de combiner les effets des orbitales atomiques s et p modifie faiblement les décalages au niveau des facettes.

Les figures 2.13 et 2.14 récapitulent la variation site par site des DEL d'une nanoparticule pure d'Ir et de Pd respectivement. En général, la forme de la DEL ne varie pas avec la taille de la nanoparticule, cela s'expliquant par le fait que l'environnement structural proche ne change pas bien que la taille de l'agrégat varie. Toutefois, si on regarde plus en détails, les DEL sont tout de même légèrement modifiées. Au niveau de la largeur de bande, celle-ci augmente lorsqu'on passe d'un site à l'autre, plus la coordination du site augmente plus la largeur de bande augmente et on a une convergence de la largeur de bande vers celle caractéristique du volume. Ce résultat a déjà été constaté au cours du travail de C. Mottet [2]. En général on a des courbes de la DEL très lisses ce qui signifie que le nombre de coefficients (pris à 11 dans le calcul) est suffisant pour obtenir des définitions de structure électronique assez proches de celles qui sont obtenues en volume.

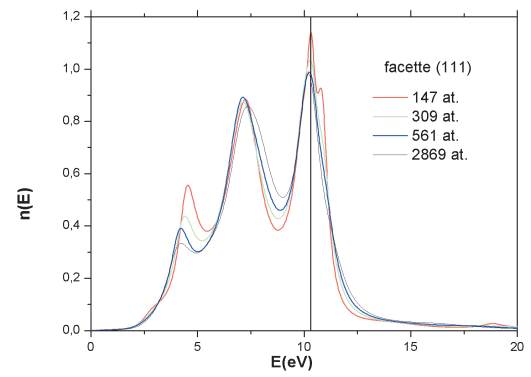
L'analyse de la forme des DEL moyennes calculées sur les différents sites de la particule et à différentes tailles (figure 2.15) nous montre, comme attendu, que plus la taille augmente, plus la DEL moyenne se rapproche de la DEL de l'élément de référence dans un système volumique pur.

Les figures 2.16 (a) et 2.17(a) démontrent une nouvelle fois la dépendance de la largeur de bande avec les nombres de coordination du site étudié. En effet, plus le nombre de voisins de l'atome étudié est faible plus la largeur de bande est faible.

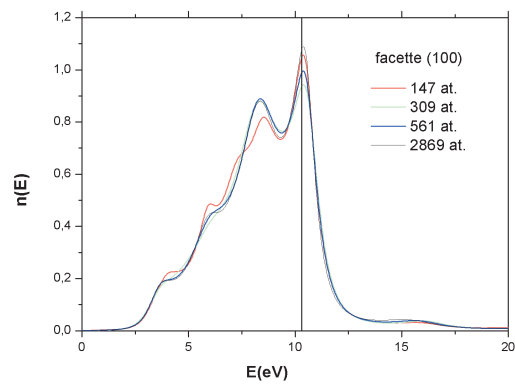
En passant d'un système d'agrégat pur à un système de nanoparticule d'alliage bimétallique d'IrPd (figure 2.16 et 2.17), les DEL sont très déformées. On rappelle ici, que pour notre étude théorique d'effet d'alliage, nous avons choisi une configuration modèle de type L_{10} . Dans le cas de l'Ir, la densité au niveau de l'énergie de Fermi est maximale lorsque l'élément se trouve au niveau du site de l'arête mixte composée d'atomes d'Ir et Pd qui coexistent. Concernant le Pd, la densité au niveau de Fermi est maximale lorsque les atomes



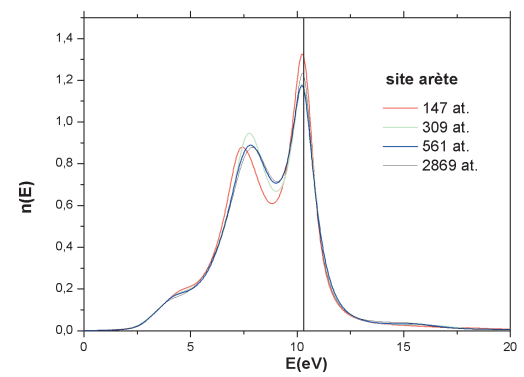
(a)



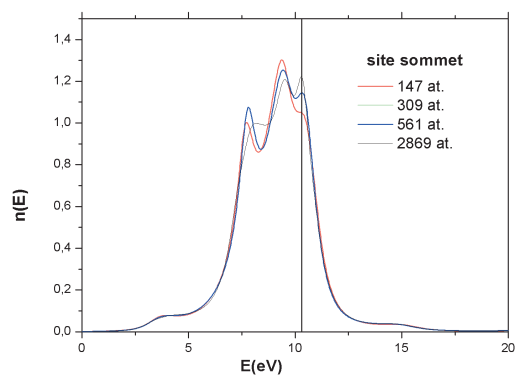
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURE 2.13 – Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d d'une nanoparticule pure d'Ir en fonction de la taille de la particule.

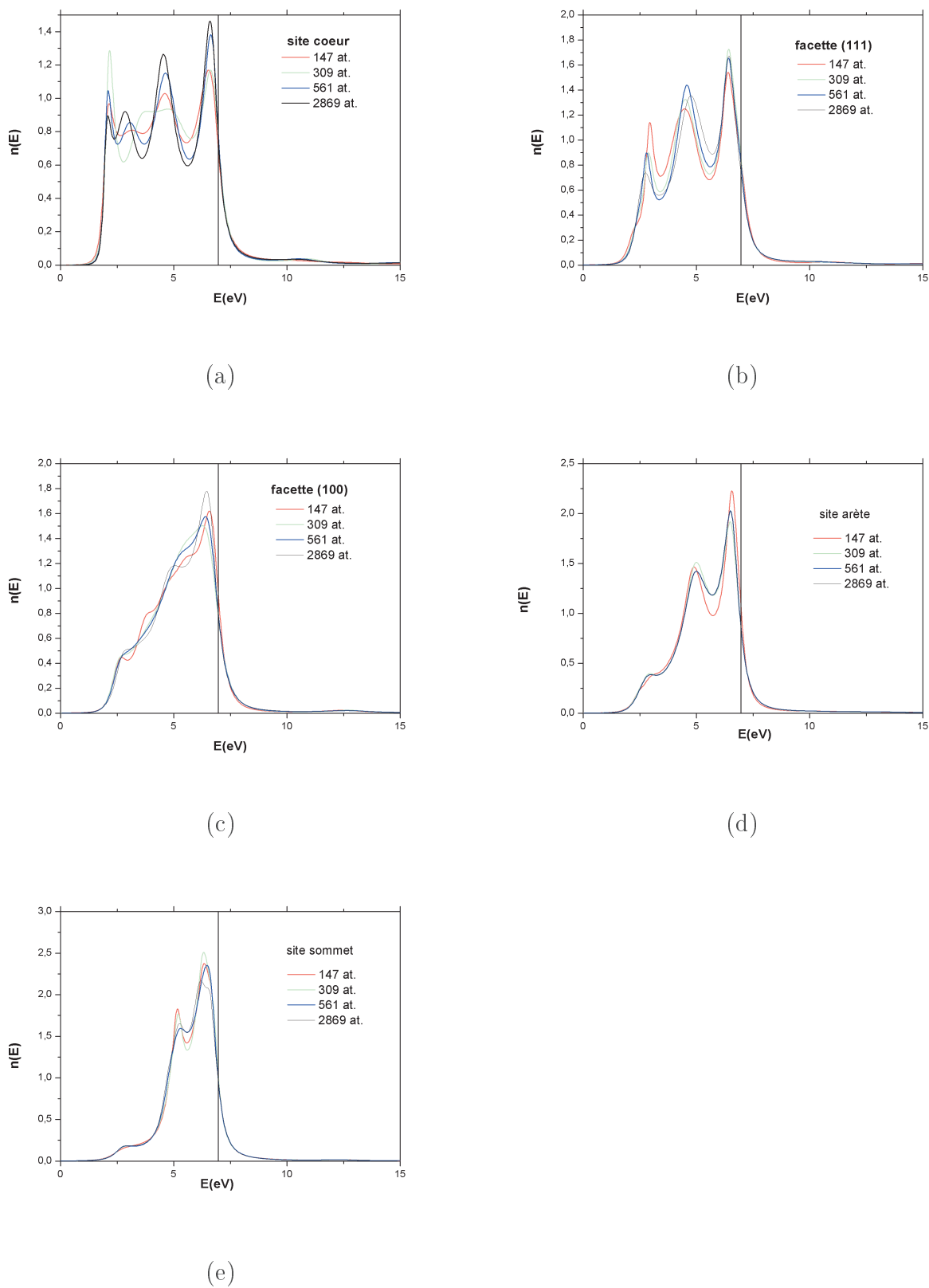
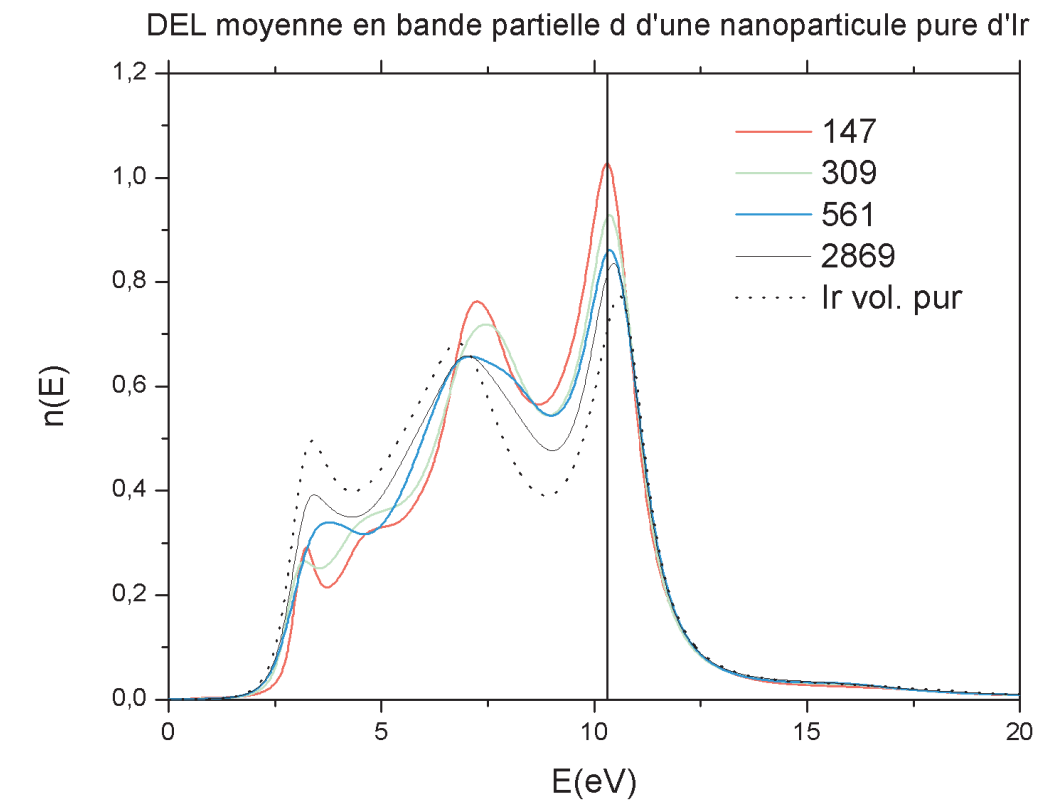
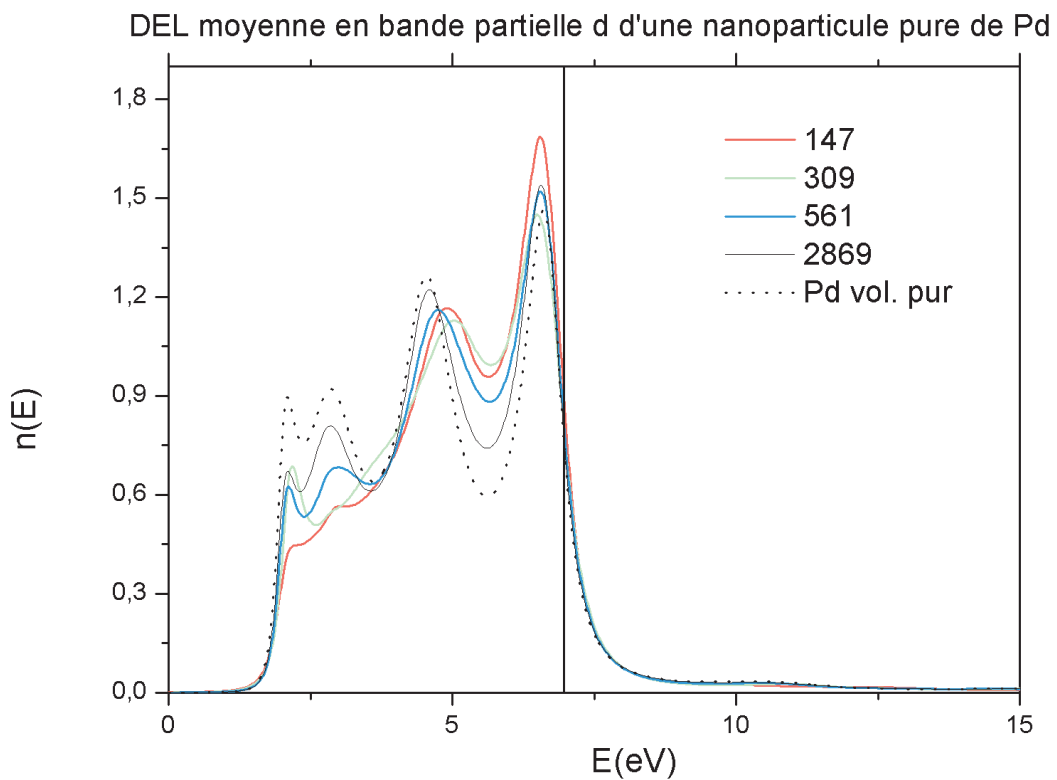


FIGURE 2.14 – Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d d’une nanoparticule pure de Pd en fonction de la taille de la particule.



(a)



(b)

FIGURE 2.15 – Représentation de la la DEL moyenne en bande partielle d d'une nanoparticule pure (a) d'Ir et (b) de Pd en fonction de la taille de la particule comparée à la forme de la

de Pd se trouvent au niveau du site de l'arête pure en Pd. La densité au niveau de fermi est minimale pour un atome de Pd dans le volume.

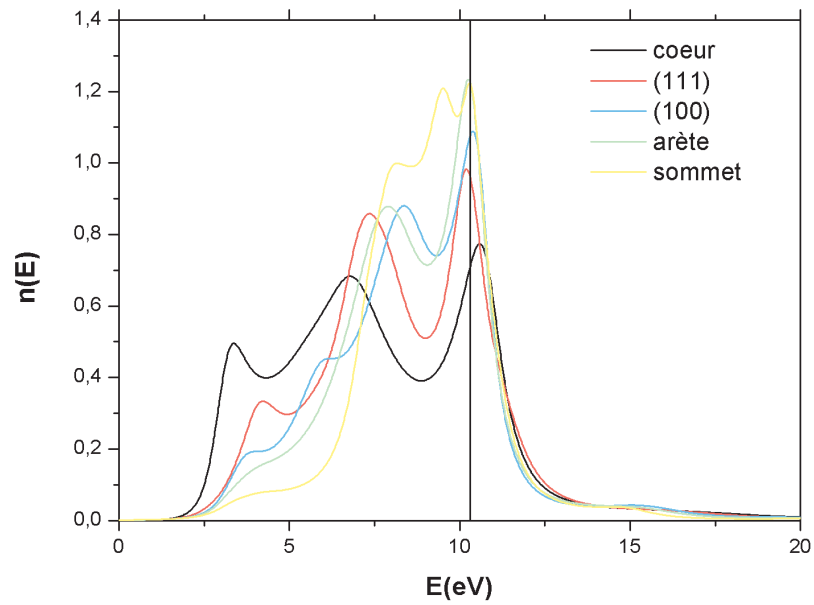
3 . 2 Évaluation de l'effet de taille, de site et d'alliage sur le centre de bande d (ε_d) et sur la largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) dans les nanoparticules d'IrPd

Les figures 2.18 et 2.19 représentent la variation des centres de bande d (ε_d) et largeurs à mi-hauteur de la bande d (W_d) de l'Ir et du Pd de nanoparticules pures et de nanoalliages de différentes tailles allant de 147 atomes à 2869 atomes.

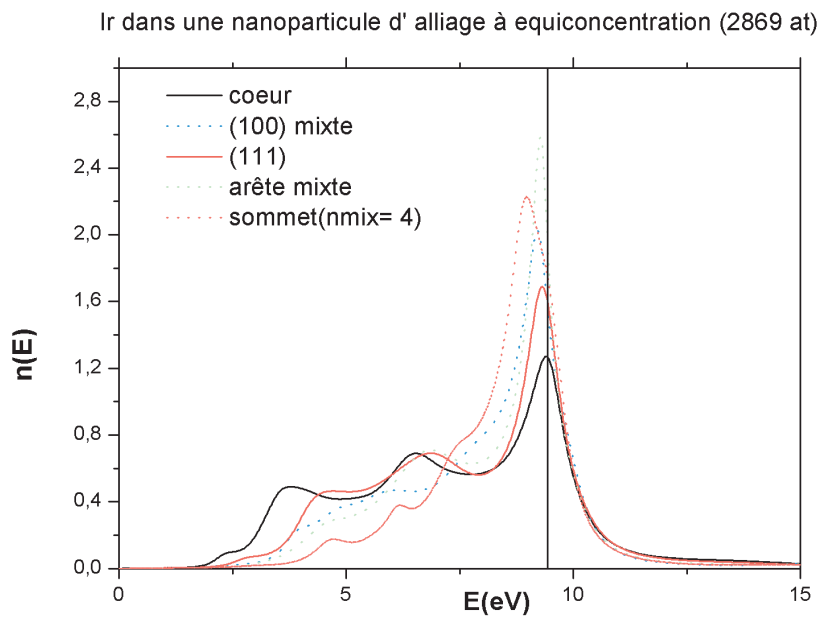
Pour différentes tailles des nanoparticules pures d'Ir et Pd, ε_d et W_d varient linéairement en fonction du nombre de coordination des sites. Une légère dispersion des points est observée mais globalement la même loi linéaire est suivie quelle que soit la taille des particules [8].

En général lorsqu'on est en présence d'un système pur, les ε_d et W_d ne varient pas beaucoup, la structure environnante proche du système ne changeant pas bien que la taille varie. C'est pourquoi on n'a pas de changement prononcé qui influence les bandes. Lorsqu'on étudie les nanoparticules d'alliages, les dispersions des valeurs de ε_d et W_d sont plus marquées car pour un même site on a cette fois des variations d'environnement chimique selon que l'on ait des sites avec coexistence entre Ir et Pd (mixtes) ou des sites avec des voisins de même nature. Mais là encore, on retrouve une variation que l'on peut ajuster avec une loi linéaire qui de plus est parallèle à la loi de variation de l'agrégat pur correspondant. On retrouve ici le même comportement que celui observé dans la thèse de L. Zosiak dans le cas de CoPt [8].

En effet, de même que pour CoPt, on trouve dans un premier temps que les centres de bandes varient linéairement avec la coordination de site indépendamment de la taille. Un ajustement linéaire montre que les droites obtenues associées aux agrégats purs d'une part et aux nanoalliages d'autre part ont (à peu près) la même pente liée directement à l'effet structural de changement de coordination. La droite correspondant aux nanoalliages est simplement décalée rigidement par rapport à la droite de l'agrégat pur correspondant, ce décalage rigide reflétant donc l'effet d'alliage lorsque l'on passe d'un agrégat pur à un agrégat d'alliage. Il est ainsi confirmé que l'on peut découpler les effets d'alliage et de structure sur l'évolution des paramètres caractéristiques que sont le déplacement de la bande d et la largeur de bande et ceci quelle que soit la tendance chimique du système à s'ordonner ou à démixer.

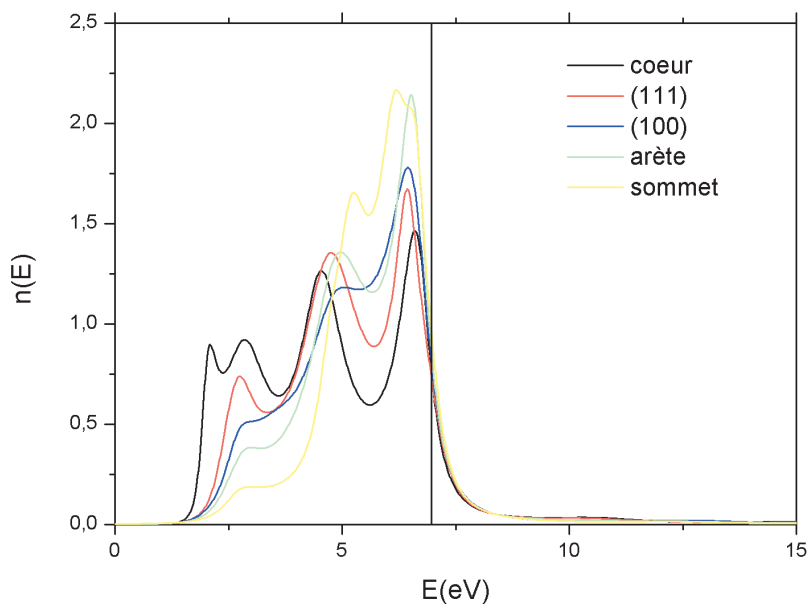


(a)

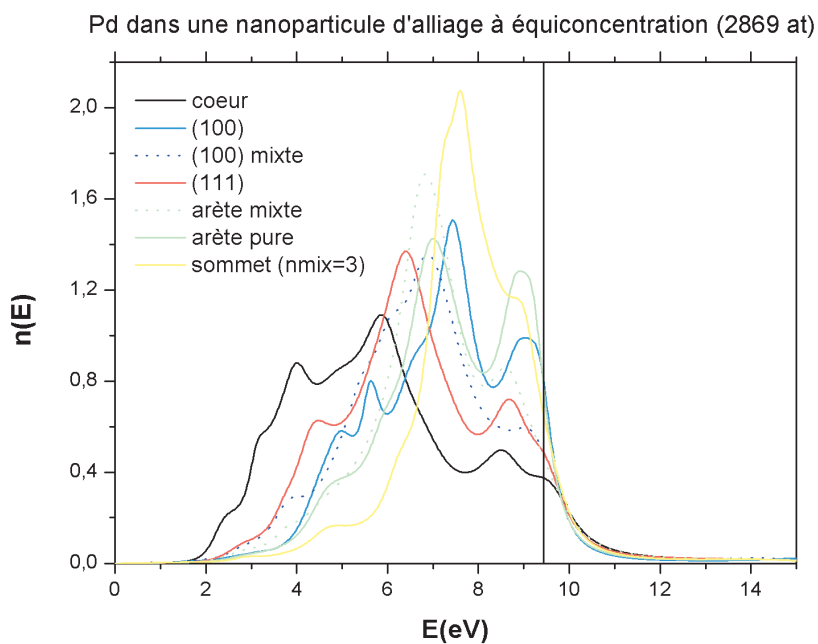


(b)

FIGURE 2.16 – DEL comparatives en bande partielle d de l'Ir dans un agrégat pur (a) et dans un agrégat d'alliage (b). La particule d'étude est composée de 2869 atomes.



(a)



(b)

FIGURE 2.17 – DEL comparatives en bande partielle d du Pd dans un agrégat pur (a) et dans un agrégat d'alliage (b). La particule d'étude est composée de 2869 atomes

Les variations linéaires obtenues permettent d'élaborer des lois de variations des paramètres caractéristiques de l'ordre chimique que sont le désordre diagonal et non-diagonal définis précédemment, en fonction de la taille des nanoalliages. D'après les études sur CoPt, ces lois ont été supposées pouvoir être généralisables à un grand nombre de couples de métaux de transition puisqu'elles ne requièrent que la connaissance des valeurs de centre et de largeur de bandes dans les agrégats purs et celles de l'alliage massif. Nous avons donc appliqué les formules de la thèse de L. Zosiak pour vérifier si elles sont valides pour IrPd.

3 . 3 Évaluation des densités d'états moyennes

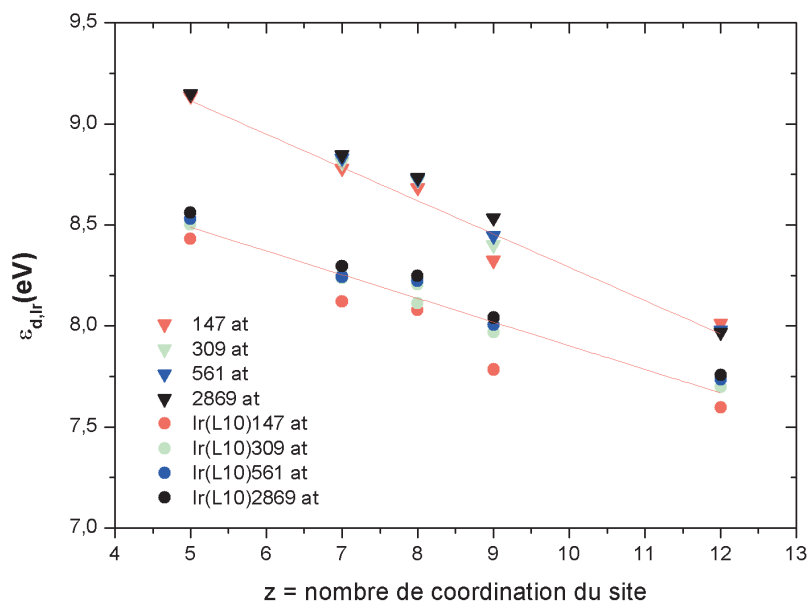
Pour avoir une idée sur le décalage de bande lorsqu'on passe d'un agrégat pur à un agrégat d'alliage bimétallique l'approche générale à faire est l'étude comparative de l'évolution des DEL moyennes en fonction de la taille et de la concentration (figure 2.20). Le calcul de moyenne se fait en utilisant la méthode des moyennes pondérées. Chaque valeur de la densité d'état (n_i où le site i peut être soit un site sommet, arête, facette (100) ou facette (111) ou le volume du système) est multipliée par un coefficient N_i (poids ou effectif) qui représente le nombre total d'atomes sur le site i étudié. Les produits sont ensuite sommés et le tout à diviser par le nombre total d'atomes N ($N = \sum_i N_i$) dans le système. Cette démarche est récapitulée par la formule 2.1 :

$$N_{moyenne} = \frac{\sum_i N_i \cdot n_i}{N} \quad (2.1)$$

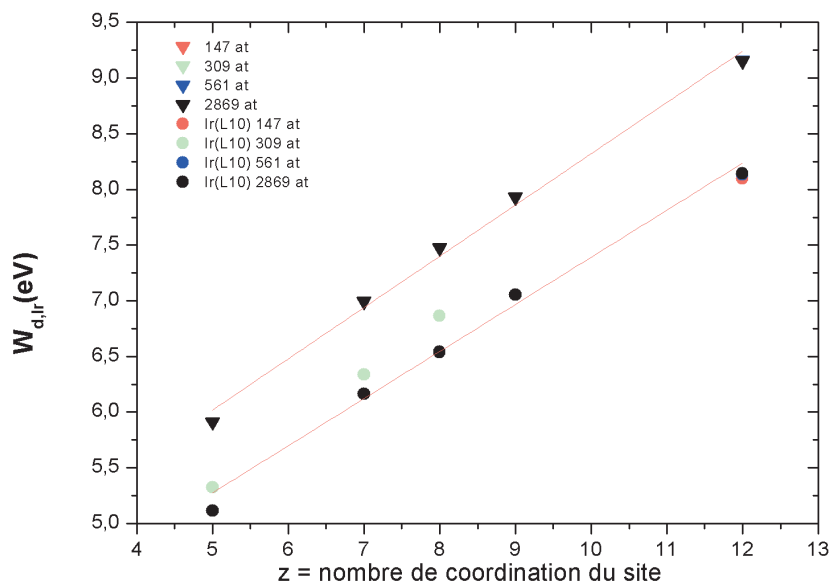
où

- i : représente les différents sites présents dans un cuboctaèdre (coeur, facette (111), facette (100), arête, sommet)
- N_i : nombre d'atomes sur chaque site i
- n_i : densité d'état au niveau du site i
- N : nombre total d'atomes dans le système. Dans notre cas, N peut être 147, 309, 561 ou 2869 atomes

D'après les figures 2.20 (a) et (b) le centre de bande d ne varie pas beaucoup en fonction de la taille de la nanoparticule et de la concentration en Ir et Pd à l'intérieur. Dans le cas de l'Ir, les largeurs de bande se resserrent par rapport à celle du volume tandis que pour Pd,

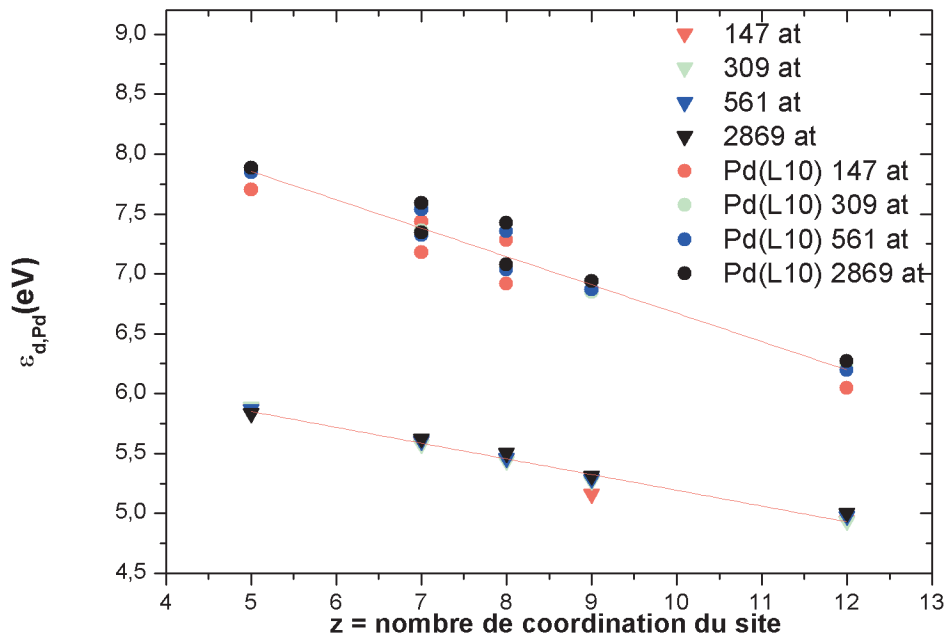


(a)

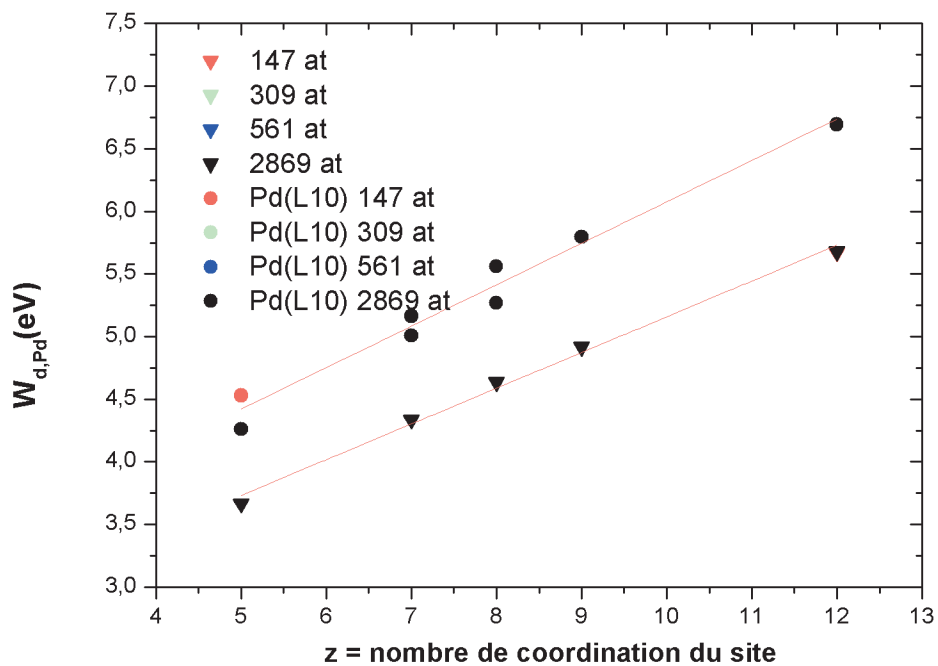


(b)

FIGURE 2.18 – Variation du centre de gravité (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d (b) de l'Ir en fonction du nombre de coordination des sites superficiels et de coeur. Les différentes tailles étudiées sont respectivement 147 atomes, 309 atomes, 561 atomes et 2869 atomes.



(a)



(b)

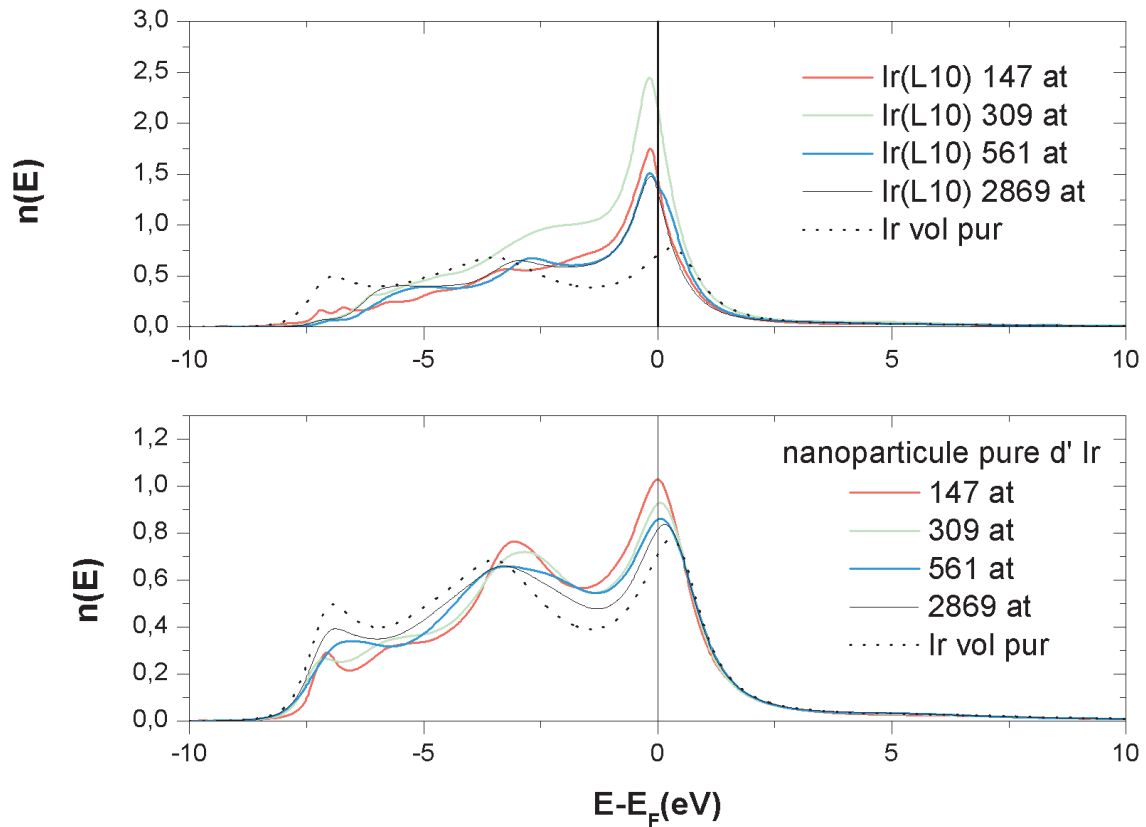
FIGURE 2.19 – Variation du centre de gravité (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d (b) de l'Ir en fonction du nombre de coordination des sites superficiels et de coeur. Les différentes tailles étudiées sont respectivement 147 atomes, 309 atomes, 561 atomes et 2869 atomes.

les bandes s'élargissent par rapport à un volume pur et en fonction de la taille dans l'alliage IrPd. On peut aussi remarquer une augmentation en moyenne de la densité au niveau de l'énergie de Fermi lorsque la taille diminue. Pour Pd, la densité d'état moyenne est maximale pour une taille de 147 atomes.

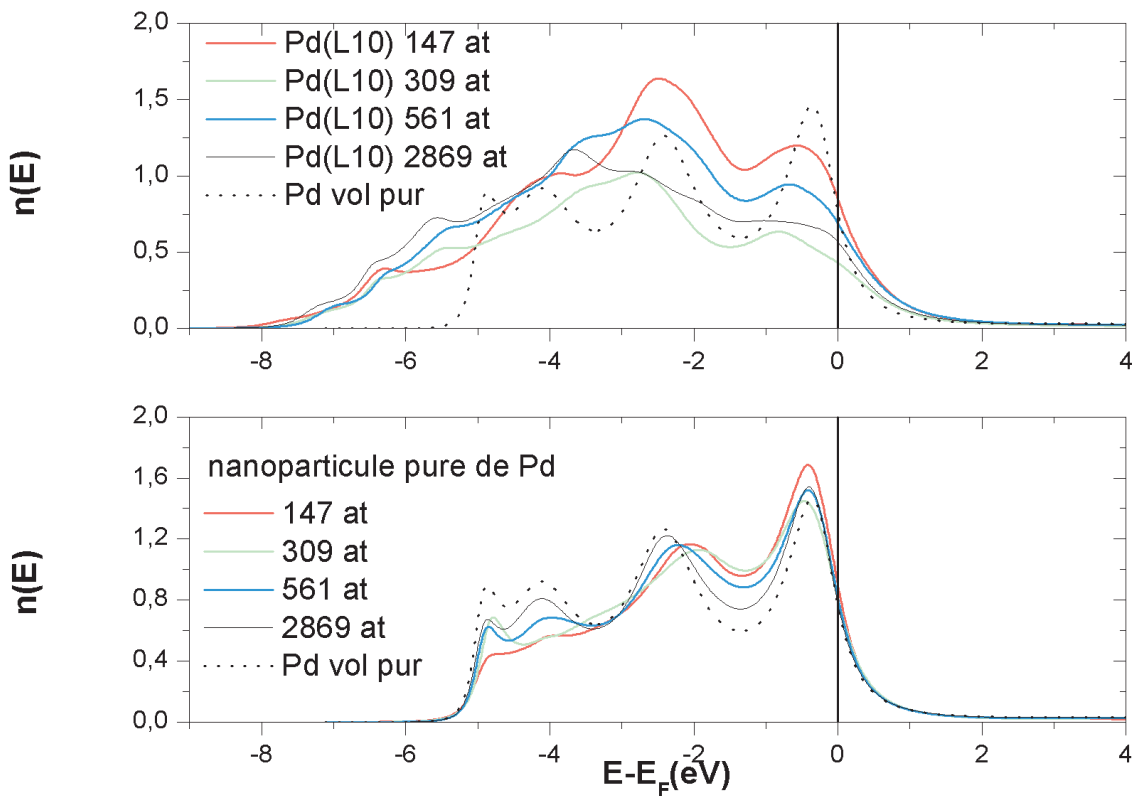
A partir de ces résultats de DEL moyennes ainsi que les données calculées dans la section précédente sur les variations des centres de bande d en fonction du nombre de coordination de sites il devient envisageable de prédire la tendance chimique dans les nanoalliages de métaux de transition, le principal objectif étant la possibilité de prédire cette tendance chimique pour différents nanoalliages de métaux de transition à différentes tailles de la nanoparticule. En effet, la tendance chimique d'un agrégat d'ordre n est liée aux paramètres $\delta_d^n = \varepsilon_n^{Ir} - \varepsilon_n^{Pd}$ et $\delta_{nd}^n = W_n^{Ir} - W_n^{Pd}$ calculés soit en moyennant les DEL de l'Ir et du Pd dans la nanoparticule, respectivement, soit en utilisant la loi analytique énoncée dans l'article de L. Zosiak et al. [14]. La moyenne effectuée sur les différentes configurations possibles pour chaque cas traité aboutit à une loi de variation de δ_d^n en fonction de la taille de l'agrégat. Analytiquement, cette loi s'écrit :

$$\delta_d^n = \delta_{d,0} + \Delta\varepsilon_{alloy}^{Ir} - \Delta\varepsilon_{alloy}^{Pd} + \sum_{Z=5,7,8,9} (x_Z^{Ir} \Delta\varepsilon_{site}^{Ir} - x_Z^{Pd} \Delta\varepsilon_{site}^{Pd}) \frac{N_Z}{N_{tot}} (Z - 12) \quad (2.2)$$

Un ajustement linéaire (voir figures 2.18 et 2.19) nous permet d'obtenir les valeurs de $\Delta\varepsilon_{site}^{Ir} = -0,0945eV$, $\Delta\varepsilon_{site}^{Pd} = -0,222eV$, $\Delta\varepsilon_{alloy}^{Ir} = -0,212eV$ et $\Delta\varepsilon_{alloy}^{Pd} = 1,268eV$. L'équation 2.2 se simplifie pour les alliages désordonnés ou pour les systèmes typiques $L1_0$, tant que $x_Z^a = 1$. Ainsi, il est possible de tracer le diagramme de cette loi analytique et de comparer les courbes obtenues aux valeurs calculées en moyennant toutes les DEL respectives de l'Ir et du Pd en alliages ordonnés de différentes tailles. Cela est illustré par la figure 2.21, sur laquelle on peut remarquer que la courbe théorique de la relation 2.2 se rapproche des résultats obtenus par simulation numérique à partir d'une taille de la nanoparticule suffisamment grande avec 2000 atomes et plus (ou en terme de diamètre comme utilisée sur la figure 2.21 ($N^{\frac{1}{3}} \approx 14$)). Un traitement similaire peut être appliqué pour déterminer δ_{nd} . Cette étude confirme la généralité de la loi analytique prédictive 2.2. L'utilisation de ces valeurs de paramètres de désordre diagonal et non diagonal sera le point que nous aborderons à la prochaine section.



(a)



(b)

FIGURE 2.20 – Représentation comparative de la variation de la DEL moyenne en bande partielle d d'un agrégat pur et d'un agrégat bimétallique à équiconcentration d'IrPd en fonction de la taille de la particule : (a) Ir pur et Ir dans un agrégat d'alliage IrPd et (b) Pd pur et Pd dans un agrégat d'alliage IrPd .

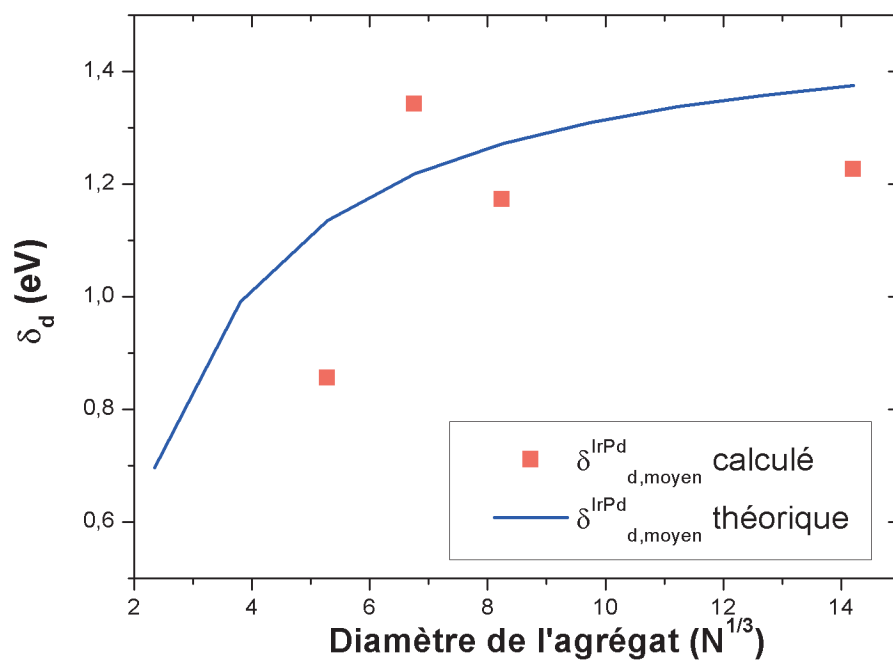


FIGURE 2.21 – Variation moyenne des paramètres moyens de désordre diagonal et non diagonal dans une nanoparticule d'alliage d'IrPd pour une taille de la nanoparticule variant de 147 atomes à 2869 atomes.

A	Co	Ir
B	Pt	Pd
N_e	8,5	8,5
$\delta_{d,0}$	2,164	2,964
$\delta_{nd,0}$	-2,876	3,474
δ_d	1,0268	1,426
δ_{nd}	-1,181	1,451

TABLE 2.9 – Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] avant et après traitement autocohérent de charge pour les alliages à equiconcentration CoPt et IrPd. Selon notre notation $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ et $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$. $\delta_{d,0}$ et $\delta_{nd,0}$ sont les valeurs tirées de l'ouvrage de [6].

4. Étude comparative de l'évolution de la tendance chimique

4 . 1 Tendence chimique des systèmes volumiques

4 . 1 . 1 Systèmes à équiconcentration

Etant donné notre objectif de montrer la possibilité de prédire la tendance chimique d'un système bimétallique à partir de la structure électronique, nous avons placé nos deux alliages massifs CoPt et IrPd sur la cartographie de tendance chimique déjà établie dans l'article de J.H. Los [5]. A titre de rappel, les alliages bimétalliques étudiés ici sont des modèles de type $L1_0$, pas nécessairement liés à la réalité, utilisés pour avoir une idée de l'évolution de comportement chimique d'un système mixte comparé à un système pur. En utilisant les paramètres de désordre diagonal δ_d (axe horizontal en haut), le paramètre de désordre non diagonal δ_{nd} (axes verticaux) et la valeur moyenne de remplissage de l'orbital atomique d notée N_e (axe horizontal bas) les résultats sont reportés sur la figure 2.22. Notons que d'après la convention de l'article [5] seule la valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d est celle obtenue après autocohérence. Les valeurs utilisées pour placer nos alliages sur les différentes cartographies sont récapitulées dans le tableau 2.9.

D'après la figure 2.22 on peut remarquer que CoPt montre une tendance à l'ordre tandis que l'IrPd montre une tendance à la séparation de phase (démixtion). Ce résultat est en accord avec les diagrammes de phase volumiques connus de ces alliages bimétalliques [12].

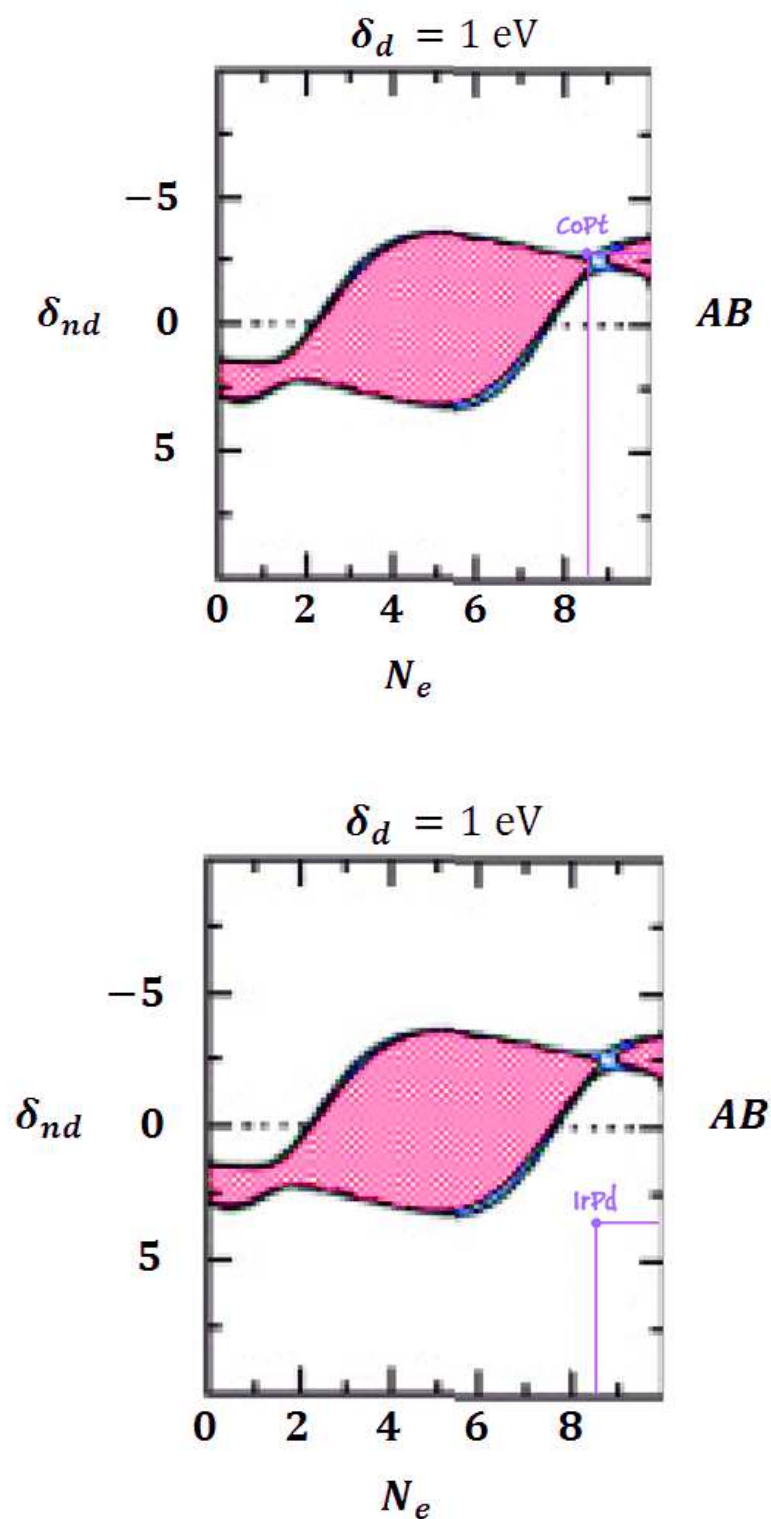


FIGURE 2.22 – Prédiction de la tendance chimique des alliages à équiconcentration CoPt et IrPd en utilisant la cartographie de J.H. Los et al. [5]. La carte utilisée est celle correspondant à un alliage AB tel que $\delta_d = 1 \text{ eV}$. Les valeurs de δ_d spécifiques à chaque système sont obtenues après traitement autocohérent. $\delta_d^{\text{CoPt}} \sim 1 \text{ eV}$ et $\delta_d^{\text{IrPd}} = 1,426 \text{ eV}$

4 . 1 . 2 Systèmes avec une impureté substituée en volume

Les données utilisées pour placer nos alliages sur la cartographie de J.H. Los sont basées ici des valeurs locales c'est à dire que les différentes variations des paramètres de désordre diagonal et non diagonal sont calculées en se référant aux atomes voisins de l'impureté selon les valeurs dans les tableaux 2.2, 2.3. D'après la figure 2.23 (a) et (b), le fait d'échanger l'impureté Co et Pt n'influe pas sur la tendance chimique générale du système. On peut constater que le système présente toujours une tendance à s'ordonner chimiquement. Ce résultat confirme que l'alliage bimétallique CoPt est un système à forte tendance à l'ordre quelle que soit la concentration en atomes de Co ou de Pt. En étudiant le cas de l'IrPd (figure 2.23 (c),(d)) on observe une possibilité de changement de situation. La tendance chimique du système change en fonction de la concentration du système A_cB_{1-c} . Dans le cas d'un système dilué constitué d'une impureté atomique de Pd dans un volume d'Ir, le système a tendance à démixer, ce résultat étant attendu d'après le diagramme de phase. Toutefois lorsqu'on passe au cas inverse en étudiant cette fois-ci le cas de l'impureté d'Ir dans du Pd, on peut constater que le système se trouve maintenant dans une zone de tendance à l'ordre (figure 2.23 (c)). On notera cependant que nous avons utilisé la cartographie $\delta_d = 1eV$ même si on a un $\delta_d^{calcul} = 0,662eV$ pour le système Pd(Ir). En effet, la cartographie de tendance chimique pour un $\delta_d < 1eV$ n'était pas disponible. Par approximation on a donc utilisé la carte correspondant à $\delta_d = 1eV$ pour prédire le comportement chimique probable du système Pd(Ir). Si on veut faire une extrapolation des cartes B(A) (voir Fig. 1.11 du chapitre 1), on remarquera que la zone de tendance à l'ordre se déforme progressivement lorsque δ_d diminue. Sa surface se réduit et se décolle progressivement de l'axe vertical de droite, ceci pouvant laisser penser qu'avec $\delta_d < 1eV$ l'évolution de la carte ferait sortir Pd(Ir) de la zone de tendance à l'ordre par rapport à la représentation de la figure 2.23 (c).

4 . 1 . 3 Possibilité de changement de tendance : système NiAu ?

L'étude précédente a soulevé la question de la possibilité de détecter un changement de tendance chimique pour un système, comme le passage d'une tendance à la démixtion vers une tendance à l'ordre en partant d'un système concentré vers un système dilué. Afin de se faire une idée sur les possibilités de changements de tendance chimique suggérées par le cas des systèmes dilués, nous avons étudié le système NiAu connu pour être un système à forte

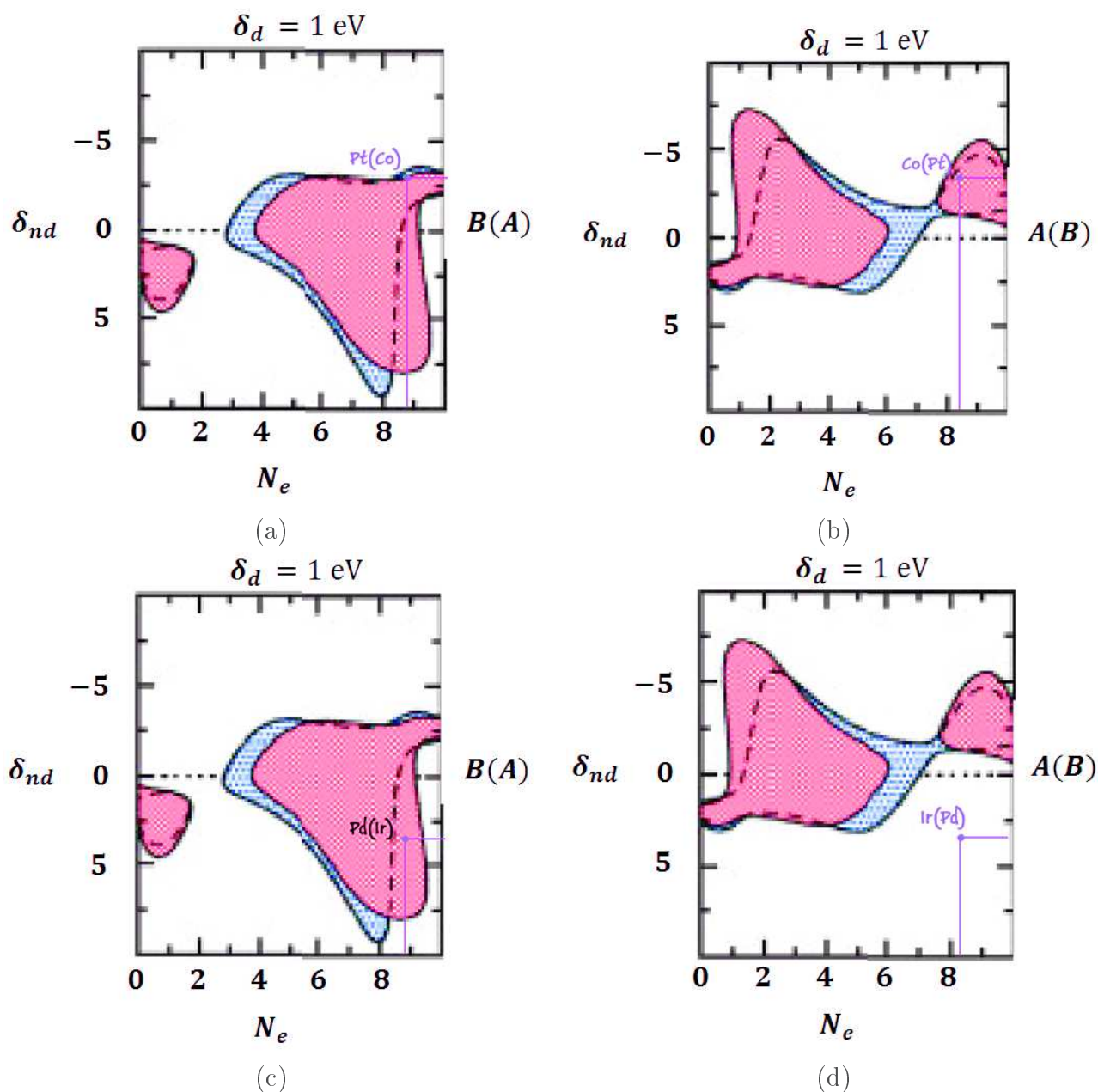
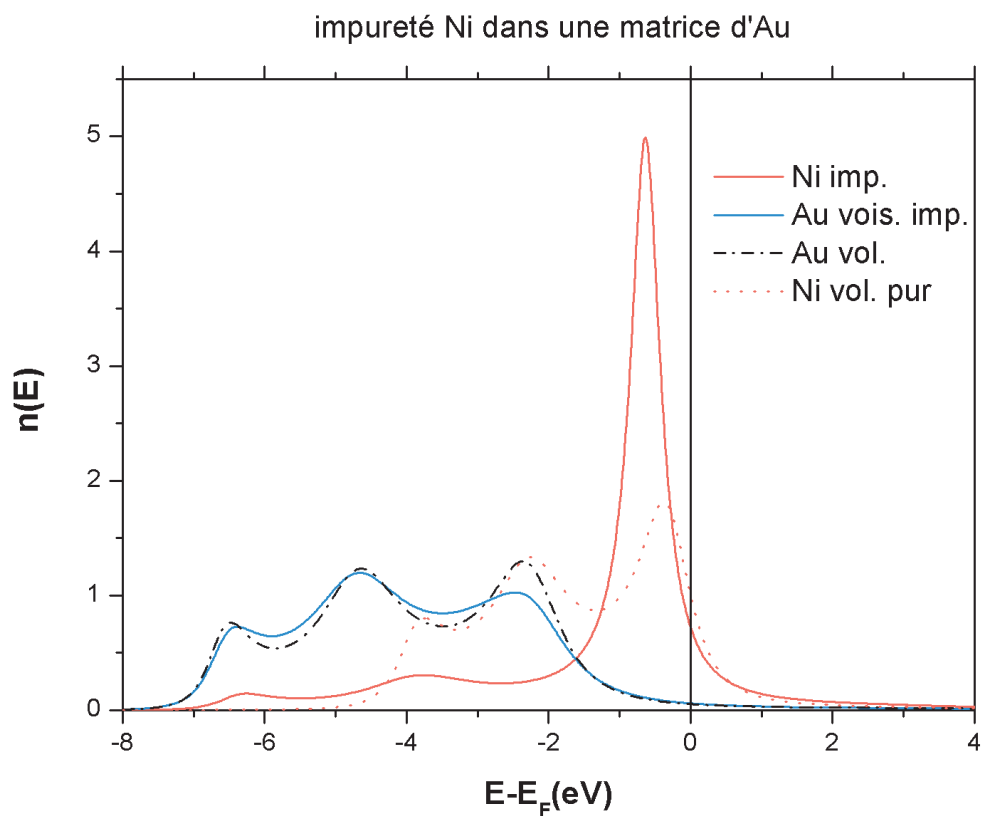


FIGURE 2.23 – Prédiction de la tendance chimique des systèmes constitués d'impureté en volume Co(a) dans du Pt, Pt(b) dans du Co, Ir(c) dans du Pd, Pd(d) dans de l'Ir. Les paramètres δ_d sont des données calculées localement c'est à dire obtenues par rapport aux atomes voisins de l'impureté. Les cartographies de J.H. Los et al. [5] utilisées sont celles à 1eV pour les systèmes Pt(Co) et Co(Pt) de même pour les systèmes Pd(Ir) et Ir(Pd). Les valeurs respectives de δ_d spécifiques à chaque système sont : $\delta_d^{Pt(Co)} = 1,071 \text{ eV}$, $\delta_d^{Co(Pt)} = 1,070 \text{ eV}$, $\delta_d^{Pd(Ir)} = 0,662 \text{ eV}$ et $\delta_d^{Ir(Pd)} = 1,046 \text{ eV}$.

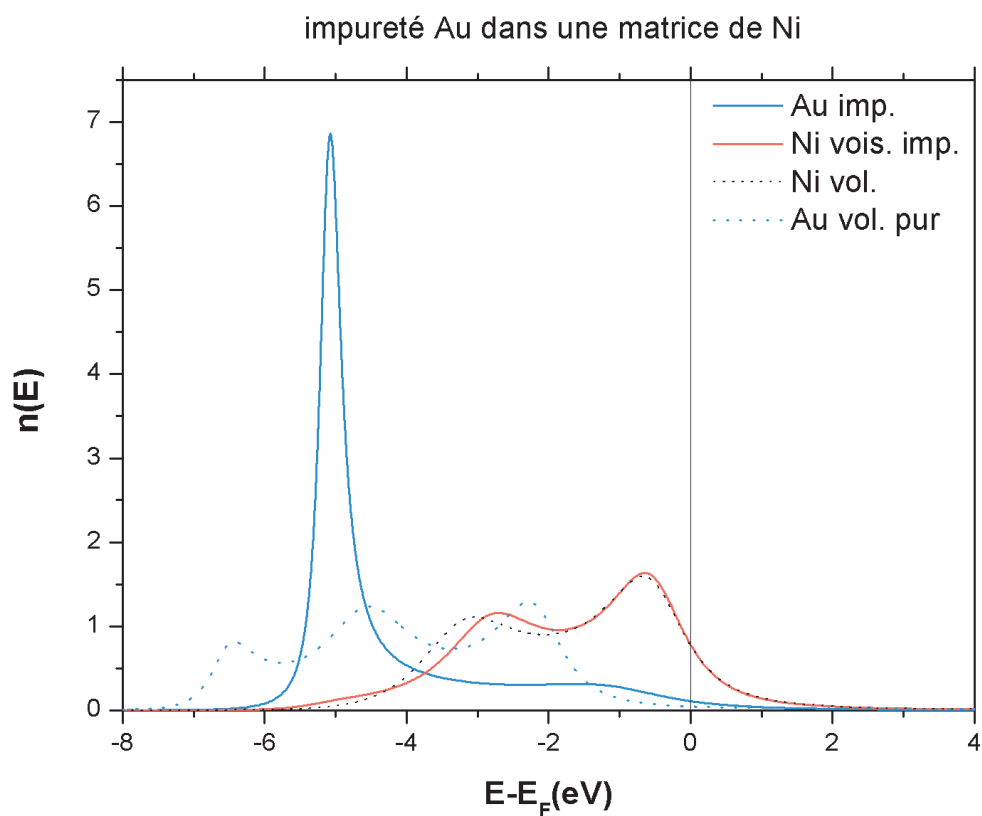
tendance à la démixtion en volume.

Nous avons commencé par calculer les DEL, représentées sur la figure 2.24, pour tracer les évolutions de déplacements de centres de bande d de la même manière que dans la section 1 de ce chapitre. D'une manière générale les sous-bandes d se rapprochent lorsqu'on passe du système pur au système mixte et ceci quelle que soit la concentration. Si dans le cas de l'impureté de Ni, la DEL de Ni est représentée par un pic aux alentours de l'énergie de Fermi du système, pour l'Au en impureté, la présence de ce pic se trouve en bas de bande avec une forte densité. Pour NiAu, si avant autocohérence $\delta_{d,0}^{NiAu} = 4eV$, lorsque la concentration en Au varie on observe une diminution du paramètre de désordre diagonal à $2,5eV$ et cette valeur est gardée constante tout au long du passage du système d'une impureté pur d'Au à un système avec impureté Ni en passant par le système à équiconcentration (figure 2.25). On a donc un comportement très symétrique semblable à celui de CoPt et déjà expliqué précédemment. On retrouve d'ailleurs le système AuNi dans la même catégorie sur la cartographie de la section 1.3 (figure 2.9). L'étape suivante du travail est d'adopter la même démarche que dans l'étude de l'alliage bimétallique IrPd pour placer nos systèmes AuNi, Au(Ni) et Ni(Au) sur les cartographies de J.H. Los.

Cette fois-ci, comme $2eV < \delta_d < 3eV$ tant pour l'alliage à équiconcentration que pour les systèmes dilués, nous avons utilisé les deux cartographies à 2 eV et à 3 eV et placé nos systèmes en même temps sur les deux cartes. Entre 2 eV et 3 eV, les cartographies de J.H. Los et al. [5] prédisent que le système à équiconcentration NiAu présente une tendance chimique à la démixtion (voir figure 2.26 (a,b)) ce qui est attendu d'après le diagramme de phase de ce système présentant une importante lacune de miscibilité [12]. D'après la figure 2.27(a,b) notre système dilué avec impureté Ni ou Au se trouve systématiquement dans la zone de tendance à l'ordre. Comme on a un système avec une valeur de $W_{avg} = 4,72eV$, la prédiction de tendance se fait en regardant la zone rose sur la carte, ce qui confirme bien qu'on est dans une zone de tendance à l'ordre dans le cas des systèmes dilués. Des incertitudes quant à nos calculs doivent être considérées en ce qui concerne l'effet de taille atomique (Au et Ni ont des tailles atomiques très différentes) et l'effet de magnétisme qui peuvent aussi modifier la tendance chimique, ces deux effets n'ayant pas été pris en compte dans ce travail. Néanmoins, ces résultats montrent qu'il est envisageable pour un système à démixtion de passer à une tendance à l'ordre en particulier dans le cas dilué, notamment si



(a)



(b)

FIGURE 2.24 – DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Ni(a), Au(b) respectivement dans le volume. Ni est représenté en bleu et Au en rouge.

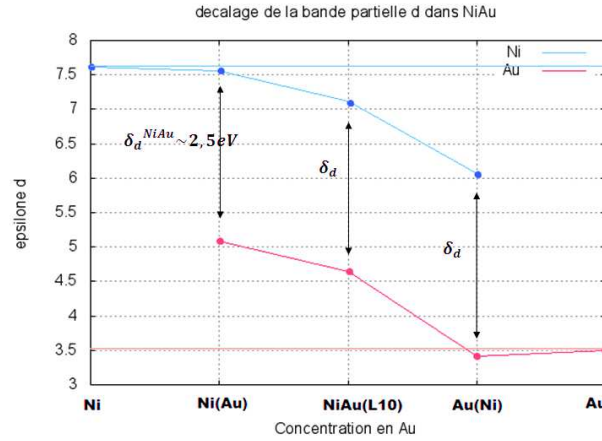


FIGURE 2.25 – Schéma du décalage de la bande partielle d calculée en liaisons fortes en fonction de la concentration en Au dans un alliage AuNi.

	Modèle	Système	N_e	δ_d	δ_{nd}
Impureté en volume	A(B)	$Ni(Au)$	9,25	2,543	-0,763
	B(A)	$Au(Ni)$	9,75	2,703	-0,840
Monocouche	A/B	$Ni_{MC}/Au(111)$	9,75	2,472	-1,592
	B/A	$Au_{MC}/Ni(111)$	9,25	1,571	-0,330
Impureté dans la surface	A(B)	$Ni(Au)$	9,25	1,785	-0,114
	B(A)	$Au(Ni)$	9,75	2,809	-1,436

TABLE 2.10 – Valeurs des paramètres de désordre diagonal δ_d [eV] et non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système d'alliage bimétallique NiAu avec impureté en volume de Ni et d'au respectivement, en alliage à équiconcentration, en monocouche et pour un système avec impureté dans la surface.

on voit l'extension importante des zones "roses" pour les cartographies à 2eV et 3eV sur la figure 2.27.

Nous avons regardé de plus près l'évolution des paramètres δ_d et δ_{nd} en fonction de la structure atomique du système AuNi. Ainsi, nous avons exploré des systèmes de NiAu avec présence de surface, monocouches et impuretés atomiques dans la surface. Les valeurs des δ_d et δ_{nd} respectives selon les systèmes correspondants sont récapitulées dans le tableau 2.10.

Finalement d'après les valeurs calculées (tableau 2.10) les tendances chimiques prédites ne changent pas, on a toujours des tendances à l'ordre pour le système binaire NiAu quand on considère des systèmes dilués en volume ou sous forme de monocouches. La prédiction d'une tendance chimique à l'ordre dans le cas d'une monocouche d'au sur du substrat de Ni(111) coïncide avec les résultats expérimentaux en STM (Scanning Tunneling Microscopy)

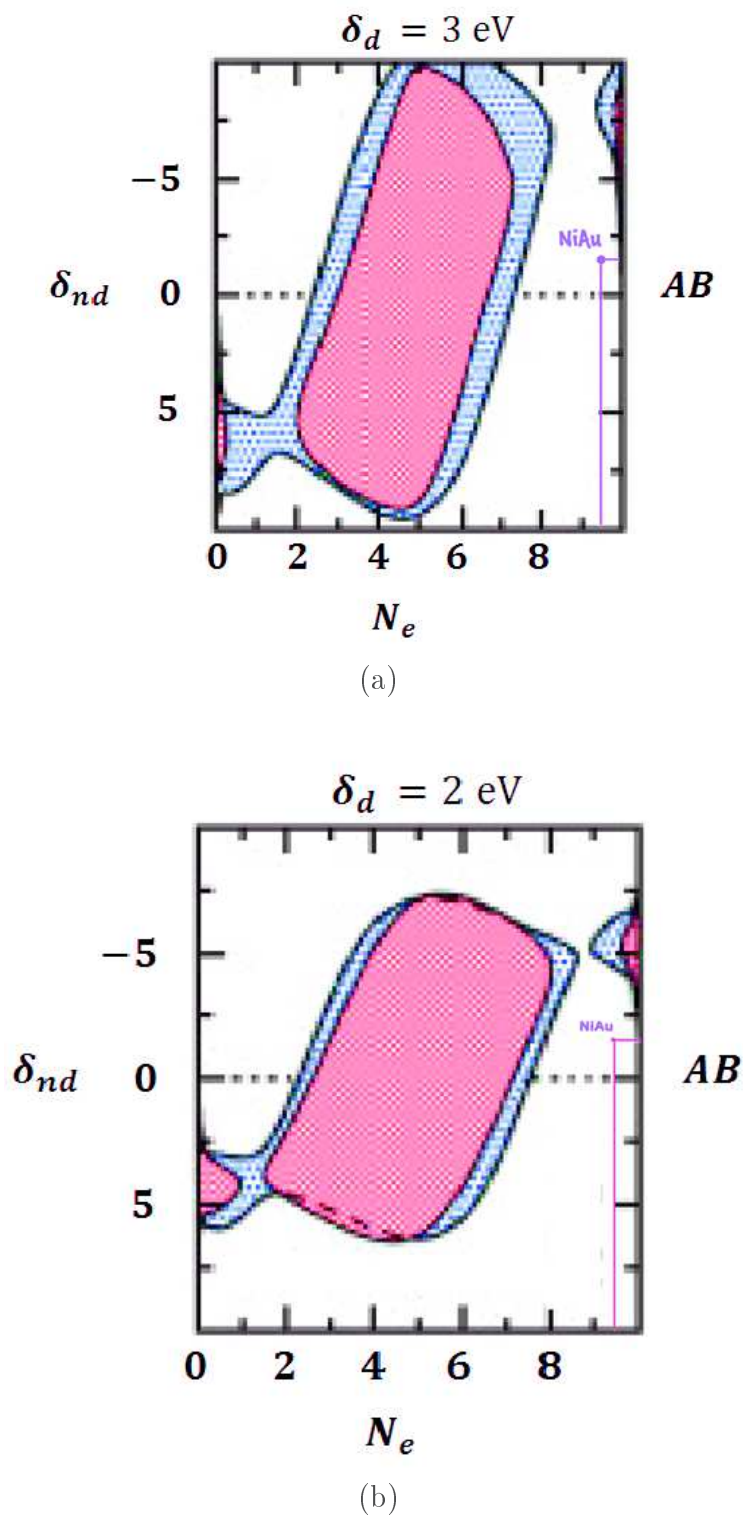


FIGURE 2.26 – Prédiction de la tendance chimique de l’alliage à équiconcentration NiAu en utilisant la cartographie de J.H. Los et al.[5]. Les cartes utilisées sont celles correspondant à un alliage AB tel que $\delta_d = 3 \text{ eV}$ (a) ou 2 eV (b). $\delta_d^{\text{NiAu}} = 2,55 \text{ eV}$ après traitement autocohérent de charge.

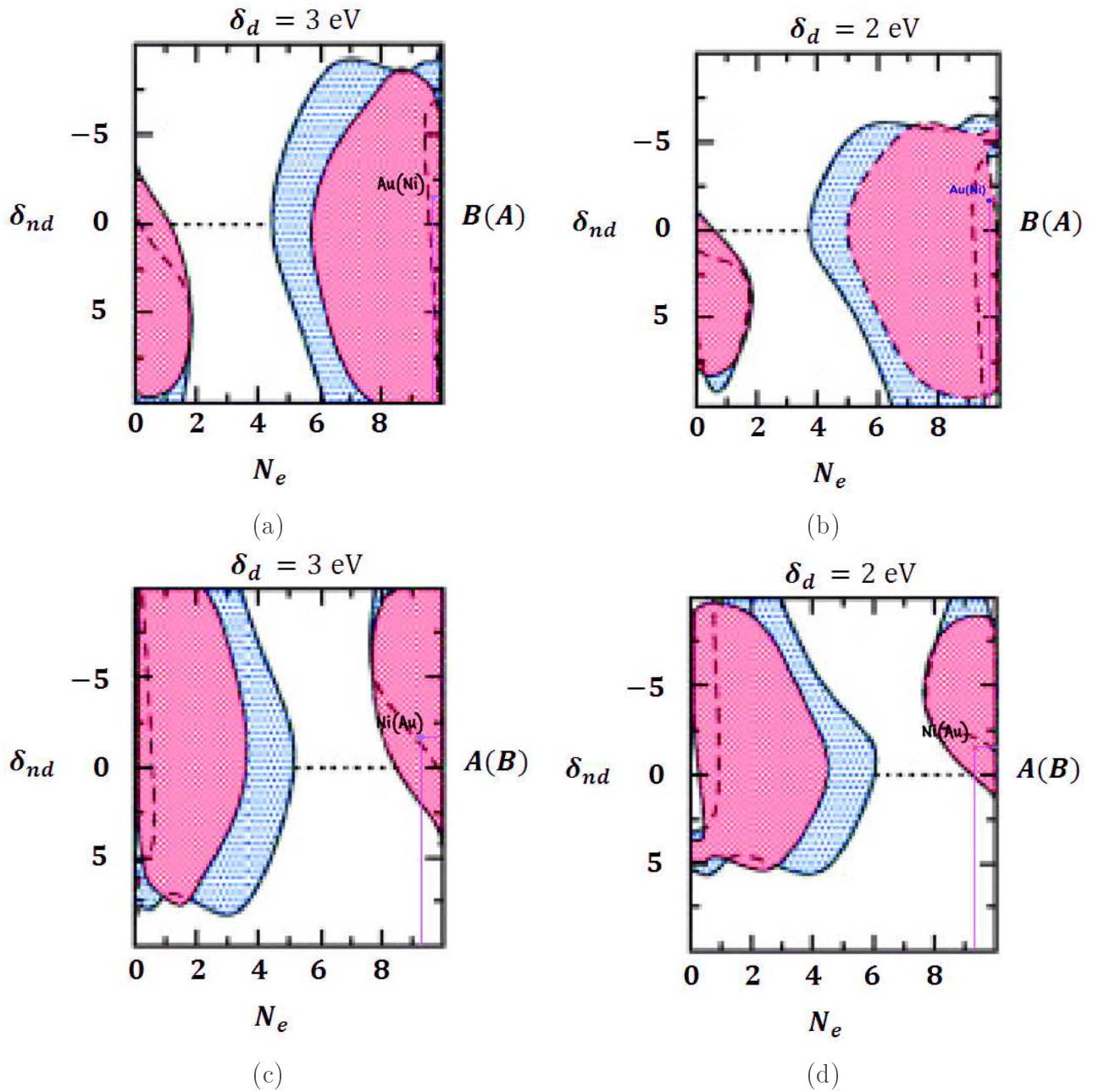


FIGURE 2.27 – Prédiction de la tendance chimique des systèmes constitués d'impureté en volume Ni(a,b) dans de l' Au, et de l' Au(c,d) dans du Ni. Les paramètres δ_d sont des données calculées localement c'est à dire obtenues par rapport aux atomes voisins de l'impureté. La première colonne sont les prédictions faites à partir de la carte à $\delta_d = 3 \text{ eV}$ et la deuxième colonne pour $\delta_d = 2 \text{ eV}$. Les valeurs respectives de δ_d pour les deux cas étudiés sont $\delta_d^{Au(Ni)} = 2,703 \text{ eV}$ et $\delta_d^{Ni(Au)} = 2,543 \text{ eV}$.

obtenus par J. Jacobsen [13]. Le dépôt d'une monocouche d'Au sur du Ni(111) conduit à un phénomène de dislocation au format triangulaire causée par le fort désaccord des paramètres de maille (16%) induit par la différence de taille atomique entre Ni et Au [13]. Dans cette reconstruction, des atomes de Ni s'insèrent dans la couche d'Au sous forme d'un alliage de surface ce qui était inattendu pour un système à la tendance à démixer. En conclusion, les systèmes dilués sont des systèmes pour lesquels on peut envisager des changements de tendance chimique.

Concernant le système AuNi, une perspective serait de considérer plus de paramètres pour mieux le représenter. Comme déjà mentionné, citons le cas de la prise en compte de l'effet de relaxation atomique dans le cas du NiAu sachant que cela pourrait avoir une influence importante notamment dans le cas de l'impureté et le cas de la prise en compte du magnétisme qui pourrait avoir un effet sur les positionnements des systèmes sur les cartographies notamment par l'effet de remplissage effectif différent du système non magnétique [15].

4 . 2 Tendance chimique des systèmes de nanoparticules d'alliage bimétallique

Ce paragraphe sera consacré à l'évaluation de la tendance chimique des nanoparticules d'alliage IrPd en fonction de la variation de la taille de notre nanoparticule (147 atomes à 2869 atomes). Pour ce faire nous utiliserons les données moyennes pour le δ_{nd} comme pour le δ_d , soient donc des valeurs moyennées sur les différents sites. Effectuer une approche moyenne est nécessaire étant donné le grand nombre de sites inéquivalents présents dans la nanoparticule et pour avoir une tendance globale. Bien entendu, il pourrait aussi être utile d'avoir des tendances locales dans ces systèmes inhomogènes.

Sur la carte issue du travail sur le CoPt, déjà établie dans le travail de L.Zosiak et al. [8] nous avons placé les points correspondant aux nanoparticules d'alliage IrPd à équiconcentration (voir figure 2.28). On peut voir que la tendance chimique du système reste une tendance à la démixtion. L'effet d'autocohérence diminue les paramètres de désordre non diagonal mais ce changement ne modifie pas la tendance chimique. On peut le constater sur la carte en faisant une comparaison entre le point correspondant au 'volume' (point qui représente le système à l'état pur en utilisant les valeurs théoriques de D.A Papaconstantopoulos) et ceux

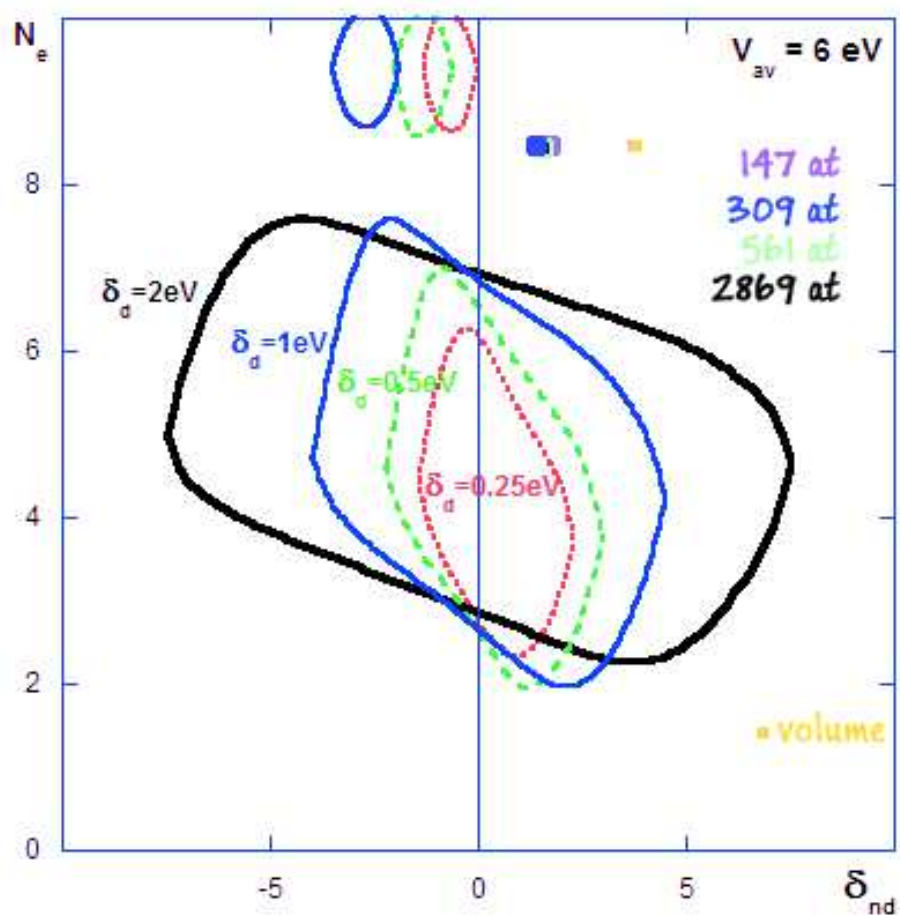


FIGURE 2.28 – Cartographie de tendance chimique des systèmes de nanoparticules d’alliage bimétallique d’IrPd. Les paramètres δ_{nd} sont des données moyennées sur les différents sites du système.

correspondant aux nanoparticules et ceux avec les tailles qui varient. Au final une variation de δ_{nd} entre valeurs avant et après autocohérence ne va pas changer la tendance de l'IrPd, il reste à forte tendance à la démixtion dans tous les cas.

Bibliographie

- [1] Francesca Baletto, Riccardo Ferrando. *Structural properties of nanoclusters : Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*. Reviews of Modern Physics. Volume 77, No.1, January 2015
- [2] C. Mottet (Thèse de doctorat 1997). *Étude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : application au système CoAu*. Université de la Méditerranée Aix-Marseille II. Faculté des Sciences de Luminy.
- [3] A. Jaafar, C. Goyhenex, G. Tréglia *Rules for tight binding calculations in bi-metallic compounds based on density functional theory : the case of CoAu*. J. Phys Condes. Mat., 22(50) 505503 (2010)
- [4] C. Goyhenex, G. Tréglia *Unified picture of d- band and core level shifts in transition metal alloys*. Phys. Rev. B 83. 075101 (2011)
- [5] J.H. Los, C.Mottet, G.Tréglia, C.Goyhenex. *Ordering trends in transition metal alloys from tight binding electronic structure calculations*. Physical Review B84, 180202(R)(2011)
- [6] D.A. Papaconstantopoulos. *Handbook of electronic structure of elemental solids*. Plenum, New York (1986)
- [7] F. Ducastelle. *Order and Phase Stability in Alloys*. North-Holland, Amsterdam (1991)
- [8] L. Zosiak. (Thèse 2013) *Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters*. Kraków.
- [9] Y-S. Lee, K-Y. Lim, Y-D. Chung, C-N. Wang, et Y. Jeon. Surf. Interface Anal. 30, 475(2000)

-
- [10] M.C Desjonquères et D. Spanjaard. Concepts in surface physics. Second Edition. Springer. (1995). p 243
- [11] C. Mottet, G. Tréglià, B. Legrand. *Electronic structure of Pd clusters in the tight-binding approximation : influence of spd-hybridization (1996)*. Surface Science 352-354/675-679.
- [12] F.R de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. *Cohesion in metals. Transition metal alloys*. North Holland. 1988
- [13] J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, J.K. Nørskov. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces. Phys. rev. letters. 75, 3 (17 July 1995)
- [14] L. Zosiak, C.Goyhenex, R. Kozubski, G. Tréglià.(2013) *Disentangling coordination and alloy effects in transition metal nanoalloys from their electronic structure*. Phys. rev. B. 88, 014205
- [15] S. Karoui, H. Amara, B. Legrand, F. Ducastelle.J. Phys. Condens. Matter 25 (2013) 056005.

Chapitre 3

Étude du nanoalliage IrPd par la méthode Monte Carlo

Contenus

1. **Travail préliminaire en volume : Monte Carlo utilisant le TBIM**
 2. **Arrangement chimique à basse température : 10 K à 300 K (MC-TBIM)**
 - 2 . 1 Etude de la ségrégation de Pd en surface
 - 2 . 2 Evolution du coeur d'Ir : MC-TBIM
 3. **Arrangement chimique en fonction de la température et de la concentration**
 - 3 . 1 Isothermes de ségrégation (MC-TBIM)
 - 3 . 2 Etude des taux moyens d'occupation par site (MC-TBIM)
 4. **Monte Carlo avec déplacements atomiques (SMA)**
 5. **Effet des relaxations atomiques en Dynamique Moléculaire trempée (TB-QMD)**
 - 5 . 1 Détermination de la position favorable pour un atome d'impureté Ir dans une nanoparticule d'IrPd
 - 5 . 2 Cartographie de pressions locales
 - 5 . 3 Effets de relaxation sur le cœur d'Ir d'une nanoparticule Ir@Pd
-

Les calculs de structure électronique développés dans le chapitre précédent nous ont permis de définir les principaux paramètres pilotant l'ordre chimique au niveau des systèmes bimétalliques. Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur l'étude du nanoalliage IrPd. Il

a été montré que l'alliage bimétallique IrPd avait un rendement élevé pour l'oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène (PROX)[1, 2]. Malgré ces propriétés intéressantes encore peu d'études théoriques ont été conduites sur cet alliage. Il existe ainsi quelques travaux de DFT (Density Functional Theory) qui ont été entrepris. Nous pouvons citer comme exemple l'analyse du comportement à la surface de composés IrPd au cours de la modélisation du phénomène d'adsorption de l'hydrogène [3, 4] ou l'étude menée par Johnston et al. concernant la détermination de la structure la plus probable des agrégats de petite taille (inférieur à 10 atomes) [5]. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude de la structure et de l'arrangement chimique de nanoparticules d'IrPd pour obtenir des données comparables avec l'expérience. Dans ce cadre d'étude, nous avons tout d'abord mis en œuvre des simulations numériques de type Monte Carlo pour déterminer l'influence des paramètres thermodynamiques (température et concentration) sur la structure atomique finale de l'IrPd. Nous avons également utilisé la méthode de Dynamique Moléculaire classique en tant qu'outil de relaxation atomique pour affiner les résultats en ce qui concerne les effets de taille atomique sur les configurations chimiques obtenues. Ainsi, nous avons pu étudier l'évolution des configurations en fonction de la température et de la concentration de Pd. Comme modèle d'étude nous avons choisi un cuboctaèdre de taille fixe soit 561 atomes, taille équivalente à une particule de diamètre de l'ordre de 2 nm, taille typique des nanoparticules catalytiques.

Dans un premier temps nous avons utilisé la méthode Monte Carlo dont l'hamiltonien du système est modélisé selon le modèle TBIM issu des liaisons fortes. La procédure Monte Carlo consiste à échanger deux atomes tirés au hasard telle que l'acceptation de l'échange soit conditionnée par la valeur de la différence d'énergie entre configuration initiale et finale (voir chapitre 1. section 4.2). Cette première étape a pour objectif de déterminer l'arrangement chimique du système sous l'influence de la variation de la température et de voir en détail le comportement de ségrégation en fonction de la concentration. Ensuite nous avons utilisé le Monte Carlo avec déplacements atomiques locaux (voir chapitre 1, section 4.4). L'énergie, dans ce cas, est modélisée par un potentiel à n-corps basé sur l'approximation du second moment (SMA) des liaisons fortes pour lequel les interactions interatomique sont étendues jusqu'aux seconds voisins. Nous avons utilisé cette méthode en particulier pour déterminer le site le plus favorable pour un atome d'Ir (impureté) dans une nanoparticule

cuboctaédrique de Pd et pour comprendre l'évolution de la structure du cœur d'Ir dans une nanoparticule d'IrPd en utilisant la notion d'occupation moyenne par site. Enfin nous avons voulu approfondir notre étude sur le mode d'occupation des sites en sous surface (sous la coquille de Pd) en utilisant la dynamique moléculaire trempée et la notion de pression locale. Cette démarche a été motivée par les résultats récents obtenus par A. De Clercq et al. [18] sur l'alliage PtPd montrant que la substitution d'un atome de Pd par du Pt sous un site sommet d'une nanoparticule de Pd augmente les contraintes locales au niveau du site même ce qui conduit à l'hypothèse que la relaxation des contraintes n'est probablement pas le seul facteur intervenant sur la stabilité d'un système bimétallique où l'effet de taille atomique entre les différentes espèces est faible.

1. Travail préliminaire en volume : Monte Carlo utilisant le TBIM

Pour avoir une idée sur l'évolution de l'arrangement chimique des atomes dans un volume d'IrPd, autrement dit déterminer la transition entre démixtion et phase désordonnée, nous avons introduit dans le Monte Carlo (MC) un système initial constitué de deux blocs de matériaux purs mis en contact au travers d'une interface commune. En soumettant le système à une augmentation progressive de la température au cours d'une succession de simulations MC le système se désordonne progressivement. A chaque simulation nous avons calculé les proportions moyennes de paires IrIr, de paires PdPd et de paires IrPd mixtes. Le système est complètement désordonné aux alentours de 1800 K pour un alliage à équiconcentration, ce résultat étant en bon accord avec les résultats expérimentaux sur le diagramme de phase (voir figure 3.1) [6]. Le résultat est présenté sur la figure 3.2.

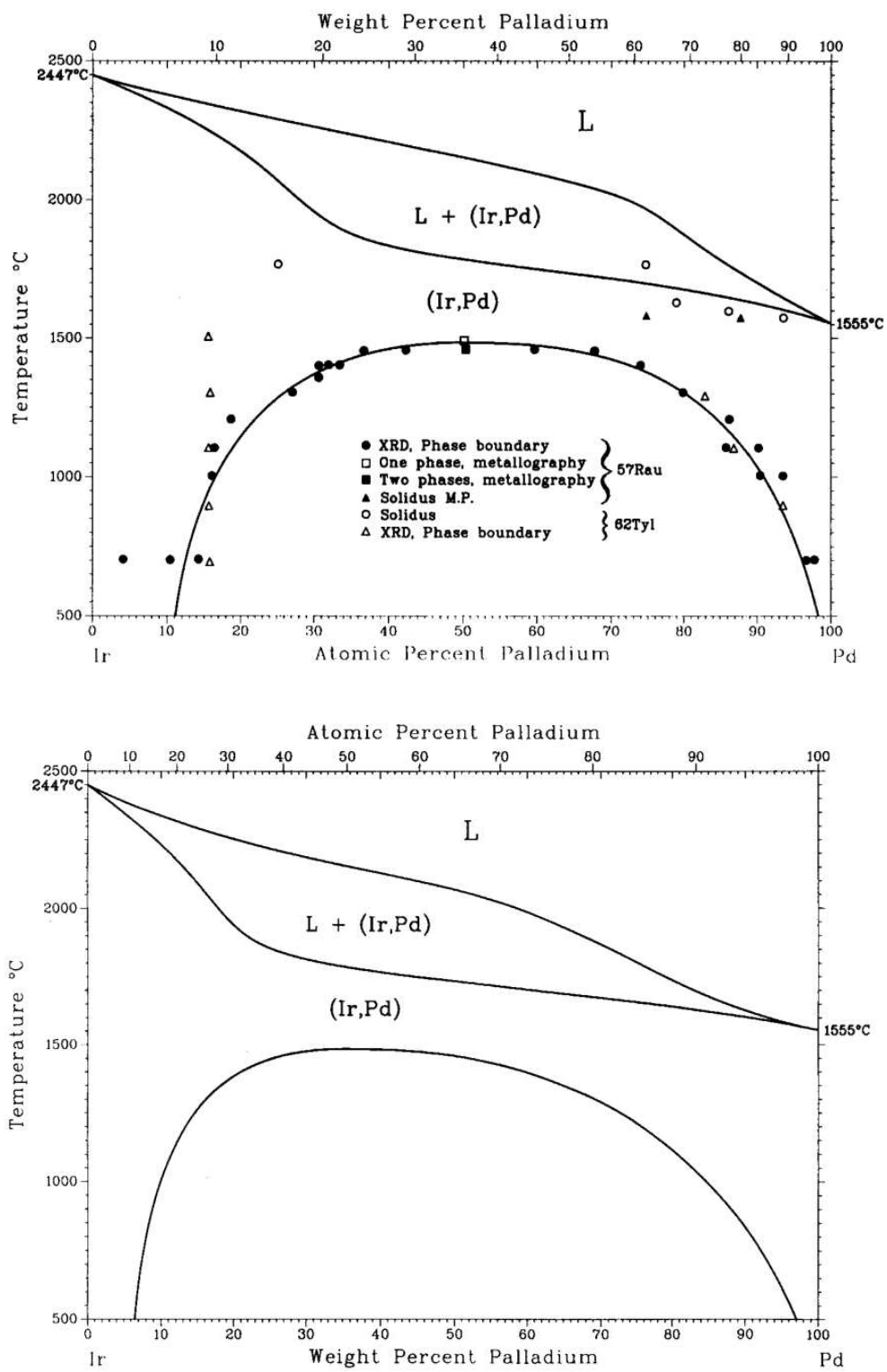


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase de l'alliage bimétallique IrPd. Source : [6]

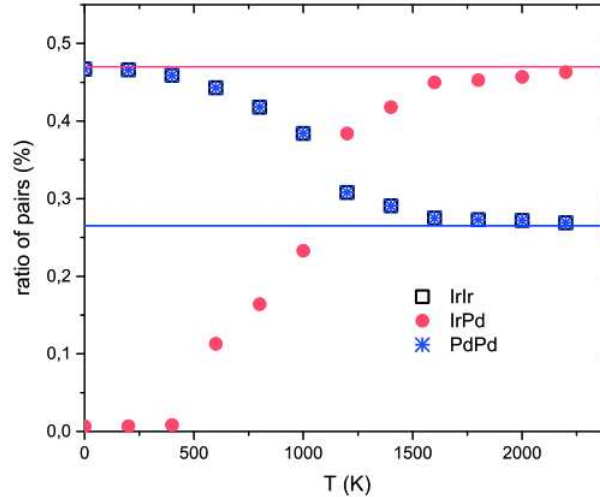


FIGURE 3.2 – Evolution du rapport (en %) des paires d'IrIr (carré noir), PdPd (étoile bleue) et IrPd (cercle rouge). Les lignes horizontales représentent les valeurs correspondant à un alliage de configuration chimique aléatoire.

2. Arrangement chimique à basse température : 10 K à 300 K (MC-TBIM)

2.1 Etude de la ségrégation de Pd en surface

Ayant travaillé dans un volume d'IrPd pour comprendre l'évolution de l'arrangement chimique des atomes en fonction de la concentration et de la température, nous avons analysé l'arrangement chimique des atomes dans un nanoalliage pour une gamme de basses températures comprise entre 10 K et 300 K. Les figures 3.3 et 3.4 récapitulent les différentes configurations observées pour un nanoalliage bimétallique d'IrPd au cours d'une simulation Monte Carlo.

On a pu constater une forte ségrégation en surface des atomes de Pd due à la grande variation des énergies de surface entre Ir et Pd et à la forte tendance à la démixtion de l'alliage bimétallique d'IrPd. Le Pd ayant une énergie de surface inférieure à celle de l'Ir, le Pd aura tendance à ségréger en surface. En augmentant la concentration en Pd, les atomes de Pd ont tendance à occuper en premier les sites les moins coordonnés, c'est à dire le sommet (figures 3.3 (a) et 3.4 (b)) pour une concentration de Pd à 2% (soit $n_{at}(Pd) = 12$ et $n_{at}(Ir) = 549$), soit donc une concentration en Pd suffisant pour occuper les 12 sommets, puis vient l'occupation des sites arêtes (figures 3.3 (b) et 3.4 (b)) à 20 % de Pd ($n_{at}(Pd) = 113$), puis

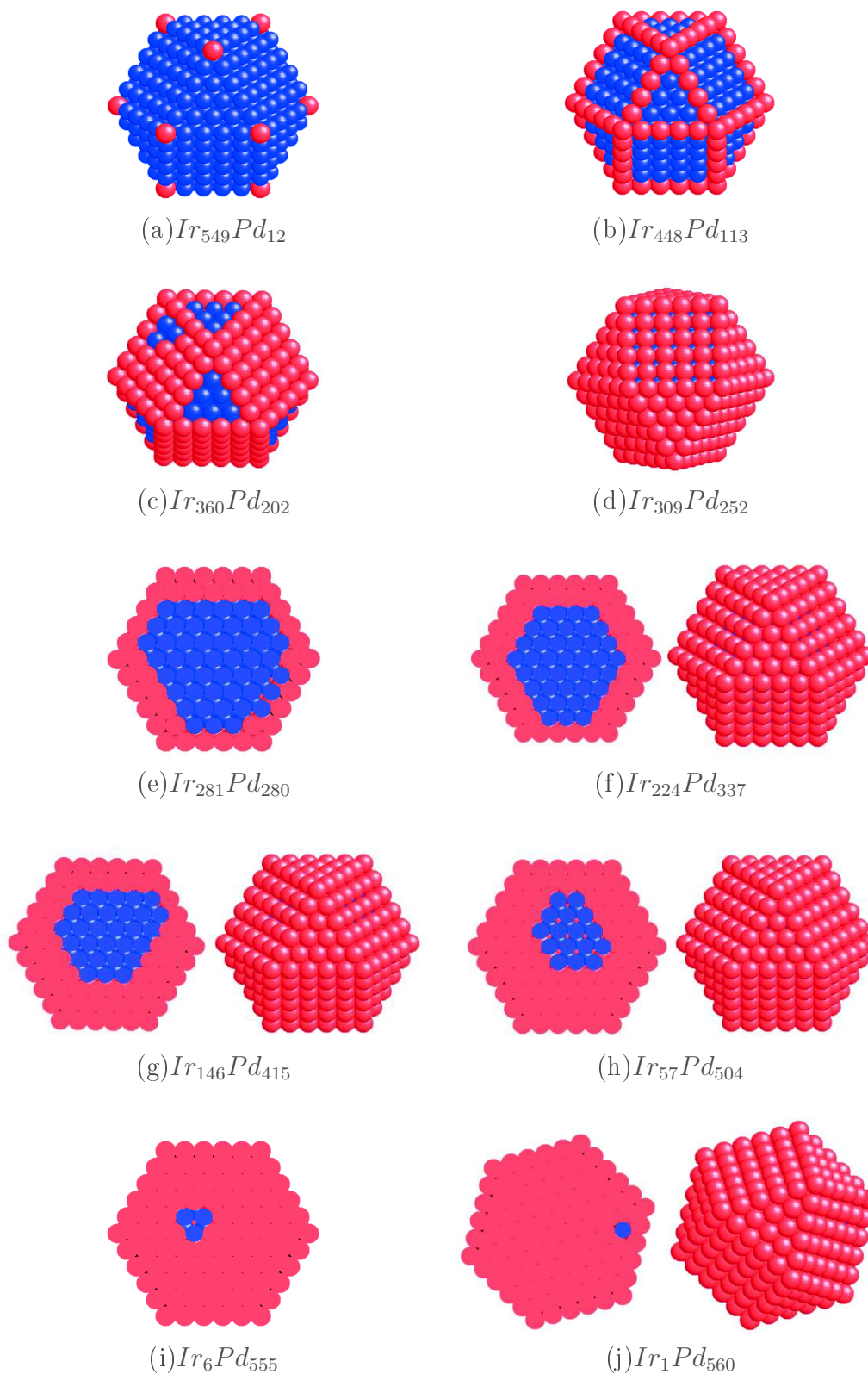


FIGURE 3.3 – Vues instantanées interne-externe de l'évolution probable de la configuration atomique du cœur-coquille d'IrPd à 10K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (j) on a une augmentation de la concentration de Pd. Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total.

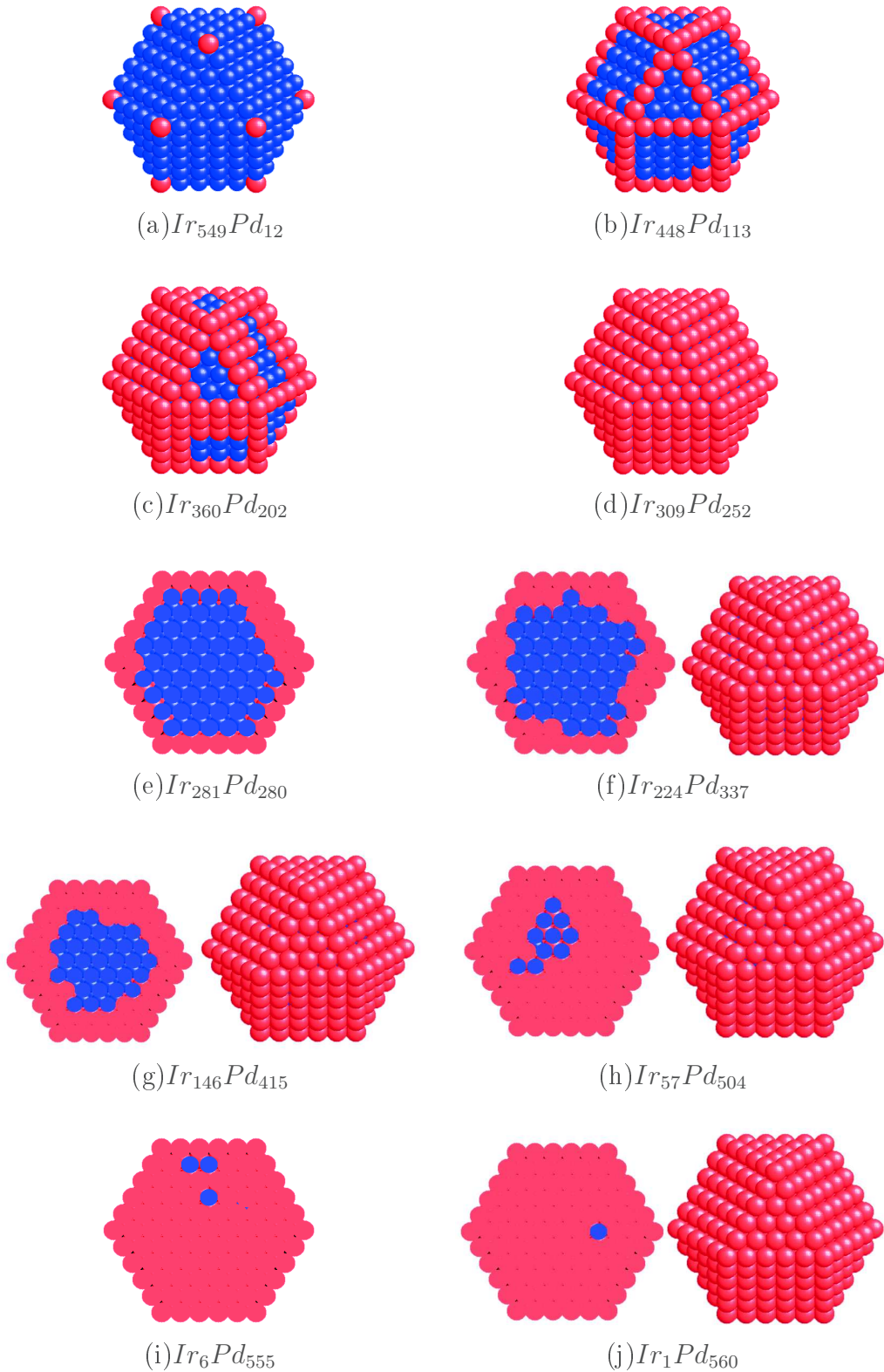


FIGURE 3.4 – Vues instantanées interne-externe de l'évolution probable de la configuration atomique du coeur-coquille d'IrPd à 300K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (j) on a une augmentation de la concentration de Pd. Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total.

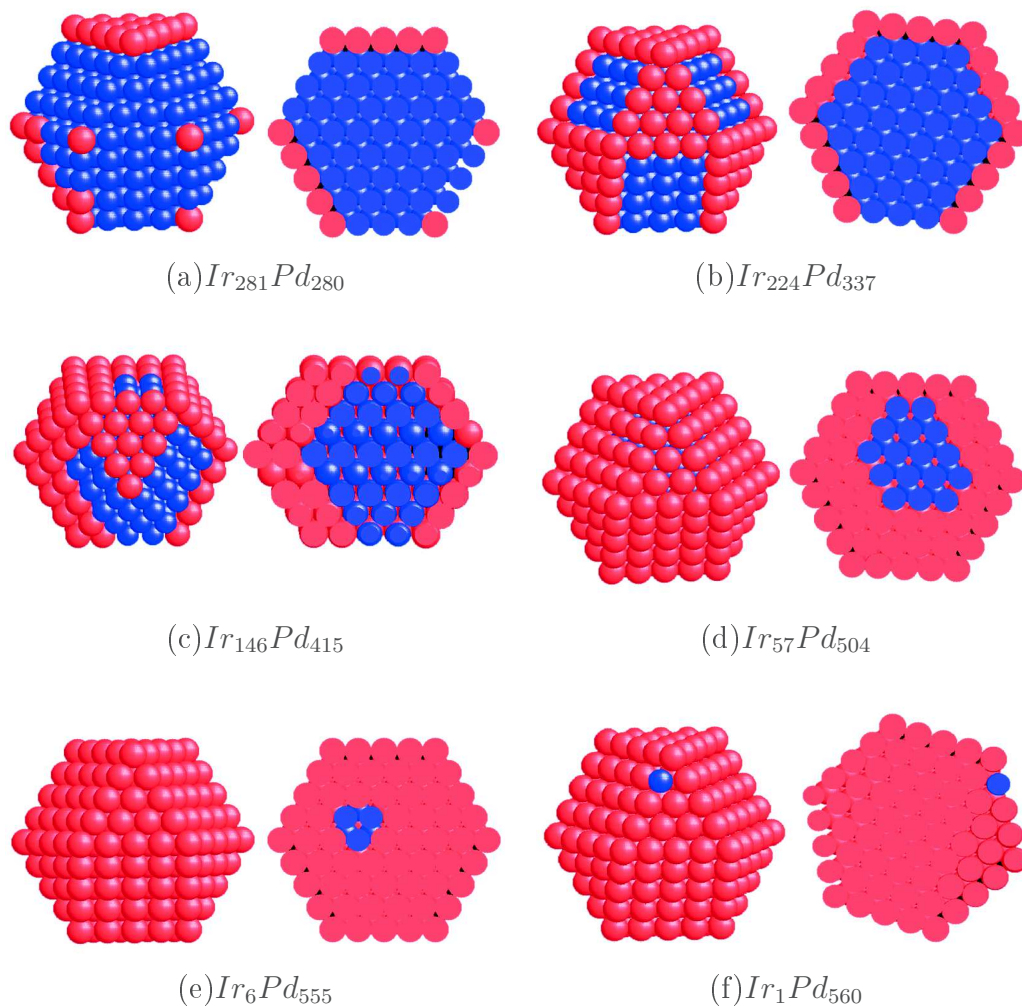


FIGURE 3.5 – Mise en évidence de la configuration atomique instantanée en subsurface (vues où la coquille de Pd a été enlevée) dans une configuration cœur-coquille d'IrPd à 10K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (f) on a une augmentation de la concentration de Pd (vues instantanées). Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total.

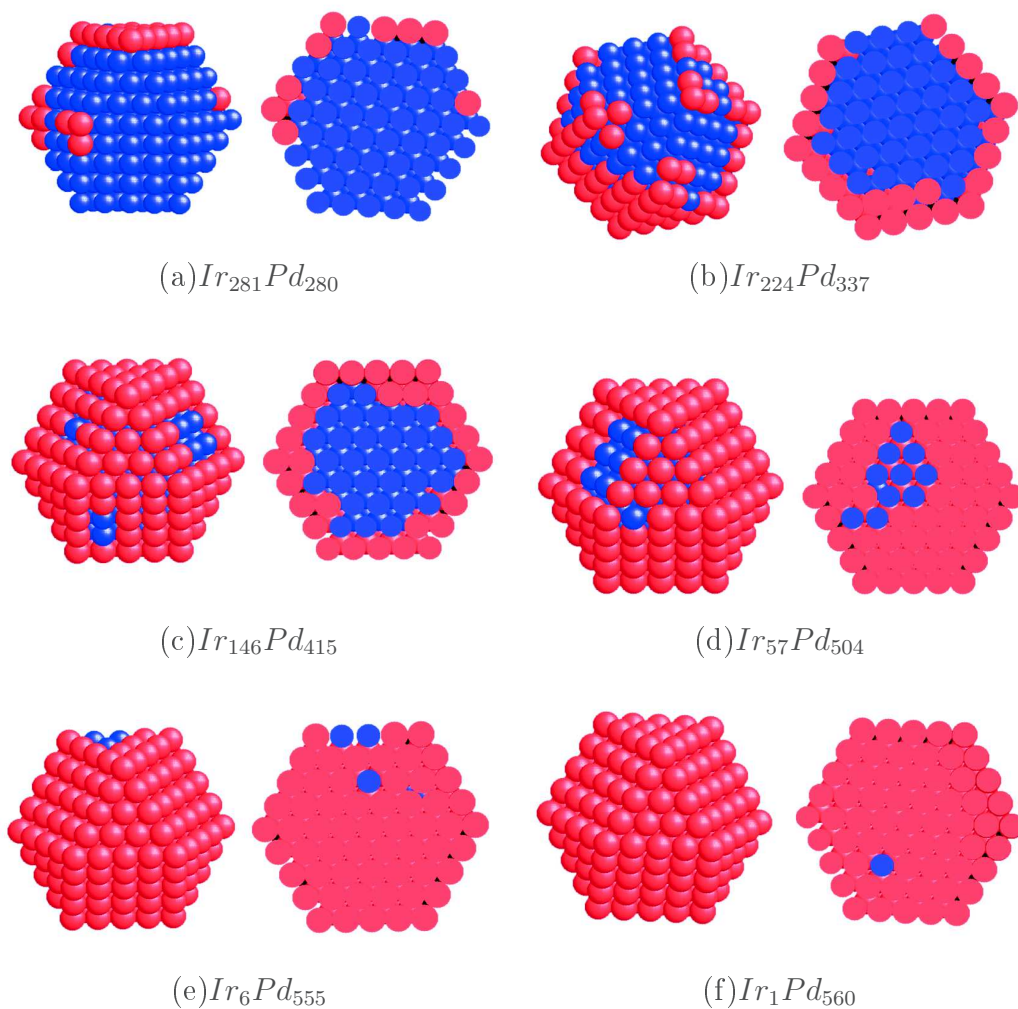


FIGURE 3.6 – Mise en évidence de la configuration atomique instantanée en subsurface (vues où la coquille de Pd a été enlevée) dans une configuration coeur-coquille d'IrPd (sans la coquille) à 300K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (f) on a une augmentation de la concentration de Pd (vues instantanées). Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total.

de facette (100) et enfin de facette (111) jusqu'à ce que la structure cœur-coquille soit atteinte à une concentration de 45% de Pd ($n_{at}(Pd) = 252$) (figures 3.3(d) et 3.4(d)). Toutefois il est intéressant de préciser que malgré ce mode d'occupation, certains sites (111) semblent se remplir avant même que d'autres facettes (100) ne soient totalement remplies et cela se produit pour une gamme de la concentration $c_{Pd} = 20 - 45\%$. On a une majeure partie des facettes (100) qui sont remplies mais aussi des (100) et (111) mixtes où atomes d'Ir et de Pd coexistent. Ce processus est mis en évidence sur la figure 3.4 (c). Le remplissage des sites diffère probablement à cause du processus d'optimisation des liaisons homoatomiques Pd-Pd au niveau des coins des sites (111). En effet, la liaison Pd-Pd est optimale au niveau des coins (111)(quatre) plutôt que au niveau des coins (100) où il y a moins de liaison Pd-Pd (trois). Cette situation fait que pour des concentrations $c_{Pd} \geq 20\%$, on observe une coexistence des sites (100) et (111) mixtes Ir-Pd. Pour plus de précision, une perspective de ce travail consiste à étudier une nanoparticule de plus grande taille sachant qu'à 561 atomes, les facettes (111) ne sont constituées que de sites proche-sommet (coin) et de sites proche-arête contrairement à la facette (100) plus large donc plus de cas seraient à considérer.

Pour des concentrations de Pd $c_{Pd} \leq 45\%$ les atomes de Pd restent à la surface de la nanoparticule jusqu'à atteindre la configuration cœur-coquille. Pour des concentrations c_{Pd} élevées, au delà de 45% de Pd, on s'intéresse au changement de configuration atomique à l'intérieur de la nanoparticule surtout concernant le mode d'occupation des sites en sous surface. Etant donné que le nombre de coordination des sites en sous surface est égale à 12 si on ne compte que des atomes premiers voisins, en ajoutant plus d'atomes de Pd par rapport à la structure cœur-coquille (soit $n_{at}(Pd) > 252$) on s'attend à ce que l'optimisation des liaisons Pd-Pd prenne le dessus. Pour 12 atomes de plus de Pd au delà de la configuration cœur-coquille, l'occupation commence par les sites sous les sommets de préférence. La tendance à la démixtion, autrement dit la maximisation des liaisons homoatomiques, conduit à l'hypothèse que la formation de la seconde couche commence par le remplissage des sites sous-sommets et ainsi de suite, depuis les sites de surface les moins coordonnés vers les sites avec une coordination plus élevée. La formation de la seconde couche de Pd commence à partir de $c_{Pd} = 60\%$ soit $n_{at}(Pd) = 337$. Cependant le fait d'accroître la concentration en Pd n'amène pas au remplissage successif des couches concentriques. Prenons comme exemple le cas de $c_{Pd} = 74\%$ ($n_{at}(Pd) = 415$) pour une température de $T=10$ K, on a un cœur

d'Ir partiellement en contact avec la coquille de Pd mais non centré à l'intérieur de la nanoparticule d'Ir@Pd. Cette constatation est mise en évidence par la figure mettant en avant la configuration des sites en subsurface, la coquille de surface ayant été ôtée : figure 3.5 (c).

2 . 2 Evolution du coeur d'Ir : MC-TBIM

Dans la section précédente nous avons remarqué que notre système IrPd en coeur-coquille évoluait de manière à ce que les sites les moins coordonnés soient remplis en premier par du Pd (dans le cas d'une concentration faible en Pd). La suite consiste à comprendre comment évolue le coeur d'Ir à l'intérieur du système pour les concentrations élevées en Pd. Pour des concentrations de Pd $c_{Pd} \geq 50\%$ ($n_{at}(Pd) \geq 280$) les atomes d'Ir restent à l'intérieur de la coquille par contre la position du coeur d'Ir varie d'une simulation à l'autre. En analysant les vues instantanées, on observe une présence d'atomes d'Ir sur les sites en subsurface pour une température de 10 K et pour des concentrations de Pd $c_{Pd} \leq 74\%$ ($n_{at}(Pd) \leq 280$), pour une température plus élevée soit $T = 300K$, on a des atomes d'Ir en subsurface pour toutes concentrations $c_{Pd} \geq 50\%$ excepté pour le système avec impureté Ir, laquelle se trouve dans le volume de Pd. Si on se réfère aux figures 3.5(d) et 3.6(d) on peut constater que le coeur d'Ir change d'emplacement soit sous la facette (111) pour $T = 10 K$ soit plus vers (100) pour $T = 300K$. Ce qui fait que l'emplacement du coeur varie en fonction de la température mais en tout cas les atomes d'Ir ne sont pas confinés au centre du volume. Pour une concentration $c_{Pd} = 99\%$ ($n_{at}(Pd) = 555$) on a les atomes d'Ir qui restent dans le volume pour $T = 10 K$ 3.5(e) et se trouvent sous la facette (111) 3.6(e) quand $T = 300K$. Finalement le coeur d'Ir semble évoluer aléatoirement à l'intérieur de la coquille, depuis le volume vers les sites en subsurface en fonction de la température et de la concentration de Pd tout en restant plutôt excentré. Concernant ce dernier effet, des résultats similaires ont été obtenus par simulations numériques pour des systèmes de nanoparticules d'alliage bimétallique en coeur-coquille de l'ordre du 2nm de diamètre (AgCu, AgNi, AgCo) [8, 9]. Il s'agit là cependant de systèmes dont les composants respectifs ont des tailles atomiques très différentes ce qui n'est pas le cas de l'Ir et du Pd qui ont des tailles atomiques très similaires. Nous allons donc, plus loin, explorer plus en détail cet effet d'évolution de la position du coeur.

3. Arrangement chimique en fonction de la température et de la concentration

Jusqu'à présent nous avons fait une analyse basée sur les vues instantanées. D'un point de vue de la physique statistique sur laquelle sont basées nos études il est plus correct de travailler sur des données d'observables moyennées en fonction du nombre de pas Monte Carlo autour de l'équilibre. Ainsi nous avons étudié successivement les concentrations relatives en surface et dans le cœur du nanoalliage (section 3.1) avant de passer à une étude des taux moyens d'occupation par site (section 3.2).

3.1 Isothermes de ségrégation (MC-TBIM)

L'étude à basse température réalisée, nous avons continué l'étude sur une autre gamme de température allant de 300 K à 1800 K alors que concrètement (i.e cas expérimental), la température de travail est typiquement dans les gammes de 300 à 800 K pour les études de synthèse et de catalyse. L'objectif est d'établir des diagrammes appropriés de ségrégation isotherme plus particulièrement des diagrammes de ségrégation locale. L'étude à une température de 1000K et au delà a été faite pour voir l'évolution de l'arrangement chimique du système bimétallique IrPd en fonction de la température d'un point de vue purement statistique. Le travail sera axé sur la détermination et l'analyse de la variation de la concentration moyenne en Pd par type de site défini en surface (sommet, facette (111), facette (100), arête) et dans le volume en fonction du nombre d'atome de Pd présent dans le système binaire Ir@Pd. Notons que les sites de volume (cœur) incluent tous les atomes n'appartenant pas à la surface. Les concentrations moyennes sont calculées en utilisant les formules suivantes :

$$C_{surf} = \frac{1}{N_{surf}} \sum_{i=1}^{N_{surf}} p_i^{Pd} \quad (3.1)$$

$$C_{cœur} = \frac{1}{N_{cœur}} \sum_{i=1}^{N_{cœur}} p_i^{Pd} \quad (3.2)$$

$$C_{site} = \frac{1}{N_{\alpha}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} p_i^{Pd} \quad (3.3)$$

où

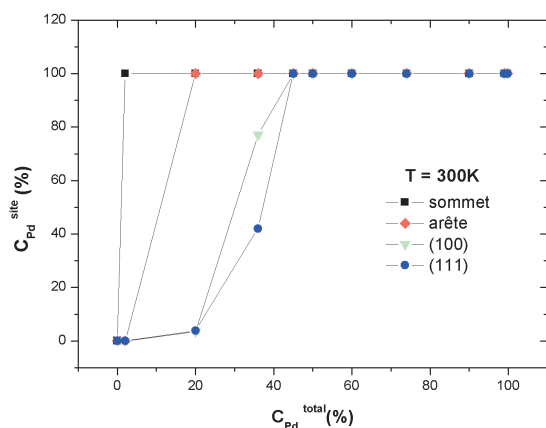
$C_{surf}, C_{coeur}, C_{site}$: représentent respectivement les concentrations moyennes de Pd en surface (tous les sites de surface sont considérés en même temps), dans le volume (pour tout atome n'appartenant pas aux sites de surface) et en moyenne au niveau des différents sites de surface spécifiques de la nanoparticule cuboctaédrique d'IrPd (site sommet, arête, facette (111), facette (100))

$N_{surf}, N_{coeur}, N_{\alpha}$: définissent respectivement le nombre de sites en surface, dans le volume et le nombre total de sites de type α en surface (sommet, arête, ...).

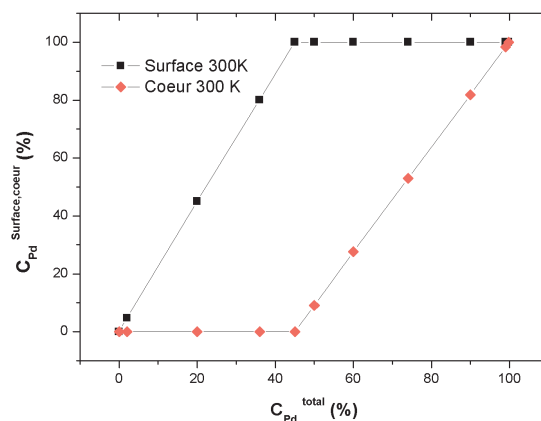
p_i^{Pd} : est le facteur d'occupation du site i par un atome de Pd.

Les résultats obtenus pour différentes températures allant de 300K à 1800K sont reportés sur les différentes figures de diagramme isotherme 3.7, 3.8, 3.9, 3.10. Entre ces deux températures extrêmes, la température a peu d'influence sur la ségrégation de surface (figures 3.7(b), 3.8(b), 3.9(b), 3.10(b)). Le diagramme isotherme se courbe légèrement lorsque la température augmente au delà de 1000K montrant qu'on peut retrouver quelques atomes d'Ir dans la surface à haute température T (au niveau des facettes) mais le comportement global en ségrégation n'est pas modifié. Pour des températures intermédiaires (600K et 1000K), les courbes isothermes se superposent avec celle à 300K.

En étudiant la ségrégation locale, les diagrammes isothermes ont été retracés en considérant cette fois-ci la concentration moyenne en Pd par site de surface via la formule 3.3. Les concentrations d'équilibre pour une température variant de 300K à 1800K sont illustrées sur les figures 3.7(a), 3.8(a), 3.9(a), 3.10(a). La ségrégation au niveau des sites faiblement coordonnés ne varie pas avec la température. Comme constaté pour les isothermes en surface et en coeur, les courbes de concentration par site se déforment légèrement à haute température. En conclusion, contrairement à l'alliage en volume d'IrPd complètement désordonné chimiquement à une température de 1800 K (section 1), les nanoparticules, elles, ne se désordonnent pas (ou presque pas) chimiquement. Il est à noter ici que nous n'avons pas déterminé la température de fusion de la particule à ce stade de l'étude et que dans ces nanoparticules

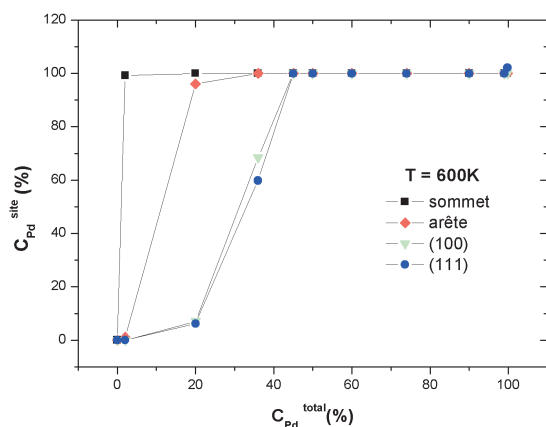


(a)

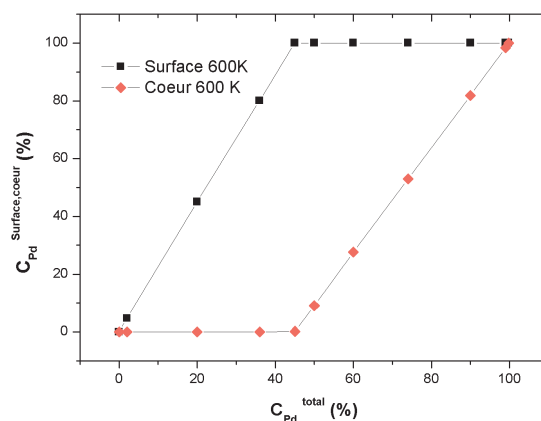


(b)

FIGURE 3.7 – Concentration moyenne de Pd par type de site (a), en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 300K.



(a)



(b)

FIGURE 3.8 – Concentration moyenne de Pd par type de site (a), en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 600K.

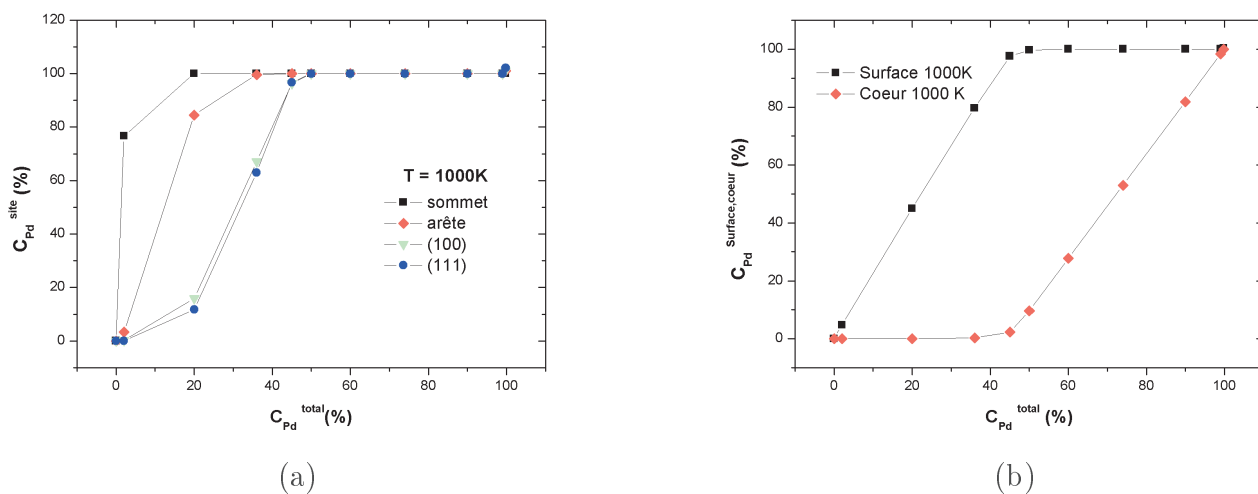


FIGURE 3.9 – Concentration moyenne de Pd par type de site (a) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 1000K.

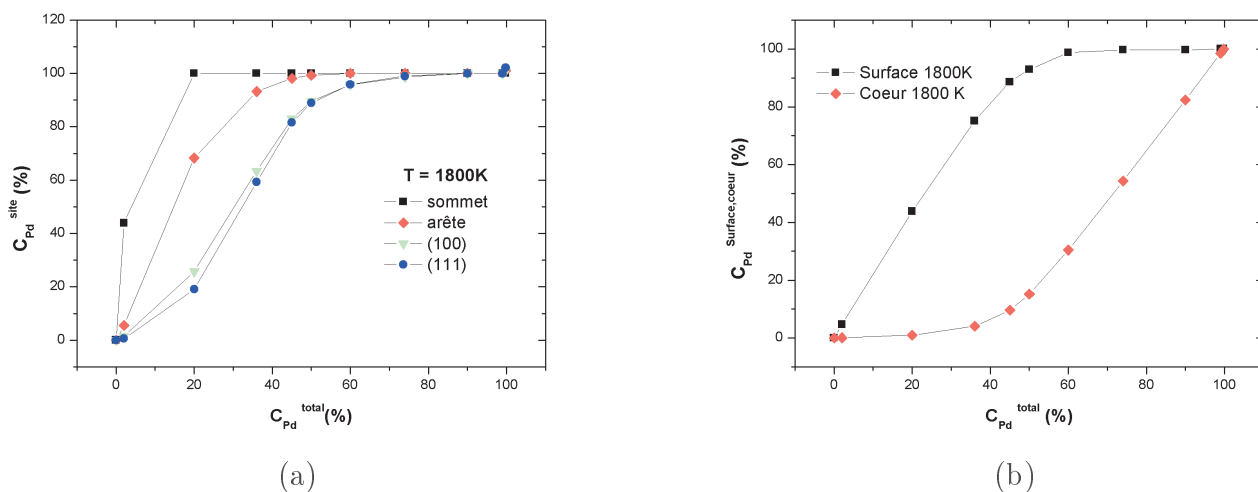


FIGURE 3.10 – Concentration moyenne de Pd par type de site (a) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 1800K.

d'IrPd il est possible que la fusion démarre avant même que la particule ne se désordonne chimiquement.

3 . 2 Etude des taux moyens d'occupation par site (MC-TBIM)

Dans la section précédente, nous avons fait une distinction seulement entre volume et surface et n'avions donc pas d'information sur la structure du cœur. Pour s'intéresser plus précisément à la répartition des atomes dans le cœur nous allons ré-étudier les configurations atomiques du système en prenant en compte le taux d'occupation moyen d'Ir par site comme référence. La formule que nous adopterons s'écrit ainsi :

$$C_{moy\ site} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^{Ir} \quad (3.4)$$

tel que

$C_{moy\ site}$: représente le taux d'occupation moyen d'Ir par site dans le système binaire Ir@Pd

N : définit le nombre de pas de calcul Monte Carlo (avec prise en compte de l'indice de démarrage des calculs de moyenne)

p_i^{Ir} : est le facteur d'occupation du site i par un atome d'Ir.

Dans les calculs qui vont suivre nous choisirons $N = 500\ 000$ pas et l'indice de départ à 10% de N (indice à partir duquel on considère les configurations pour les moyennes). D'après les figures 3.11, 3.12 et 3.13, deuxième colonne, les configurations atomiques, montrent qu'à basse température, de l'ordre de 100 K, l'insertion de la notion de taux d'occupation moyen par site conduit à la prédiction d'un cœur-excentré d'Ir dont 25 % du taux d'Ir se trouve en subsurface. Dans le cas de l'impureté (un seul atome d'Ir), toutes les positions intérieures à la coquille sont équiprobables sans que l'atome d'Ir ne soit confiné à un endroit particulier et ceci indépendamment de la température, ce qui indique apparemment une certaine solubilité du système lorsqu'il est dilué. Quand on augmente la concentration en Ir, pour des températures allant de 300K à 600 K, les résultats de simulations montrent une probabilité maximale d'occupation de l'Ir au centre de la particule et donne la faveur à la formation d'un cœur

centré. Cette différence de résultat par rapport à celui à 100 K pourrait s'expliquer par le fait que plus la température diminue, plus l'échantillonnage en Monte Carlo devient moins efficace car on a tendance à refuser beaucoup de configurations à basse température. Cette étude montre surtout l'importance de travailler avec des moyennes d'observables et de rester vigilant quant aux interprétations faites uniquement sur des échantillons instantanés du Monte Carlo.

4. Monte Carlo avec déplacements atomiques (SMA)

Les études utilisant les concentrations moyennes en volume et en surface ainsi que les taux d'occupation moyens par site nous ont permis d'étudier les effets de ségrégation de Pd en surface et l'évolution du cœur d'Ir à l'intérieur d'une nanoparticule d'IrPd de type coeur-coquille (aussi noté Ir@Pd) en utilisant la méthode Monte Carlo basée sur un modèle d'Ising en liaisons fortes (TBIM). Dans ce qui suit, nous allons tenir compte de l'effet possible des relaxations atomiques locales sur le comportement du cœur d'Ir en fonction de la variation de la concentration moyenne d'Ir dans le système Ir@Pd. Nous nous sommes limités, dans cette étude plus exploratoire, à une nanoparticule cuboctaédrique de 561 atomes en considérant trois concentrations (soit Ir₁₄₆Pd₄₁₅, Ir₅₇Pd₅₀₄, Ir₁Pd₅₆₀) et une seule température caractéristique de 300K. Rappelons brièvement, comme cité dans le paragraphe 4.4 du chapitre 1, que le programme de Monte Carlo avec déplacements consiste à générer, dans la chaîne de Markov, une nouvelle configuration, en partant d'une configuration initiale, en effectuant une translation des coordonnées de l'état initial en utilisant des nombres aléatoires comme facteurs de translation. En pratique, on effectue donc, dans un macropas Monte Carlo, pour une nanoparticule de N_{at} , une série de N_{at} échanges suivie d'une série de $N_{at} * n_{dep}$ déplacements atomiques (voir Chapitre 1 section 4.4). Pour une meilleure statistique on devrait prendre $n_{dep} > 1$ mais pour des raisons de temps de calcul nous nous sommes limités à $n_{dep} = 1$.

D'après la figure 3.14 on retrouve d'un point de vue des taux d'occupation par site un résultat différent de la figure 3.12 où le taux d'occupation est maximal au centre et la position pour une impureté équivalente dans tout le coeur. Les atomes d'Ir se trouvent en subsurface très clairement prioritairement sous les sommets en ce qui concerne l'impureté atomique d'Ir

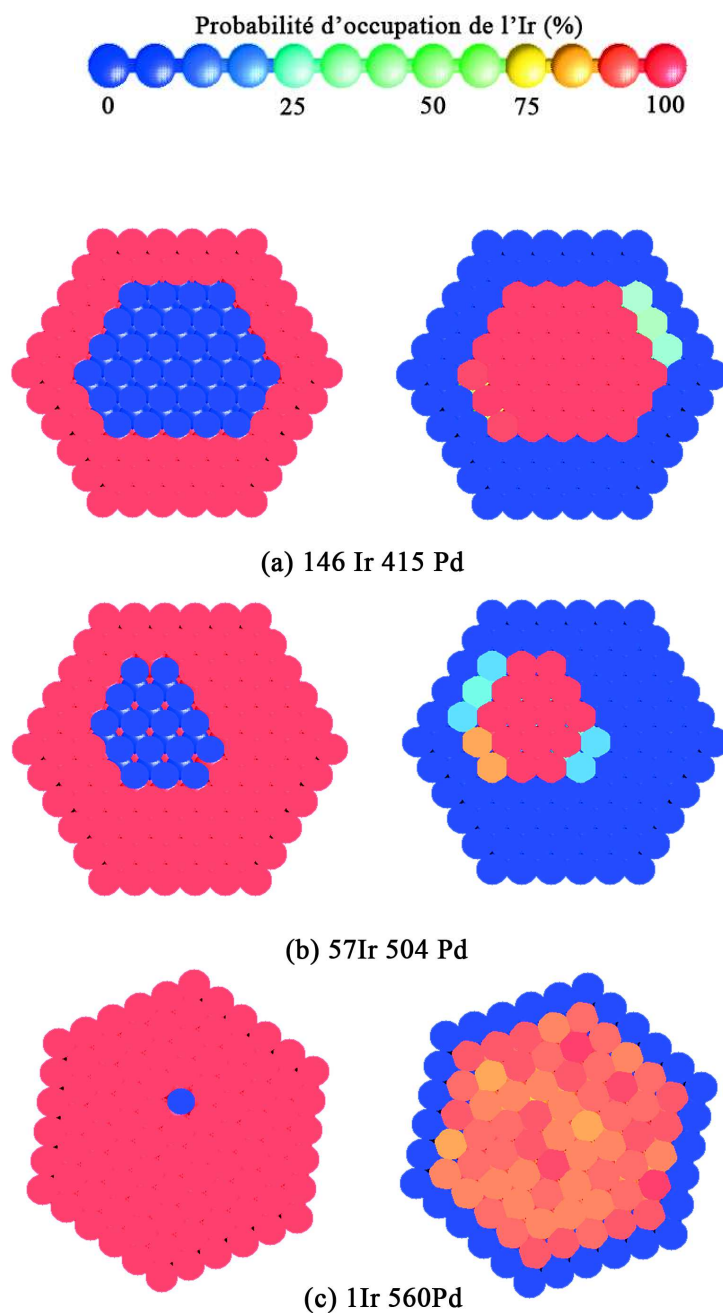


FIGURE 3.11 – Figures comparatives entre un échantillon instantané (snapshot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne d'occupation par Ir sur tous les sites de la nanoparticule à une température de 100 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté atomique.

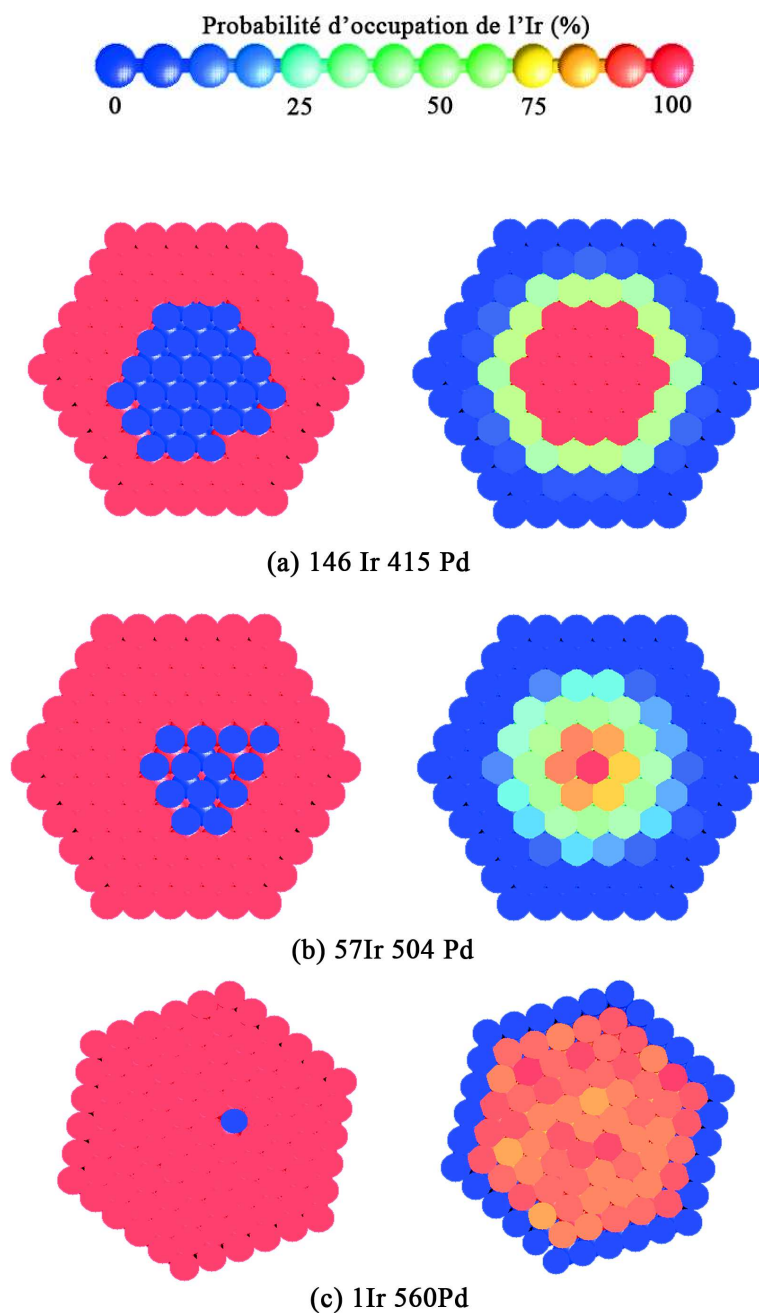


FIGURE 3.12 – Figures comparatives entre un échantillon instantané (snapshot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne d'occupation par Ir sur tous les sites de la nanoparticule à une température de 300 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté atomique.

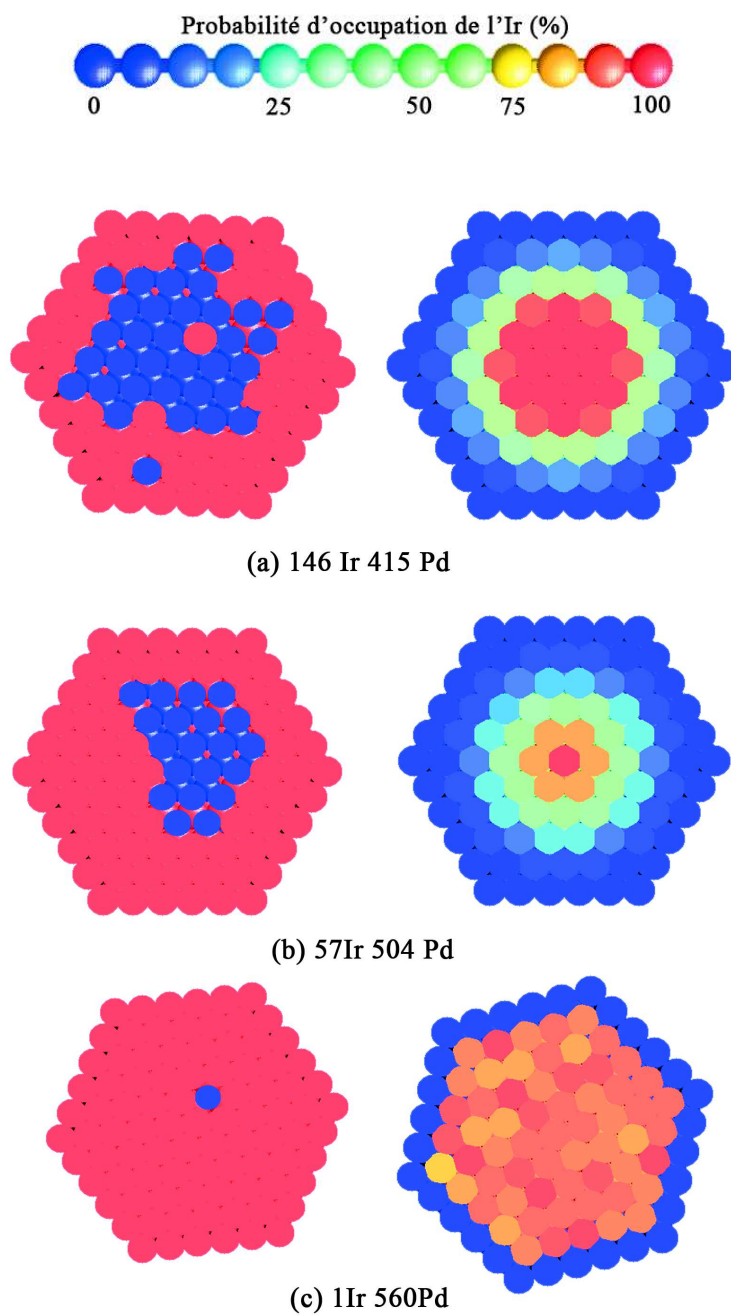


FIGURE 3.13 – Figures comparatives entre un échantillon instantané (snapshot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne sur tous les sites de l'agrégat à une température de 600 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté.

(voir figure 3.14 (c)). Le faible effet de taille observé entre Ir et Pd ($r_0^{Pd} - r_0^{Ir} = 0,03\text{\AA}$) nous laisse supposer que les atomes d'Ir préfèrent se trouver sur des sites sur lesquels on forme le moins de liaisons Ir-Pd (effet de démixtion) soit donc les sites sous les sommets (en comptant les voisins d'ordre supérieur à 1) et que les effets de relaxations sont peu importants. Lorsqu'on augmente la concentration en Ir, on obtient des cœurs clairement excentrés avec une structure de type Janus à l'intérieur de la coquille de Pd comme l'illustre la figure 3.14 (a). Les sites sous les sommets non occupés par de l'Ir à 100 % montrent néanmoins des taux non nuls d'occupation par de l'Ir (couleur bleue plus claire sur la figure 3.14 (a,b)).

Dans les deux sections suivantes nous allons essayer de mieux comprendre les différences entre résultats TBIM, ne prenant pas en compte les effets de taille atomique et les résultats SMA utilisant un potentiel à n-corps et prenant en compte les déplacements atomiques locaux. Nous essayerons d'extraire les effets de relaxations proprement dits, des résultats MC-SMA en nous appuyant sur des études de pressions locales.

5. Effet des relaxations atomiques en Dynamique Moléculaire trempée (TB-QMD)

Pour étudier de plus près les effets de relaxation, que ce soit sur la position d'un atome d'impureté dans une nanoparticule de Pd ou sur les configurations de cœur, nous avons utilisé la dynamique moléculaire trempée pour relaxer les systèmes sélectionnés et nous en avons tiré les énergies internes ainsi que les distributions de pressions locales sur les sites atomiques. La méthode est décrite au chapitre 1, section 5.

5 . 1 Détermination de la position favorable pour un atome d'impureté Ir dans une nanoparticule d'IrPd

5 . 1 . 1 Energies internes : avec et sans relaxation

L'objectif de cette section est de déterminer l'emplacement le plus probable d'un atome d'Ir dans un système binaire IrPd en comparant les énergies des différentes configurations dans lesquelles l'atome d'Ir peut se trouver, soit sous un site sommet, soit sous une arête, soit

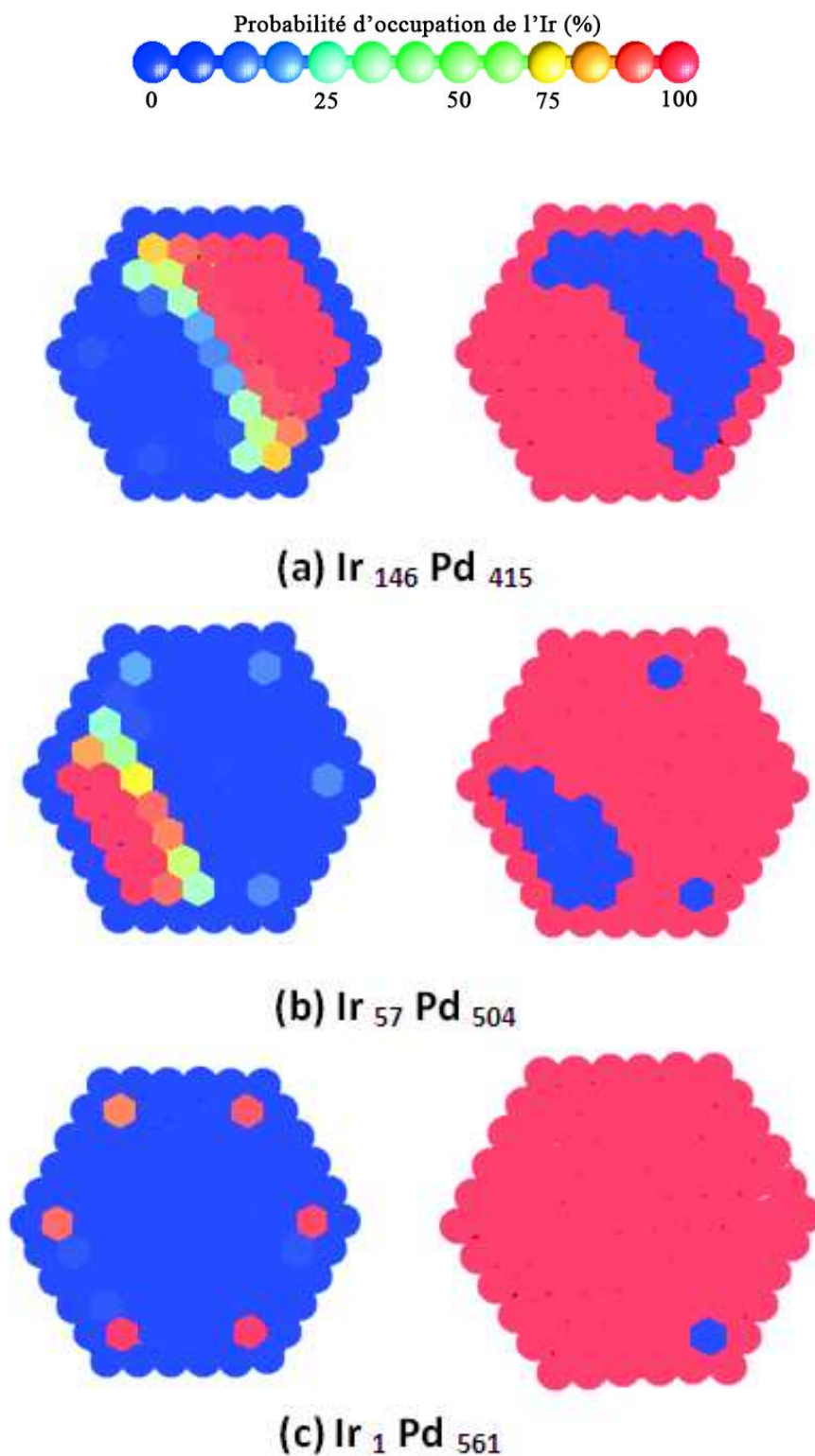


FIGURE 3.14 – Influence de la prise en compte des déplacements sur le comportement du cœur d'Ir et sur l'emplacement de l'atome d'impureté d'Ir en fonction du nombre d'atomes d'Ir dans la nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, soit : 146 (a) 57 (b) et 1 (c). Méthode : MC-SMA

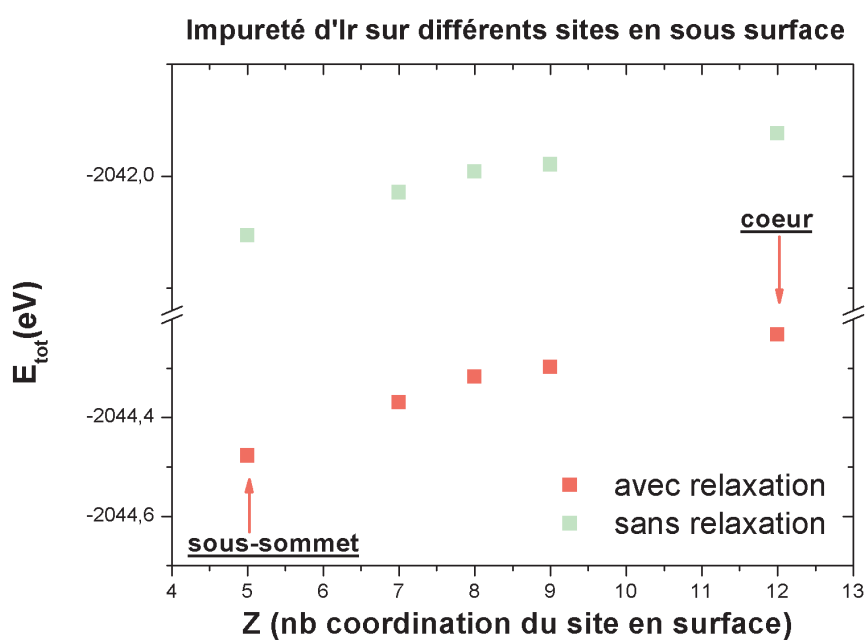


FIGURE 3.15 – Variation de l'énergie totale du système IrPd en fonction de l'emplacement de l'impureté d'Ir dans une nanoparticule de Pd. Z est la coordination du site de surface en contact avec l'Ir en sous-surface.

sous une facette (100), soit sous une facette (111), soit dans le volume de la nanoparticule. Pour cela on construit des nanoparticules de Pd dont un seul atome a été substitué par un atome d'Ir situé aux différentes positions citées précédemment. On relaxe le système à 0K en utilisant la procédure de trempe rapide en dynamique moléculaire. Les énergies obtenues pour chaque système seront ensuite classées pour déterminer la stabilité relative des différentes configurations testées.

Les résultats énergétiques sont représentés sur la figure 3.15. La courbe d'énergie obtenue avant relaxation y est également représentée. L'énergie totale est abaissée par l'effet des relaxations mais, indépendamment de la relaxation, l'emplacement le plus nettement favorable pour une impureté d'Ir à l'intérieur d'une nanoparticule de Pd est sous le sommet. Ce résultat est en accord avec les simulations MC-SMA (figure 3.14). Egalement indépendamment des relaxations on retrouve la même hiérarchie en énergie d'un site à l'autre, en partant du sommet jusqu'au volume. Le fait que le site sous le sommet soit nettement le plus favorable semble correspondre plus à un effet de démixtion (minimisation des interactions Ir-Pd) qu'à un effet de relaxation finalement peu important. L'atome d'Ir a tendance à se placer dans les sites où il a le moins de voisins Pd (quitte à avoir moins de liaisons atomiques), soit 16 pour les sites sous le sommet (dans un décompte aux seconds voisins).

Le modèle basé sur le TBIM (figure 3.13), apparemment, ne rend pas bien compte de cet effet, qui ne semble pourtant pas être un effet de relaxation mais qu'on peut attribuer à un effet de demixtion ou de minimisation des interactions mixtes qui est mieux représenté par un modèle à n-corps où les interactions sont étendues au-delà des premiers voisins comme en SMA. On pourrait aussi penser à améliorer le paramétrage du TBIM pour tenir compte de cet effet.

5 . 2 Cartographie de pressions locales

Pour mieux préciser la contribution des relaxations atomiques on peut élaborer, à partir des résultats de dynamique moléculaire trempée, des cartographies de pressions locales qui vont révéler à l'échelle atomique les zones les plus contractées (pressions locales positives) et les plus dilatées (pressions locales négatives). Dans ce cas on a comparé une nanoparticule de Pd pur et une nanoparticule de Pd où 12 atomes de Pd ont été substitués par 12 atomes d'Ir positionnés sous les sommets du cuboctaèdre de 561 atomes.

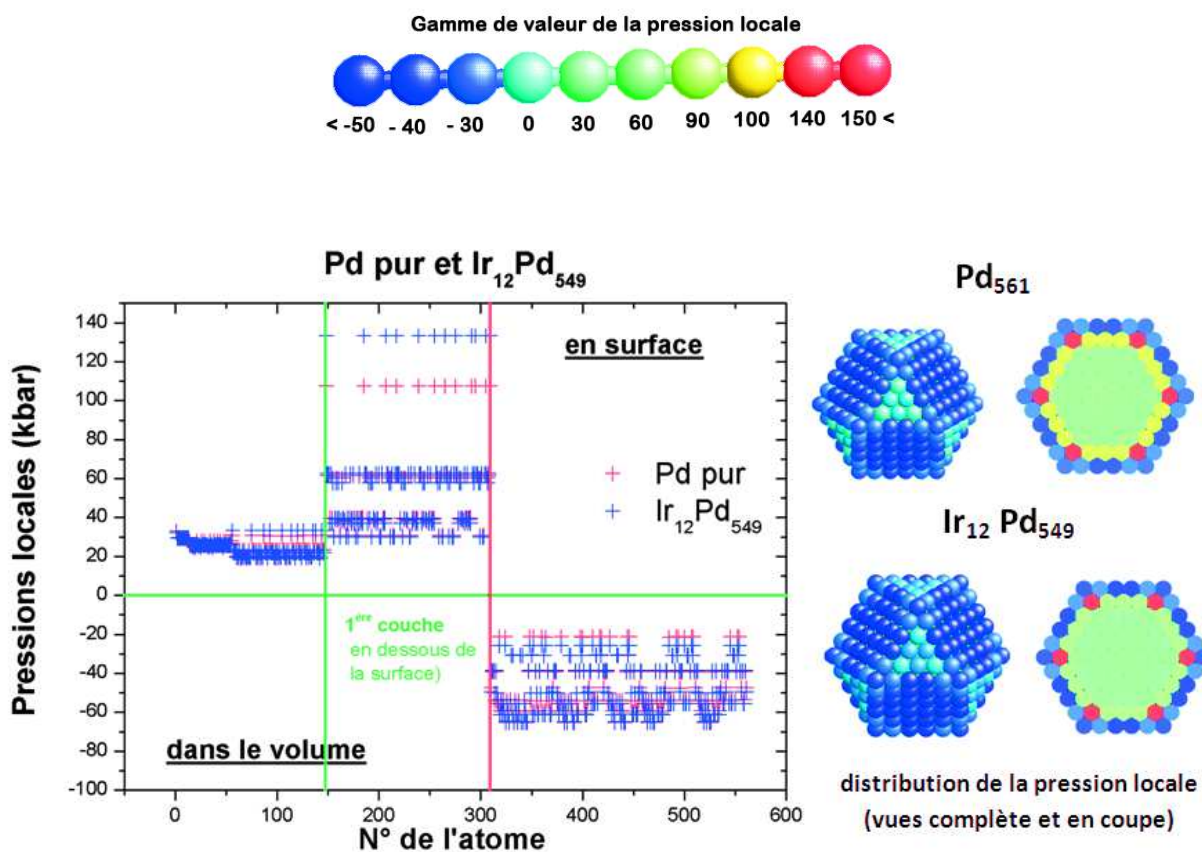


FIGURE 3.16 – Distribution de pressions locales sur les différents sites d’une nanoparticule pure de Pd comparée à un système $Ir_{12}Pd_{549}$. Les valeurs respectives des pressions locales en fonction de la position de l’atome dans la nanoparticule sont reportées sur le graphe (à gauche). On a une vue progressive depuis les sites en volume vers les sites en surface. A droite on a les vues complètes et en coupe de la nanoparticule avec les distributions de pressions locales. Les codes de couleur sont illustrés par la palette en haut de la figure.

En observant la figure 3.16 on peut remarquer que mettre de l'Ir sous les sommets accroît la pression locale par rapport à Pd pur. Ceci se voit par les points aux plus hautes pressions sur les courbes. Ceux-ci, au nombre de 12, correspondent aux 12 sites situés sous les sommets, les points correspondant au système avec Ir étant encore au-dessus de ceux correspondant à la nanoparticule de Pd pur. Cette contrainte la plus élevée se traduit également par la couleur rouge sous les sites sommets dans les configurations atomiques. Par contre, si la pression en contraction augmente sous les sommets, elle a tendance à diminuer sous les autres sites sous la surface. On peut aussi constater que la substitution d'atomes de Pd par des Ir sous les sommets diminue aussi légèrement la pression locale en surface au niveau de la coquille de Pd. Il est tout de même difficile de conclure sur un effet de relaxation des contraintes par la substitution d'atomes de Pd par des atomes d'Ir sous les sommets, pour expliquer que ces sites sont les plus favorables.

5 . 3 Effets de relaxation sur le cœur d'Ir d'une nanoparticule Ir@Pd

Pour approfondir l'analyse de l'influence de la concentration d'Ir sur la variation des pressions locales nous étudierons deux cas de concentrations : $Ir_{57}Pd_{504}$ et $Ir_{146}Pd_{415}$. Les configurations chimiques utilisées pour le calcul des pressions locales sont les configurations obtenues à 300K en MC-SMA. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17. La première constatation qu'on peut effectuer concerne les effets de variation de pression locale qui sont visibles sur les sites situés sous les sommets où la présence d'atomes d'Ir en plus grand nombre contribue à relaxer la contrainte en compression sur ces sites. Plus on augmente le nombre d'atomes d'Ir plus les sites sommets vont être moins contraints. La différence de rayon atomique entre Ir et Pd étant très petite, il faut un effet additif avec un nombre suffisant d'atomes d'Ir pour commencer à voir un effet de relaxation sous les sommets. On peut visualiser cet effet également sur les configurations atomiques représentées à droite des courbes. On remarque que pour les sites sous les sommets faisant partie du cœur d'Ir, la coloration devient plus orangée, les zones de couleur rouge correspondant aux zones non occupées par de l'Ir. Logiquement, l'effet est plus prononcé pour le système à plus forte concentration en Ir, soit $Ir_{146}Pd_{415}$). On remarque également que la pression en surface diminue sous l'effet de la présence d'Ir à l'intérieur de la nanoparticule.

La position de l'impureté en site subsurface sous les sommets et la position excentrée

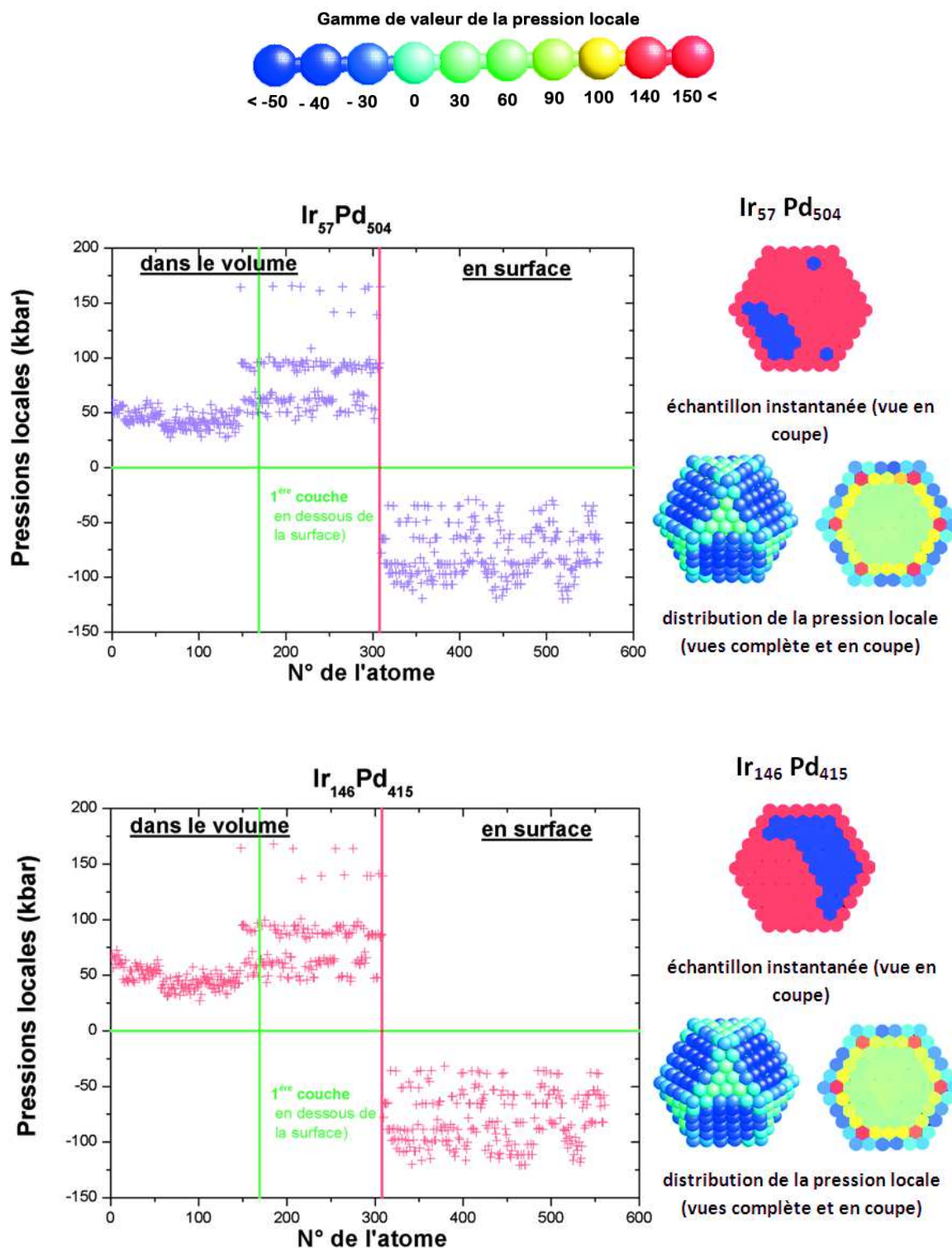


FIGURE 3.17 – Distribution de pressions locales sur les différents sites d’une nanoparticule d’IrPd à deux concentrations différentes : $Ir_{57}Pd_{504}$ et $Ir_{146}Pd_{415}$. Les valeurs respectives des pressions locales en fonction de la position de l’atome dans la nanoparticule sont reportées sur le graphe (à gauche). On a une vue progressive depuis les sites en volume vers les sites en surface. A droite on a les vues complètes et en coupe de la nanoparticule avec les distributions de pressions locales. Les codes de couleur sont illustrés par la palette en haut de la figure.

des coeurs sont des faits déjà constatés dans le cas des systèmes fcc de AgCu et AgNi par simulation atomistique [16] et de l'AgCu par calcul DFT (Density Functionnal Theory) [17]. Le fait que l'impureté se place plus particulièrement sous le site sommet a aussi déjà été observé dans le travail sur les nanoalliages binaires AuCo et AgCo, une étude effectuée par D. Bochicchio et al. sur des nanoparticules de diamètre de l'ordre de 5 à 10 nm cette fois-ci [7]. Cependant ces systèmes sont des systèmes où il y a un fort effet de taille atomique entre les composants du nanoalliage. A la lumière de nos études sur IrPd, nous pouvons évaluer les évolutions de configurations dues à l'effet de taille atomique dans les nanoalliages de type coeur-coquille (avec tendance à la démixtion de l'alliage massif correspondant), en comparant les systèmes à fort effet de taille atomique cités ci-dessus et ceux à faible (ou sans) effet de taille comme IrPd. Un premier effet se retrouve systématiquement même sans effet de taille atomique, c'est celui de l'occupation préférentielle des sites sous les sommets par un atome d'espèce différente de la coquille à très faible concentration dans le nanoalliage (impureté). Il est dû à un effet de minimisation du nombre d'interactions mixtes (effet de demixtion), il est bien sûr accru dans les systèmes à fort effet de taille où substituer des atomes plus petits permet de relaxer les zones les plus contraintes sous la surface. Quand la taille du coeur augmente, il y a dans les deux cas un effet de séparation conduisant à un coeur très excentré qui vient s'ancrer sur les sites fortement favorables sous les sommets. L'effet est très prononcé dans les systèmes à fort effet de taille où le coeur se contracte fortement. Dans les systèmes à faible effet de taille comme IrPd, cette contraction est moins importante et le coeur a une apparence plus "étalée" dans la nanoparticule. En fonction de la concentration, on obtient une nanoparticule étant vraiment séparée en 2 zones (type Janus) entourée d'une coquille de l'élément de plus basse énergie de surface (voir figure 3.14 (a)). Ce raisonnement ne s'applique bien sûr qu'à des morphologies de particules similaires de type fcc (cuboctaédrique ou octaédrique incluant l'octaèdre tronqué).

Bibliographie

- [1] Morfin F., Nassreddine S. Rousset J.L., Piccolo L. (2012) *Nanoalloying effect in the preferential oxydation of CO over IrPd catalysts.* ACS Catal. 2 :2161-2168
- [2] Zlotea C., Morfin F., Nguyen T.S., Nguyen N.T., Nelayah J., Ricolleau C., Latrochea M., Piccolo L. (2014) *Nanoalloying bulk-immiscible iridium and palladium inhibits hydride formation and promotes catalytic performances.* Nanoscale. 6 :9955-9959
- [3] Greeley J., Mavrikakis M. (2005) *Surface and subsurface hydrogen : adsorption properties on transition metals and near-surface alloys..* J.Phys Chem B. 109 :3460-3471
- [4] Kandoi S., Ferrin P.A, Mavrikakis M. (2010) *Hydrogen on and in selected overlayer near surface alloys and the effect of subsurface hydrogen on the reactivity of alloy surfaces.* Top Catal. 53 :384-392
- [5] Davis J.B.A., Horswell S.L., Johnston R.L. (2014) *Global optimization of 810 palladium-iridium nanoalloys at the DFT level..* J. Phys Chem. A 118(1) :208-214
- [6] Tripathi S.N., Bharadwoj S.R., Chandrasekharalah M.S. (1991) *The Ir-Pd(iridium-palladium) system..* J. Phase Equilib. 12 :603-605
- [7] Davide Bochicchio, Riccardo Ferrando (2013) *Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles.* Phys. Rev. B 87, 165435.
- [8] I. Parsina , F. Baletto (2010) *Tailoring the Structural Motif of AgCo nanoalloys : Core/Shell versus Janus-like.* J. Phys. Chem. C 114, 1504-1511

-
- [9] F. Calvo, E. Cottancin, M. Broyer (2008) *Segregation, Core alloying and shape transitions in bimetallic nanoclusters : Monte Carlo simulations*. Phys. Rev. B 77, 121406(R)
- [10] C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand (1992) *Structures of a Ag monolayer deposited on Cu (111), Cu (100), and Cu (110) substrates : An extended quenched molecular dynamics study*. Phys. Rev. B 46, 24
- [11] C. Goyhenex, H. Bulou, J.P. Deville, G. Tréglia (1999) *Pt/Co (0001) superstructures in the submonolayer range : A tight binding quenched molecular dynamics study*. Phys. Rev. B 60, 4
- [12] C. Goyhenex (2006) *Adatom and dimer migration in heteroepitaxy : Co/Pt(111)*. Surf. Science 600, 15-22
- [13] O. Ersen, C. Goyhenex, V. Pierron-Bohnes (2008) *Diffusion piloted ordering in codeposited CoPt epitaxial layers : Experiment and quenched molecular dynamics simulations*. Phys. Rev. B. 78, 035429
- [14] J. Friedel in *The physics of Metals*, edited by J.M. Ziman (Cambridge University Press, Cambridge, 1969). p340
- [15] B. Legrand, M. Guillopé, J.S. Luo, G. Tréglia *Vacuum* 41, 90, 311
- [16] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando (2003) *Growth of free-shell onionlike bimetallic nanoparticels*, Phys. Rev. Lett. 90, 135504
- [17] C. Langlois, Z.Y. Li, J. Yuan, D. Alloyeau, J. Nelayah, D. Bochicchio, R. Ferrando, C. Ricolleau (2012), *Nanoscale* 4, 3381
- [18] A. De Clercq, S. Giorgio, C. Mottet (2016). *Journal of Physics : Condensed Matter* 28, 064006.

Chapitre 4

Étude spécifique de la structure électronique locale d'IrPd en configuration coeur-coquille

Contenus

- 1. Structure électronique locale du nanoalliage coeur-coquille d'IrPd**
 - 1 . 1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir
 - 1 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd
 - 2. Étude quantitative des caractéristiques des DEL**
 - 2 . 1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir
 - 2 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd
 - 3. Analyse de l'effet de taille**
-

Les nanoparticules bimétalliques ou nanoalliages, présentent de nombreux intérêts dans des domaines tels la catalyse, l'optique, le magnétisme ou la biomédecine [1]. En effet, la variation de l'environnement chimique peut induire une modification de propriétés chimiques par rapport à celles observées dans le cas des systèmes purs. Une catégorie de ces nanoalliages bimétalliques est constituée par les systèmes adoptant une configuration coeur-coquille soit un coeur formé d'atomes B entouré par des atomes A formant la coquille [2, 3]. D'après notre étude précédente, IrPd entre dans cette catégorie et nous nous sommes intéressés de plus près à ce système constitué d'un coeur d'Ir et d'une coquille de Pd.

Comme les propriétés physiques et chimiques des nanoalliages résultent de leur structure électronique, elle-même dépendant de la configuration géométrique et de l'arrangement chimique au sein du système [10, 11], nous avons jugé utile de conduire l'étude spécifique du nanoalliage IrPd en configuration cœur-coquille. Après avoir défini, dans le chapitre précédent, les différentes configurations atomiques probables que pourraient adopter l'alliage binaire IrPd en fonction de la variation de la température et de la concentration en Pd, le présent chapitre sera consacré à l'étude de la structure électronique de la configuration cœur-coquille d'IrPd (Ir@Pd) prédite comme étant la structure atomique la plus stable. Dans un premier temps nous effectuerons des calculs de structure électronique en bande sp-d pour mettre en évidence les modifications dues à la variation de l'environnement chimique (passage d'un système pur à un système d'alliage). Dans un second temps, nous analyserons d'un point de vue quantitatif les facteurs pouvant influencer le rendement catalytique du nanoalliage Ir@Pd, l'objectif étant d'apporter quelques éléments d'explication à la réactivité catalytique élevée d'un alliage IrPd par rapport à ses homologues Ir et Pd dans la réaction d'oxydation préférentielle du CO en présence d'hydrogène (PROX)[4]. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'évolution de la densité au niveau de Fermi (n_{E_F}), le déplacement des centres de bande (ε_d) et de la largeur de bande d (W_d) issues des DEL, ceci en fonction de la taille de la nanoparticule, de l'environnement chimique (effet d'alliage) et de la configuration cœur-coquille en elle-même. Nous étudierons des nanoparticules en cœur-coquille contenant 309,561 et 2869 atomes chacune constituée d'une coquille complète d'une seule couche atomique de Pd.

1. Structure électronique locale du nanoalliage cœur-coquille d'IrPd

Dans le but de comprendre la différence entre systèmes purs Ir et Pd et structure cœur-coquille Ir@Pd nous avons, dans un premier temps, mené une étude comparative entre DEL d'un site Pd de surface dans des nanoparticules pures et DEL d'un site Pd de coquille dans des nanoparticules Ir@Pd. Dans un second temps, nous avons étudié la variation de la forme de la DEL en bande partielle d d'un système de nanoparticules pures d'Ir en se focalisant sur l'interface (ou subsurface : couche directement en dessous de la surface) comparé à de

l'Ir en subsurface dans un système Ir@Pd. Les comparaisons des DEL ont été faites pour une nanoparticule pure contenant 561 atomes et pour un système coeur-coquille d'Ir@Pd avec $C_{Pd} = 45\%$ (soit $n_{at}(Pd) = 252$ et $n_{at}(Ir) = 309$).

1 . 1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir

Les DEL obtenues en surface des nanoparticules de Pd pur ou en coeur-coquille sont représentées sur la Figure 4.1. On observe comme attendu, une diminution progressive des largeurs de bande $d(W_d)$ lorsque la coordination des sites diminue (Figure 4.1) depuis les sites facettes vers les sites arêtes et sommets. L'intensité des pics des DEL augmente au fur et à mesure qu'on se trouve au voisinage de l'énergie de Fermi et que la coordination des sites d'étude diminue. Du point de vue propriétés chimiques, cette modification devrait influencer les propriétés d'adsorption de molécules. Par ailleurs, il est admis généralement que l'énergie d'adsorption des molécules augmente lorsque le centre de bande d est décalé vers la valeur de l'énergie de Fermi comme dans le cas du mécanisme d'adsorption de l'hydrogène [7, 8]. En restant dans ce contexte de compréhension de la réactivité d'une nanoparticule, nous avons étudié plus en détail les déplacements de bande induits par l'effet d'alliage et de la configuration coeur-coquille.

D'après la figure 4.2 représentant la DEL en bande partielle d du Pd sur des sites de surface d'une nanoparticule pure de Pd et d'une nanoparticule Ir@Pd, on observe une légère diminution du pic de la densité d'état du Pd au voisinage de l'énergie de Fermi (E_F) sur les sites (111), (100) et sommet lorsqu'on passe du système pur Pd au système Ir@Pd. La comparaison faite au niveau des valeurs des centres de bande d d'un système monométallique Pd et d'un système bimétallique Ir@Pd révèle aussi un changement du déplacement de bande d . En effet, le centre de bande d s'éloigne du niveau de Fermi du système quand on passe de Pd à Ir@Pd, ce phénomène étant plus prononcé au niveau des sites de facettes.

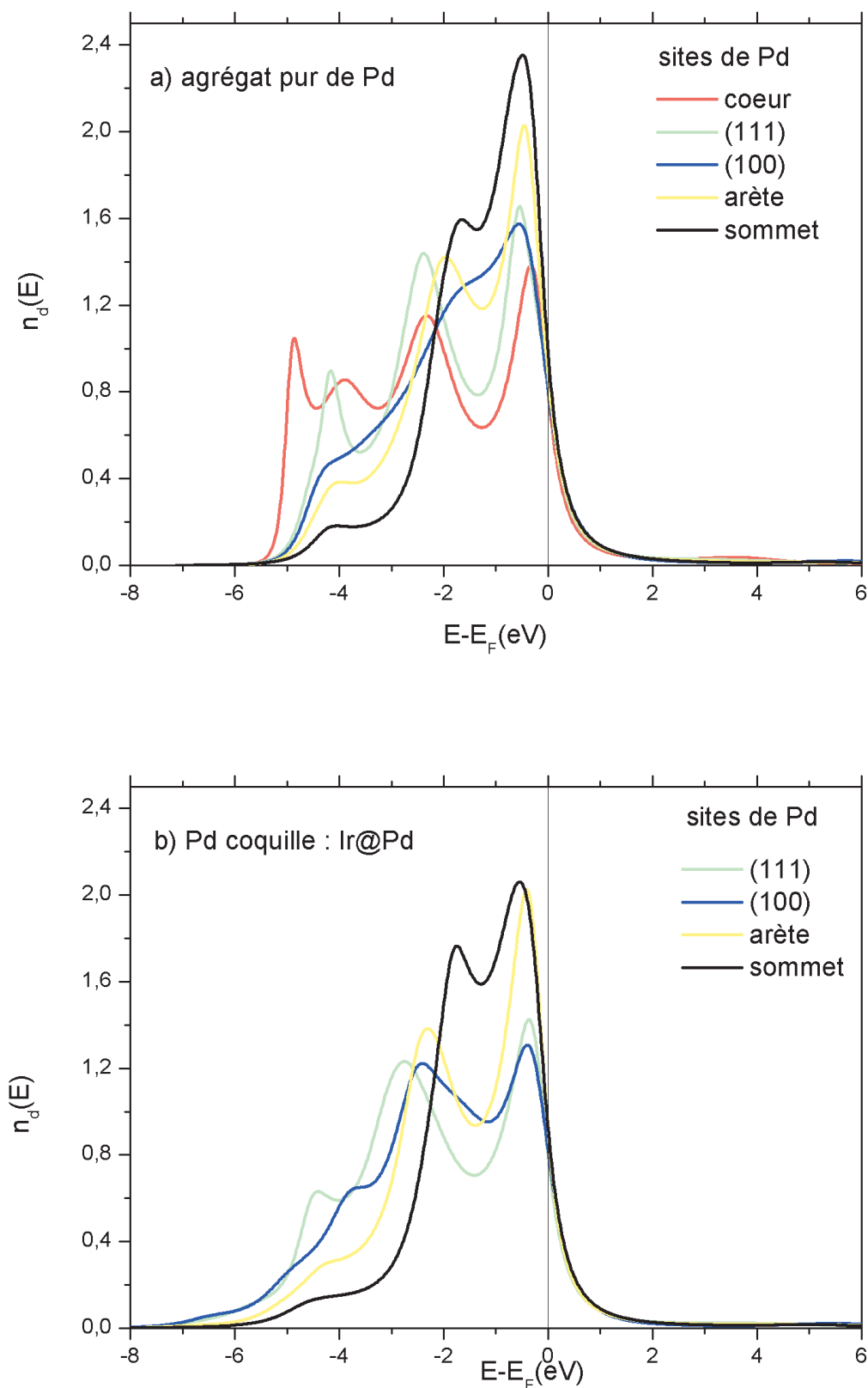


FIGURE 4.1 – Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d du Pd sur les sites de surface dans une nanoparticule pure de Pd (a) et du Pd coquille dans un système cœur-coquille Ir@Pd (b). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes.

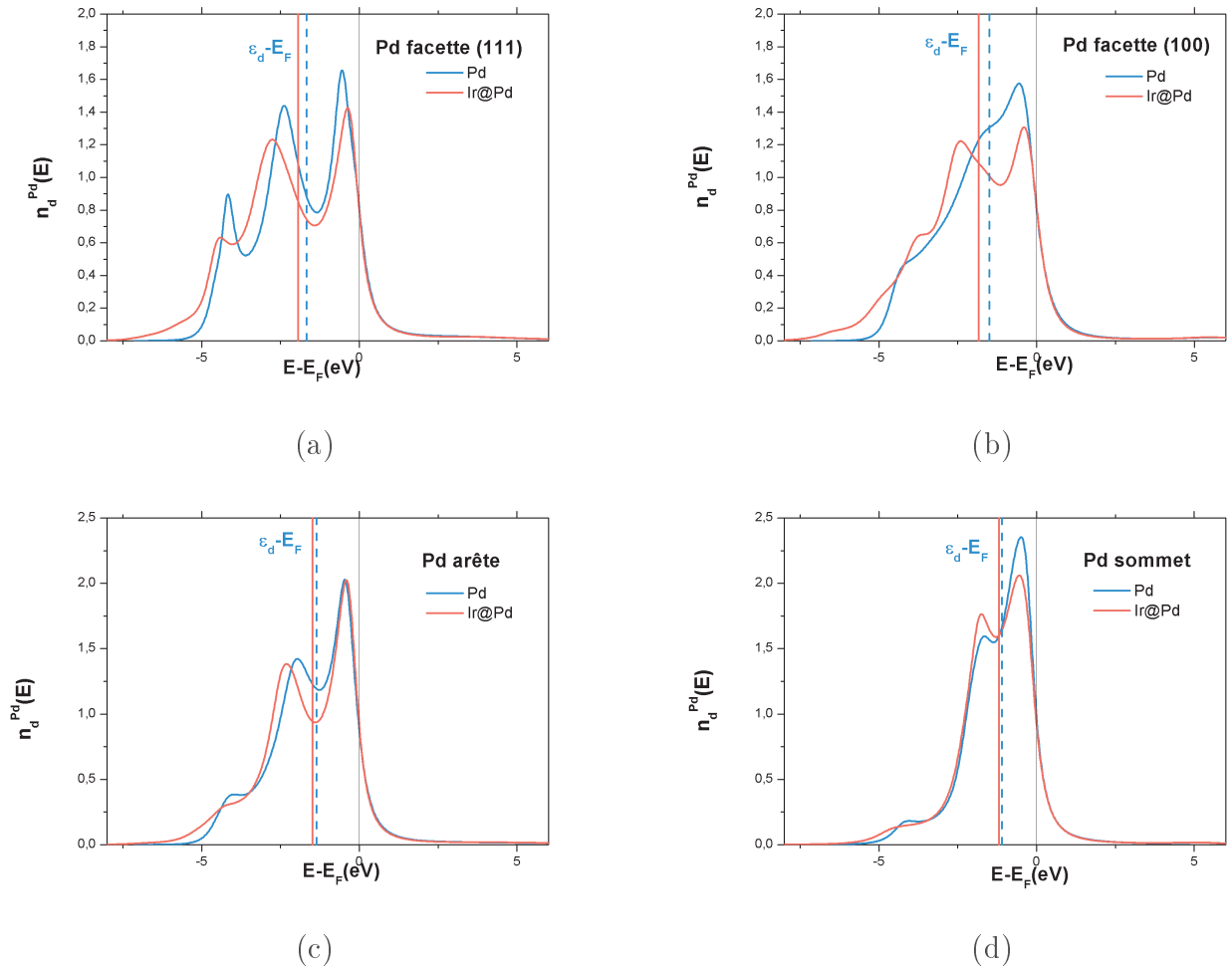


FIGURE 4.2 – Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d du Pd sur les différents sites de surface (a : (111), b : (100), c : arête, d : sommet) d'une nanoparticule pure de Pd (courbe en bleu) et d'une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd : coquille de Pd (courbe en rouge). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. Les énergies sont repérées à partir de l'énergie de Fermi du système d'étude.

1 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd

Dans le cas de l'Ir en interface (première couche sous la coquille) (voir figure 4.4), on remarque en premier lieu un léger rétrécissement de la largeur de bande d sur les différents sites (passage d'un système pur à une configuration cœur-coquille Ir@Pd) cette fois dû à l'effet d'alliage. Dans le cas de la nanoparticule pure d'Ir, il n'y a pas de modification de largeur notable, la structure électronique des sites de subsurface est déjà quasiment identique à celle du volume. Quand on passe à Ir@Pd, on observe également une légère augmentation de la densité au niveau de Fermi et une importante modification de la forme de la DEL en bas de bande due à l'interaction avec le Pd dont la bande d est située à gauche de celle d'Ir. Contrairement au cas du Pd, le centre de bande d de l'Ir dans Ir@Pd se rapproche de la valeur de l'énergie de Fermi comparé à l'Ir en système pur, d'où la possibilité d'un changement de propriétés au cours d'un phénomène de sorption, citons par exemple le cas de l'absorption d'hydrogène [9].

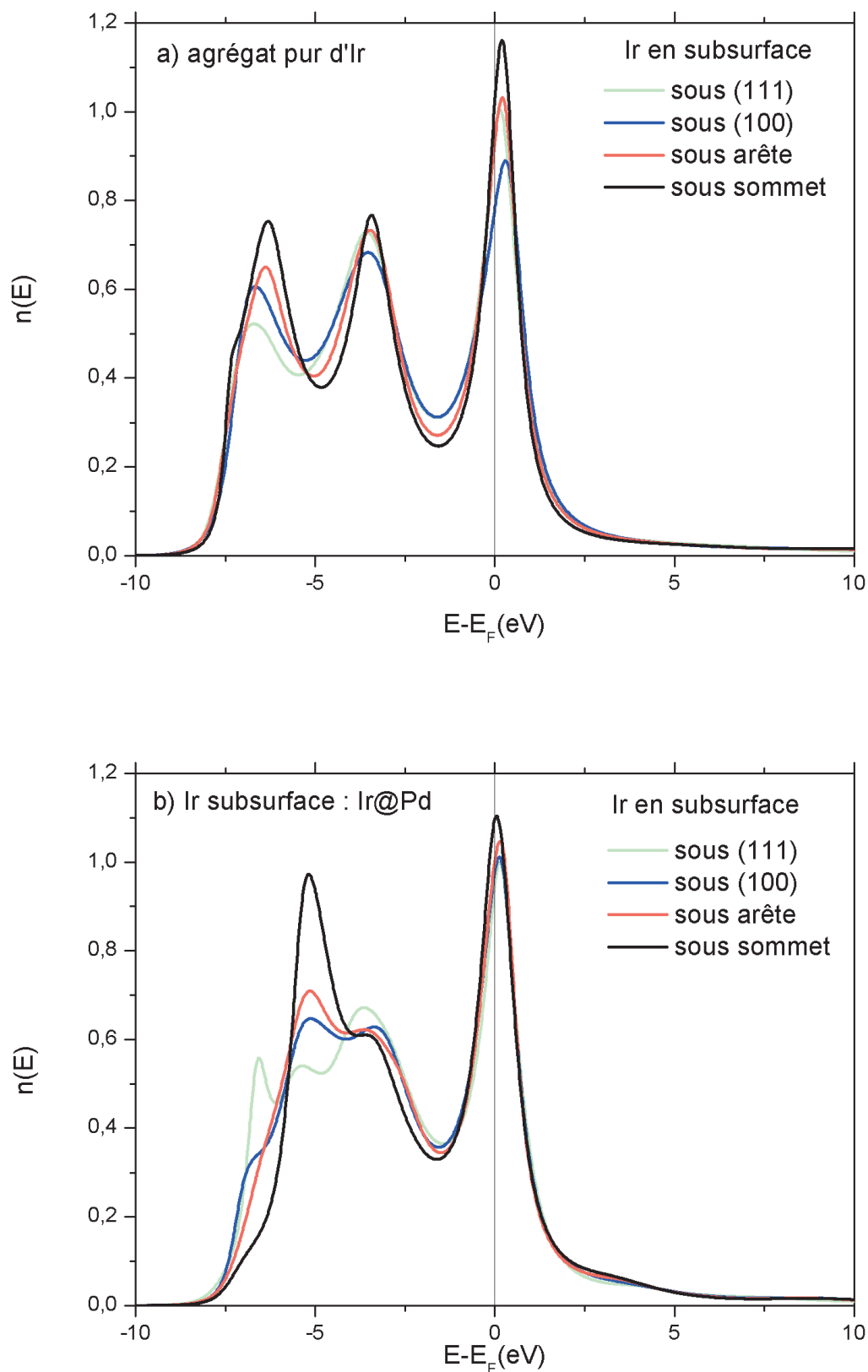


FIGURE 4.3 – Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d de l'Ir en site sous-surface dans une nanoparticule pure d'Ir (a) et de l'Ir en sous-surface dans un système cœur-coquille Ir@Pd (b). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes.

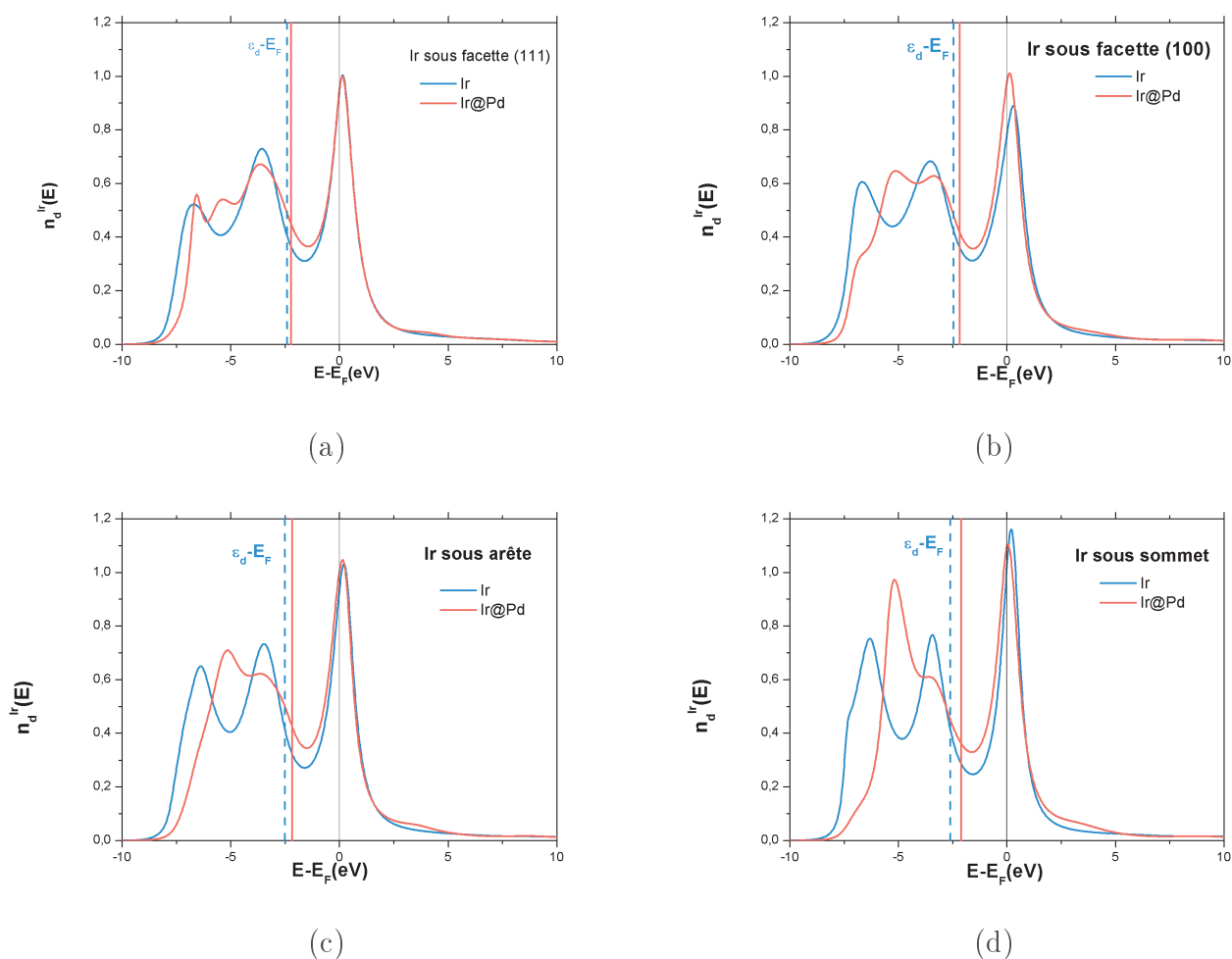


FIGURE 4.4 – Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d de l'Ir sous les différents sites de surface (a : (111), b : (100), c : arête, d : sommet) d'une nanoparticule pure d'Ir (courbe en bleu) et d'une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd (courbe en rouge). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. Les énergies sont repérées à partir de l'énergie de Fermi du système d'étude.

2. Étude quantitative des caractéristiques des DEL

Pour étudier plus en détails les paramètres susceptibles d'influencer les propriétés physico-chimiques du système, il est utile d'étudier l'évolution des densités d'états au voisinage de l'énergie de Fermi, le centre de gravité de la bande partielle d et la largeur à mi-hauteur de la bande d. Ces paramètres sont obtenus à partir des DEL. Dans cette étude, Les énergies sont référencées à l'énergie de Fermi du système.

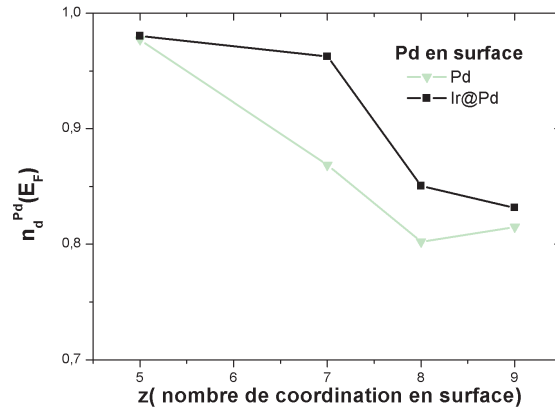
2.1 Pd en surface : comparaison entre Pd pur et Pd recouvrant un coeur d'Ir

La figure 4.5 représentant les valeurs associées au Pd illustre la variation des paramètres précédemment cités en fonction du nombre de coordination du site étudié. D'après la figure 4.5 (b), lorsqu'on passe d'un système pur à un système coeur-coquille les bandes d associées aux différents sites s'éloignent du niveau de Fermi. En se référant aux études effectuées par J.K. Norskov et al.[7, 8], portant sur l'adsorption d'hydrogène sur différents types de couches minces métalliques, on peut supposer qu'il y aura une diminution de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène au niveau des sites de la surface du Pd lorsque celui-ci recouvre un coeur d'Ir. Ce décalage du niveau de bande d est d'environ 0,1 eV pour les sites faiblement coordonnés (arêtes et sommets) et d'environ 0,25 eV pour les sites de facettes, soit donc une variation marquée du déplacement du centre de bande par rapport à l'énergie de Fermi d'une valeur de 0,15 eV depuis le site sommet vers la facette (100) dans le cas du Pd coquille. De même pour la largeur de bande, on observe un élargissement maximum de la bande d lorsqu'on se trouve en site facette (100) du Pd coquille (figure figure 4.5 (c)) ce qui nous ramène à la figure 4.2 montrant qu'un élargissement de la bande d du Pd coquille s'accompagne d'un éloignement du centre de bande d par rapport à l'énergie de Fermi d'Ir@Pd. Autrement dit, d'un point de vue purement qualitatif, la facette (100) de la coquille de Pd devrait être le site correspondant à la plus faible énergie d'adsorption vis à vis de l'hydrogène, si on s'appuie à nouveau sur les critères établis par J. K. Norskov et al. Si nous étudions le cas de la densité au niveau de l'énergie de Fermi, au passage d'un système pur Pd à un système binaire Ir@Pd, on garde un même maximum de densité d'état au niveau du site le moins coordonné soit le site sommet (figure 4.5 (a)). Ensuite, la densité au niveau de Fermi

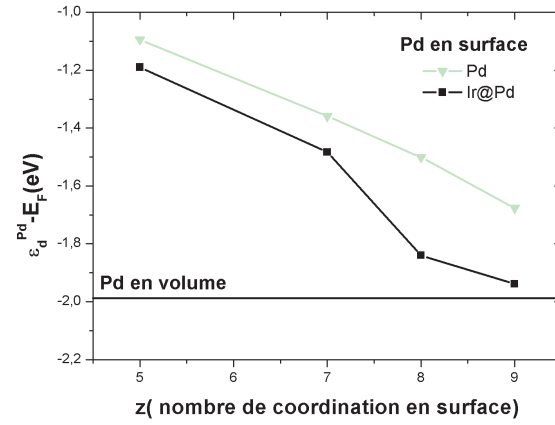
diminue quand la coordination augmente, les deux courbes Pd et Ir@Pd ont une évolution relativement similaire.

2 . 2 Ir en subsurface : comparaison entre Ir pur et Ir sous une coquille de Pd

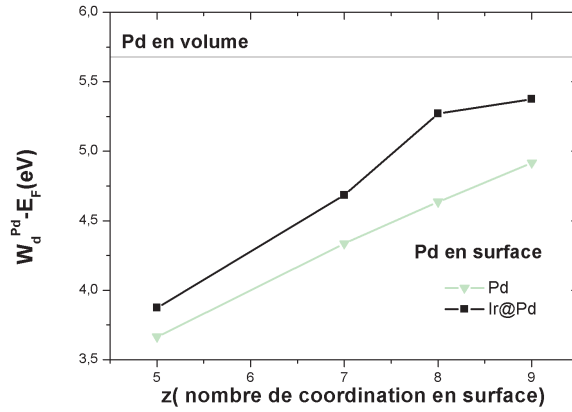
Pour les atomes d'Ir au niveau des sites d'interface (voir figure 4.6 (a)), la densité d'état au niveau de Fermi est plus élevée en système binaire, lorsqu'Ir est recouvert par du Pd, qu'en système pur Ir. Une variation très marquée de la densité est observée au niveau de la facette (100) lorsqu'on est en système pur, qui disparaît dans Ir@Pd. Concernant les déplacements de bande (figure 4.6(b)), l'effet d'alliage engendre une modification importante entre système pur Ir en subsurface et Ir interface dans la nanoparticule coeur-coquille Ir@Pd. Globalement, la bande d, pour tous les sites Ir en subsurface, se rapproche nettement du niveau de Fermi. En se référant toujours aux études précédemment citées, effectuées par Norskov J.K. et al.[7, 8], on peut supposer qu'il y aura une augmentation de l'énergie de sorption d'hydrogène au niveau de l'interface d'Ir dans le cas Ir@Pd par rapport à une nanoparticule d'Ir pur. Le déplacement est grand au niveau des sites les moins coordonnés (sommet) et diminue progressivement lorsque le nombre de coordination du site augmente. On retrouve le même comportement concernant la largeur de bande d.



(a)

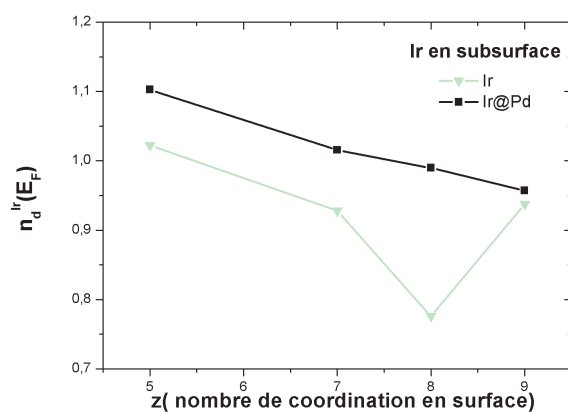


(b)

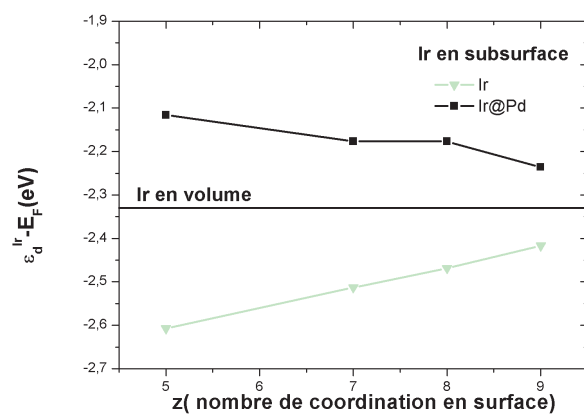


(c)

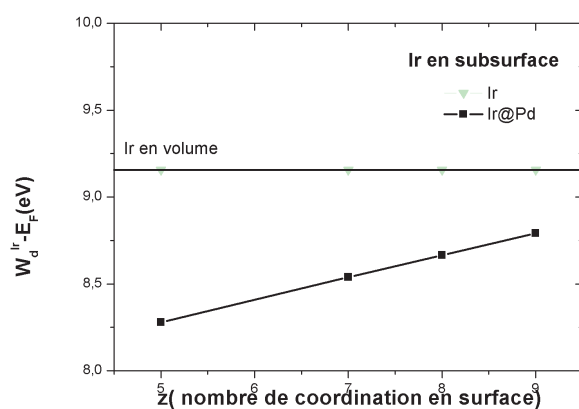
FIGURE 4.5 – Valeur de la densité au niveau de Fermi ($n(E_F)$), centre de gravité de la bande d (ϵ_d) et largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) du Pd en surface dans un système de nanoparticule pure de Pd (vert) et du Pd coquille (noir) dans une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd contenant chacun 561 atomes. L'axe des abscisses correspond au nombre de coordination du site étudié.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 4.6 – Valeur de la densité au niveau de Fermi ($n(E_F)$), centre de gravité de la bande d (ε_d) et largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) de l'atome d'Ir en interface dans un système de nanoparticule pure d'Ir (vert) et dans une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd (noir) contenant chacun 561 atomes. L'axe des abscisses correspond au nombre de coordination du site étudié.

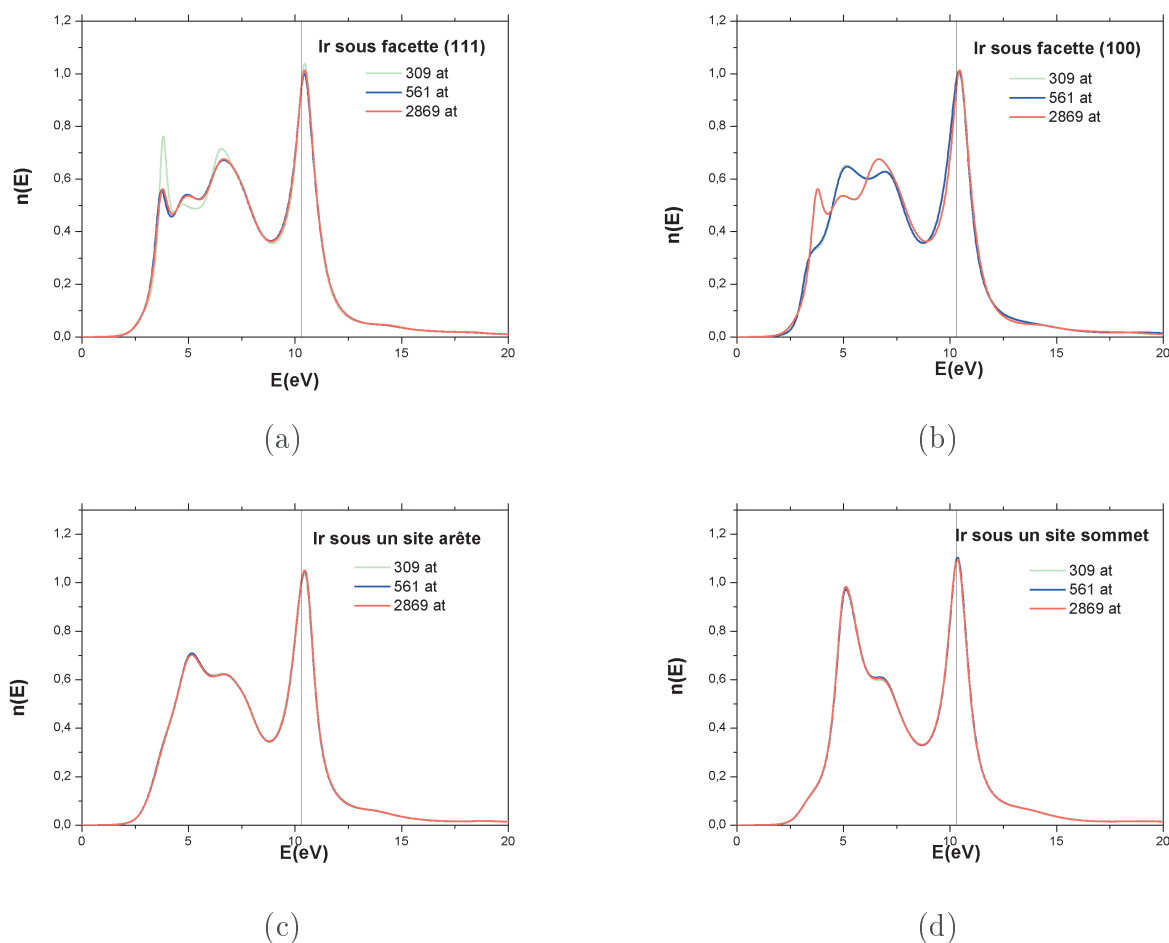


FIGURE 4.7 – Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d de l'Ir en sous-surface en fonction de la variation de la taille d'une nanoparticule d'Ir@Pd. (a) : facette (111), (b) : facette (100), (c) : site arête, (d) : site sommet

3. Analyse de l'effet de taille

Ayant étudié le mode de variation des densités au niveau de Fermi, du centre de gravité de la bande d et de la largeur à mi-hauteur de la bande d pour une taille unique de la nanoparticule Ir@Pd (soit 561 atomes), la prochaine étape est consacrée à l'analyse de l'effet de taille de la nanoparticule Ir@Pd sur ces différents paramètres et sur la forme de la DEL du système. Généralement, la variation de la taille de la nanoparticule en coeur-coquille d'IrPd ne modifie pas la forme des DEL d'après les figures 4.7 et 4.8. Toutefois, les DEL d'Ir en interface différent légèrement en bas de bande au niveau des sites facettes lorsque la taille varie.

En conclusion de ce chapitre, on retiendra comme fait le plus marquant le déplacement des

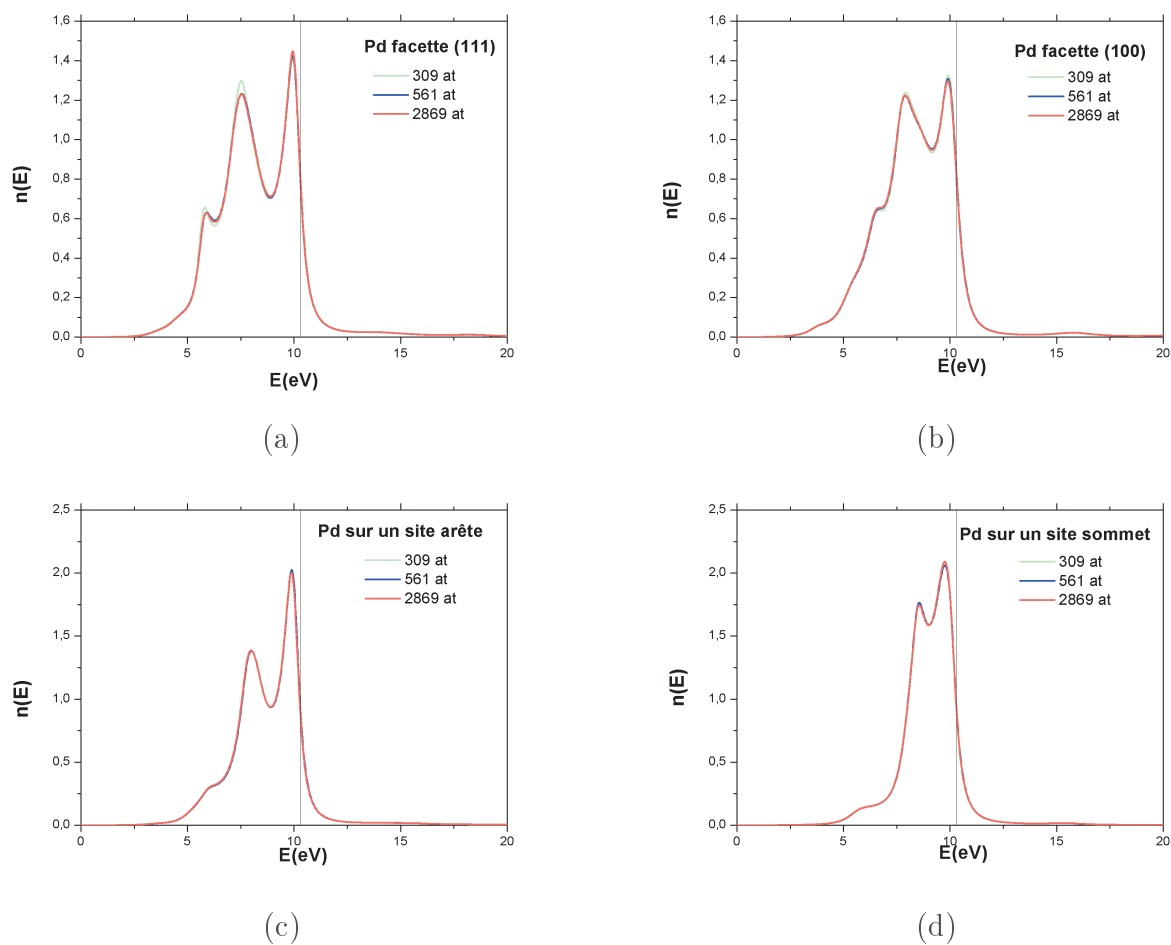


FIGURE 4.8 – Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d du Pd coquille en fonction de la variation de la taille d’une nanoparticule d’Ir@Pd. (a) : facette (111), (b) : facette (100), (c) : site arête, (d) : site sommet

bandes d sous l'effet du changement d'environnement chimique près de la surface lorsqu'on passe d'une nanoparticule pure à une nanoparticule coeur-coquille Ir@Pd, où la coquille de Pd est d'épaisseur monoatomique. Lorsqu'on passe d'un système pur à un système coeur-coquille les bandes d en surface de Pd s'éloignent du niveau de Fermi par rapport au Pd pur. En se référant aux études effectuées par J.K. Norskov et al.[7, 8], portant sur l'adsorption d'hydrogène sur différents types de couches minces métalliques, on peut supposer qu'il y aura une diminution de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène au niveau des sites de la surface du Pd lorsque celui-ci recouvre un coeur d'Ir. L'effet inverse se produit pour Ir à l'interface d'Ir@Pd. En effet, la bande d, pour tous les sites Ir en subsurface dans Ir@Pd se rapproche du niveau de Fermi par rapport à Ir pur. En se référant toujours aux études de J. K. Norskov et al., on a pu supposer qu'il devrait y avoir une augmentation de l'énergie de sorption d'hydrogène au niveau de l'interface d'Ir dans le cas d'Ir@Pd par rapport à une nanoparticule d'Ir pur. Ces considérations sont certes qualitatives mais apportent un éclairage utile aux expérimentateurs sur les possibilités de modulation des propriétés de sorption, en particulier d'hydrogène, dans des nanoalliages métalliques tels qu'Ir@Pd.

Bibliographie

- [1] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando (2002). *Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters*, Phys. Rev. B 66, 155420
- [2] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando (2003). *Growth of free-shell onionlike bimetallic nanoparticules*, Phys. Rev. Lett. 90, 135504 B 66, 155420
- [3] I. Parsina, F. Baletto (2010). *Tailoring the Structural Motif of AgCo nanoalloys : Core/Shell versus Janus-like*. J. Phys. Chem. C 114, 1504-1511
- [4] Piccolo L, Nassreddine S, Aouine M, Ulhaq C, Geantet C. *Supported IrPd nanoalloys : size composition correlation and consequences on tetralin hydroconversion properties*. J Catal 292 :173-180
- [5] C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand. *Electronic structure of Pd clusters in tight binding approximation : influence of spd-hybridization*. Surf. Sci. 352-354 (1996)675-679
- [6] L. Zosiak, C. Goyhenex, R. Kozubski, G. Tréglia. *Disentangling coordination and alloy effects in transition metal nanoalloys from their electronic structure*. Phys. Rev. B 88, 014205 (2013)
- [7] B. Hammer, Norskov J.K. (1997). Eds R.M. Lambert et G. Pacchioni, chap *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films*. pp331-351
- [8] V. Pallassana, Neurock M., Hansen L.B., Norskov J.K. (1999) *Theoretical analysis of hydrogen chemisorption on Pd (111), Re(0001) and Pd_{ML}/Re(0001), Re_{ML}/Pd(111) pseudomorphic overlayers*. Phys. Rev. B 60, 6146-6154
- [9] Morfin F., Nassreddine S. Rousset J.L., Piccolo L. (2012) *Nanoalloying effect in the preferential oxydation of CO over IrPd catalysts*. ACS Catal. 2 :2161-2168

- [10] C. Goyhenex, G. Tréglia (2011) *Unified picture of d.band and core-level shifts in transition metal alloys*. Phys. Rev. B 83, 075101.
- [11] Davide Bochicchio, Riccardo Ferrando (2013) *Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles*. Phys. Rev. B 87, 165435.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la structure électronique, la tendance chimique et la structure atomique de différents systèmes d'alliage en nous focalisant sur le système IrPd, et CoPt dans une moindre mesure. Nous avons utilisé l'approximation des liaisons fortes pour étudier les alliages de métaux de transition de fin de série. C'est une bonne approximation pour les calculs de structure électronique. Dans un premier temps, nous avons étudié la variation des DEL et des décalages de bande, plus particulièrement les bandes partielles d, de systèmes de structures (systèmes infinis, semi-infinis et des particules de diamètre variant de 1 à 4 nm) et de compositions chimiques variables. Pour ces calculs, nous avons adopté une procédure autocohérente basée sur une neutralité de charge par site par orbitale et par espèce chimique tout en tenant compte de l'hybridation spd dans tous nos calculs. On a pu constater que l'alliage IrPd présente le même comportement que l'alliage CoPt à savoir une diminution du paramètre de désordre diagonal δ_d qui est la même quelle que soit la concentration des constituants du système. Comme CoPt et IrPd sont deux systèmes présentant des tendances chimiques contraires, on peut supposer que le comportement de décalage de bande est donc indépendant de la tendance chimique du système.

En étudiant des systèmes plus complexes comme les nanoalliages, combinant à la fois effet de taille, effet d'alliage et effet de l'environnement structural (site de différentes coordinations) et en utilisant la notion de grandeur moyenne pour mieux gérer l'influence des effets de taille de la nanoparticule, on constate que les centres de bandes varient linéairement avec la coordination indépendamment de la taille. Un ajustement linéaire montre que les droites obtenues associées respectivement aux nanoparticules pures et aux nanoparticules d'alliages bimétalliques ont une même pente caractéristique de l'effet structural de changement de coordination. La droite correspondant aux nanoalliages est uniquement décalée rigidement par rapport à la droite de l'agrégat pur correspondant, ce décalage reflétant ainsi l'effet d'alliage

lorsque l'on passe d'une particule pure à une particule d'alliage. Ce découplage entre effet structural et chimique, déjà mentionné dans la thèse de L. Zosiak [2], est ici généralisé car il s'applique quelle que soit la tendance chimique du système à l'ordre ou à la démixtion. La variation linéaire de ε_d et de W_d , pour Ir et Pd respectivement, en fonction du nombre de coordination des sites étudiés nous a conduit à vérifier si la loi analytique de L. Zosiak et al. [3] était applicable pour des systèmes à tendance à la démixtion. Effectivement, en comparant les données calculées par simulations numériques et celles obtenues en utilisant la loi analytique, on remarque que les résultats concordent bien. Nous avons donc montré dans ce travail de thèse que cette loi analytique était généralisable.

Concernant la tendance chimique, le CoPt montre, comme attendu, une tendance à l'ordre de même pour l'IrPd qui reste à la démixtion en passant d'un système avec impureté en volume (système dilué) à un système d'alliage à équiconcentration pour terminer par un système constitué d'une monocouche avec une surface orientée (111). Toutefois dans le cas de l'IrPd, en utilisant la cartographie de prédiction de tendance chimique établie par J.H. Los et al. [4], en système dilué (spécifiquement pour l'Ir en impureté dans un volume de Pd et en monocouche), notre alliage se trouve dans la zone limite correspondant à une zone de démixtion. Afin d'explorer plus finement le cas des alliages dilués, nous avons également étudié le cas de différents systèmes dilués à base d'AuNi pour lesquels on retrouve un changement de tendance, en passant de la séparation de phase en volume à une tendance à l'ordre pour les systèmes dilués, en très bon accord avec les résultats de J. Jacobsen [5], en ce qui concerne les surfaces. Dans le cas des nanoparticules d'alliages, la variation de taille n'influence pas la tendance chimique par rapport au volume.

Pour obtenir des données comparables avec l'expérience sur la structure et l'arrangement chimique de nanoparticules nous avons mis en œuvre des simulations numériques de type Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire classique. Ainsi, nous avons pu étudier l'évolution des configurations en fonction de la température et de la concentration de Pd. L'étude en volume d'IrPd à équiconcentration par simulation Monte Carlo (MC) montre que le système se désordonne aux alentours de 1800 K, ce résultat étant en bon accord avec le diagramme de phase expérimental [8]. Dans le cas de notre particule modèle (cuboctaèdre de 561 atomes),

du point de vue arrangement chimique, on a pu constater une forte ségrégation en surface des atomes de Pd due à la grande différence d'énergies de surface entre Ir et Pd et à la forte tendance à la démixtion de l'alliage d'IrPd. En partant de 0% de Pd (soit $n_{at}(Pd) = 0$) et en augmentant la concentration en Pd, le mode d'occupation commence depuis les sites les moins coordonnés vers les sites les plus coordonnés. Au delà de 45 % de Pd (soit $n_{at}(Pd) = 252$) on observe une configuration cœur-coquille avec Ir en cœur entouré par des atomes de Pd. Les études complémentaires effectuées avec le Monte Carlo incluant les déplacements atomiques ont montré que le cœur était toujours excentré quelle que soit la concentration d'Ir et la température. De plus, avec la dynamique moléculaire trempée, nous avons montré que le site préférentiel d'une impureté atomique d'Ir dans une nanoparticule de Pd se situait sous le sommet. À la lumière de ces études sur IrPd, nous pouvons évaluer les évolutions de configurations dues à l'effet de taille atomique dans les nanoalliages de type cœur-coquille (avec tendance à la démixtion de l'alliage massif correspondant), en comparant les systèmes à fort effet de taille atomique et ceux à faible (ou sans) effet de taille comme IrPd. L'occupation sous les sommets est due à un effet de minimisation du nombre d'interactions mixtes. Quand la taille du cœur augmente, il y a un effet de séparation conduisant à un cœur très excentré qui vient s'ancrer sur les sites fortement favorables sous les sommets. En fonction de la concentration, on obtient une nanoparticule séparée en 2 zones (type Janus) entourée d'une coquille de l'élément de plus basse énergie de surface.

Dans les calculs, en analysant plus en détail les paramètres susceptibles d'influencer les propriétés physico-chimiques du système (densité au niveau de l'énergie de Fermi, centre de gravité de la bande partielle d, largeur à mi-hauteur de la bande partielle d), on remarque un éloignement du centre de bande par rapport à l'énergie de Fermi de l'ordre de 0.15eV dans le cas des différents sites de la coquille de Pd. Par contre au niveau du site interface d'Ir, les DEL augmentent au voisinage de l'énergie de Fermi et le centre de bande d se rapproche du niveau de Fermi comparé à l'Ir en système pur, d'où certainement la possibilité de changement de propriétés au cours du phénomène de sorption de gaz [6]. Au final, en utilisant les critères de Norskov et al. sur les déplacements de bande d [7] on peut déjà supposer qu'il existe une diminution de l'énergie d'adsorption de l'hydrogène au niveau des sites de la coquille de Pd et une augmentation de l'énergie de sorption au niveau de l'interface d'Ir qui

sont dues aux modifications de densités d'états électroniques.

En perspective, pour être plus quantitatif dans les études de structure électronique, des calculs *ab initio* de la sorption d'hydrogène devraient être mis en œuvre sur des systèmes représentatifs comme des surfaces et des particules de très petite taille. Pour les études structurales on devrait étudier une plus grande gamme de morphologies et de tailles de particules.

Bibliographie

- [1] C. Goyhenex, G. Tréglia (2011) *Unified picture of d.band and core-level shifts in transition metal alloys*. Phys. Rev. B 83, 075101.
- [2] L. Zosiak. (Thèse 2013) *Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters*. Kraków.
- [3] L. Zosiak, C.Goyhenex, R. Kozubski, G. Tréglia.(2013) *Disentangling coordination and alloy effects in transition metal nanoalloys from their electronic structure*. Phys. rev. B. 88, 014205
- [4] J.H. Los, C.Mottet, G.Tréglia, C.Goyhenex. *Ordering trends in transition metal alloys from tight binding electronic structure calculations*. Physical Review B84, 180202(R)(2011)
- [5] J. Jacobsen, L. Pleth Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, J.K. Nørskov. Atomic-scale determination of misfit dislocation loops at metal-metal interfaces. Phys. rev. letters. 75, 3 (17 July 1995)
- [6] T. H. Andriamiharintsoa, A. Rakotomahevitra, L. Piccolo, C. Goyhenex, Journal of Nanoparticle Research, vol. 17 (2015) p.217
- [7] V. Pallassana, M. Neurock, L. B. Hansen, B. Hammer, Norskov et al., Phys. Rev. B 60 (1999) 6146.
- [8] Tripathi S.N., Bharadwoj S.R., Chandrasekharalah M.S. (1991) *The Ir-Pd(iridium-palladium) system..* J. Phase Equilib. 12 :603-605

Table des figures

1.1	Représentation des intégrales de saut entre deux orbitales atomiques s, p et sp (première ligne), orbitales atomiques d et sd (deuxième ligne), orbitales atomiques pd (troisième ligne). Source : références [2, 32]	16
1.2	Représentation explicative d'une chaîne linéaire avec interaction entre plus proches voisins. $ n\rangle$ représente l'état d'énergie de l'atome, $(a_n et b_n)$ représentent respectivement les niveaux atomiques et les intégrales de saut entre les atomes proches voisins. Source : référence [2]	22
1.3	Construction de l'oignon de récursion pour une structure fcc (section transversale). Le nombre de coefficients ainsi que la taille de l'oignon de récursion sont directement liés à l'approximation des premiers moments. Dans le cas d'une approximation au second moment la DEL sur un site donné (a) dépend de ses premiers voisins (b). Pour des approximations basées sur des moments d'ordre plus élevé on doit augmenter la taille de l'oignon de récursion par ajout successif de couches de premiers voisins(c,d). Source : référence [14]	23
1.4	Algorithme de traitement autocohérent de charge appliqué au cours du calcul de la DEL au niveau d'un système dont l'environnement local diffère de celui du volume [14].	27

1.5	Classification des différents sites présents dans un système fcc d'agrégat cuboctaédrique. (a) Représente les différents types de sites possibles selon le nombre de coordination Z_i (chaque couleur correspond à une différente classe), (b) le paramètre d'occupation pour un alliage binaire AB- L_{10} , alliage ordonné (chaque couleur correspond à un atome différent). La combinaison de ces deux paramètres suffit à définir les différentes classes inéquivalentes dans le système (ex : site mixte de Platine, la surface (100) est définie comme suit : $Z_i=8, M_i=6, X_i=Pt$)	28
1.6	DEL volumiques en bande partielle d du Pd calculées avec 10 et 20 coefficients de récursion et aux premiers voisins.	33
1.7	Convergence de la valeur de décalage de bande pour un test d'erreur autorisée de $10^{-2}eV$	34
1.8	Variation des ε_d^a et des W_d^a des métaux de transition calculés à partir des données dans l'ouvrage de D.A. Papacontatopoulos pour évaluer les valeurs des paramètres δ_d et δ_{nd} . Source : référence [6].	38
1.9	Effets des paramètres de désordre diagonal δ_d et désordre non diagonal δ_{nd} sur la DEL totale en bande d (gauche) dans un alliage de type $L1_0$ (ligne en rouge) et dans une phase démixée (ligne pointillée en bleu), et sur la relation entre interaction effective V et le remplissage moyen de la bande d (droite), N_e , pour une largeur à mi-hauteur moyenne de la bande d : $W_{avg} = 8eV$. Source : référence [6].	38
1.10	Cartographie de tendance chimique des alliages bimétalliques de métaux de transition pour différentes concentrations des alliages. La zone de tendance à l'ordre est limitée par la surface en rouge et la partie grise hachurée. Plus précisément les zones rouges correspondent à $W_{avg,max} = 5.5eV$ et les zones grises à $W_{avg,max} = 11.0eV$. Les zones blanches correspondent à une tendance à la démixtion. Source : référence [6]	39
1.11	Représentation des DEL de deux métaux A (rouge) et B (bleu) montrant la signification des paramètres δ_d et δ_{nd}	41

1.12	Représentation d'une cartographie de tendance chimique pour un alliage de métaux à équiconcentration et positionnement des alliages particuliers CoPt, CuAu et CuAg. δ_d , pour ces alliages, est obtenu après calcul autocohérent en bande sp-d des densités d'états locales. Source référence : [6].	41
1.13	Critère d'acceptation de la méthode Metropolis. ξ est un nombre choisi aléatoirement dans l'intervalle $[0, 1]$. [41]	51
2.1	Récapitulatif de l'étude par approche système. Les figures numérotées représentent respectivement : (a) l'alliage à équiconcentration AB avec ses différents sites dont seule l'alternance entre les deux composés A et B est mise en valeur, (b) la présence d'impureté en volume représentée par l'oignon de récursion dont au milieu se trouve l'impureté, (c) la nanoparticule pure avec les différents sites mis en valeur par différenciation de couleur, (d) la nanoparticule d'alliage à équiconcentration avec alternance des composés A et B mise en évidence, (e) système avec monocouche de A sur une surface (111) de composé B, (f) système avec impureté dans la surface (111). Le système (e) est appliqué seulement dans le cas du $Co_{MC}/Pt(111)$ et de $Pd_{MC}/Ir(111)$ tandis que (f) sera utilisé spécifiquement dans le cas du NiAu avec soit Ni soit Au en impureté qui sera abordé uniquement en fin de chapitre.	66
2.2	Variation du centre de bande d, $\varepsilon_{d,0}^a$ et de la largeur à mi-hauteur de la bande d $W_a (-8dd\sigma)$ en fonction du remplissage de la bande d (N_d) [6, 7].	68
2.3	Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système infini pur à un système d'alliage à équiconcentration.	68
2.4	Représentation des DEL respectives en bande partielle d du Co, Pt, Ir et Pd à l'état pur (1 ^{ere} ligne), de l'alliage bimétallique à équiconcentration du CoPt et IrPd avant (2 ^{eme} ligne) et après autocohérence (3 ^{eme} ligne).	69
2.5	Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système infini pur à un système dilué (i.e présence d'un atome de nature différente de celle de la matrice volumique à l'intérieur du système) en volume. La forme cuboctaédrique provient de la prise en compte de couches concentriques de premiers voisins autour de l'impureté ("oignon" de récursion).	70

2.6	DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Co(a), Pt(b) respectivement dans une matrice de Pt et de Co. Co en bleu et Pt en rouge.	72
2.7	DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Ir(a), Pd(b) respectivement dans une matrice de Pd et d'Ir. Ir en bleu et Pd en rouge.	73
2.8	Schéma du décalage de la bande partielle d calculé en liaisons fortes en fonction de la concentration en Pt (a) dans un alliage CoPt, de la concentration en Pd (b) dans un alliage IrPd	76
2.9	Cartographie $(\delta_{d,0}, \delta_{nd,0})$ utilisée pour classer la variation de $\delta_d(\Delta\delta_d)$ due au respect des conditions de neutralité de charge. ($\delta_{nd} = -8dd\sigma$) [4].	77
2.10	Schéma récapitulatif du système étudié : passage d'un système semi-infini pur avec présence d'une surface orientée suivant (111) vers un système bimétallique avec une monocouche orientée suivant (111)	79
2.11	Figure comparative de la densité d'état électronique locale en bande partielle d du Co en surface (111) dans un système pur et du Co en monocouche sur du Pt (111). La ligne continue indique la DEL en surface (pur ou monocouche). La ligne discontinue représente la DEL de la deuxième couche de métal sous la surface.	80
2.12	Figure comparative de la densité d'état électronique locale en bande partielle d du Pd en surface (111) dans un système pur et du Pd en monocouche sur de l'Ir (111). La ligne continue indique la DEL en surface (pur ou monocouche). La ligne discontinue représente la DEL de la deuxième couche de métal sous la surface.	80
2.13	Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d d'une nanoparticule pure d'Ir en fonction de la taille de la particule.	85
2.14	Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d d'une nanoparticule pure de Pd en fonction de la taille de la particule.	86
2.15	Représentation de la la DEL moyenne en bande partielle d d'une nanoparticule pure (a) d'Ir et (b) de Pd en fonction de la taille de la particule comparée à la forme de la DEL en volume pur.	87
2.16	DEL comparatives en bande partielle d de l'Ir dans un agrégat pur (a) et dans un agrégat d'alliage (b). La particule d'étude est composée de 2869 atomes.	89

-
- 2.17 DEL comparatives en bande partielle d du Pd dans un agrégat pur (a) et dans un agrégat d'alliage (b). La particule d'étude est composée de 2869 atomes 90
- 2.18 Variation du centre de gravité (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d (b) de l'Ir en fonction du nombre de coordination des sites superficiels et de coeur. Les différentes tailles étudiées sont respectivement 147 atomes, 309 atomes, 561 atomes et 2869 atomes. 92
- 2.19 Variation du centre de gravité (a) et de la largeur à mi-hauteur de la bande partielle d (b) de l'Ir en fonction du nombre de coordination des sites superficiels et de coeur. Les différentes tailles étudiées sont respectivement 147 atomes, 309 atomes, 561 atomes et 2869 atomes. 93
- 2.20 Représentation comparative de la variation de la DEL moyenne en bande partielle d d'un agrégat pur et d'un agrégat bimétallique à équiconcentration d'IrPd en fonction de la taille de la particule : (a) Ir pur et Ir dans un agrégat d'alliage IrPd et (b) Pd pur et Pd dans un agrégat d'alliage IrPd 95
- 2.21 Variation moyenne des paramètres moyens de désordre diagonal et non diagonal dans une nanoparticule d'alliage d'IrPd pour une taille de la nanoparticule variant de 147 atomes à 2869 atomes. 96
- 2.22 Prédiction de la tendance chimique des alliages à équiconcentration CoPt et IrPd en utilisant la cartographie de J.H. Los et al.[5]. La carte utilisée est celle correspondant à un alliage AB tel que $\delta_d = 1eV$. Les valeurs de δ_d spécifiques à chaque système sont obtenues après traitement autocohérent. $\delta_d^{CoPt} \sim 1eV$ et $\delta_d^{IrPd} = 1,426eV$ 98
- 2.23 Prédiction de la tendance chimique des systèmes constitués d'impureté en volume Co(a) dans du Pt, Pt(b) dans du Co, Ir(c) dans du Pd, Pd(d) dans de l'Ir. Les paramètres δ_d sont des données calculées localement c'est à dire obtenues par rapport aux atomes voisins de l'impureté. Les cartographies de J.H. los et al. [5] utilisées sont celles à 1eV pour les systèmes Pt(Co) et Co(Pt) de même pour les systèmes Pd(Ir) et Ir (Pd). Les valeurs respectives de δ_d spécifiques à chaque système sont : $\delta_d^{Pt(Co)} = 1,071eV$, $\delta_d^{Co(Pt)} = 1,070eV$, $\delta_d^{Pd(Ir)} = 0,662eV$ et $\delta_d^{Ir(Pd)} = 1,046eV$ 100

-
- 2.24 DEL en bande partielle d des systèmes avec impureté Ni(a), Au(b) respectivement dans le volume. Ni est représenté en bleu et Au en rouge. 102
- 2.25 Schéma du décalage de la bande partielle d calculée en liaisons fortes en fonction de la concentration en Au dans un alliage AuNi. 103
- 2.26 Prédiction de la tendance chimique de l' alliage à équiconcentration NiAu en utilisant la cartographie de J.H. Los et al.[5]. Les cartes utilisées sont celles correspondant à un alliage AB tel que $\delta_d = 3eV$ (a) ou $2eV$ (b). $\delta_d^{NiAu} = 2,55eV$ après traitement autocohérent de charge. 104
- 2.27 Prédiction de la tendance chimique des systèmes constitués d'impureté en volume Ni(a,b) dans de l'Au, et de l'Au(c,d) dans du Ni. Les paramètres δ_d sont des données calculées localement c'est à dire obtenues par rapport aux atomes voisins de l'impureté. La première colonne sont les prédictions faites à partir de la carte à $\delta_d = 3eV$ et la deuxième colonne pour $\delta_d = 2eV$. Les valeurs respectives de δ_d pour les deux cas étudiés sont $\delta_d^{Au(Ni)} = 2,703eV$ et $\delta_d^{Ni(Au)} = 2,543eV$ 105
- 2.28 Cartographie de tendance chimique des systèmes de nanoparticules d'alliage bimétallique d'IrPd. Les paramètres δ_{nd} sont des données moyennées sur les différents sites du système. 107
- 3.1 Diagramme de phase de l'alliage bimétallique IrPd. Source : [6] 114
- 3.2 Evolution du rapport (en %) des paires d'IrIr (carré noir), PdPd (étoile bleue) et IrPd (cercle rouge). Les lignes horizontales représentent les valeurs correspondant à un alliage de configuration chimique aléatoire. 115
- 3.3 Vues instantanées interne-externe de l'évolution probable de la configuration atomique du cœur-coquille d'IrPd à 10K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (j) on a une augmentation de la concentration de Pd. Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total. 116

-
- 3.4 Vues instantanées interne-externe de l'évolution probable de la configuration atomique du coeur-coquille d'IrPd à 300K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (j) on a une augmentation de la concentration de Pd. Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total. 117
- 3.5 Mise en évidence de la configuration atomique instantanée en subsurface (vues où la coquille de Pd a été enlevée) dans une configuration coeur-coquille d'IrPd à 10K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (f) on a une augmentation de la concentration de Pd (vues instantanées). Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total. 118
- 3.6 Mise en évidence de la configuration atomique instantanée en subsurface (vues où la coquille de Pd a été enlevée) dans une configuration coeur-coquille d'IrPd (sans la coquille) à 300K après un million de pas de simulation Monte Carlo (TBIM) (Bleu : atomes d'Ir, Rouge : atomes de Pd). De (a) à (f) on a une augmentation de la concentration de Pd (vues instantanées). Les indices indiquent les nombres d'atomes dans la nanoparticule de 561 atomes au total. 119
- 3.7 Concentration moyenne de Pd par type de site (a), en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 300K. 124
- 3.8 Concentration moyenne de Pd par type de site (a), en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 600K. 124
- 3.9 Concentration moyenne de Pd par type de site (a) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 1000K. 125
- 3.10 Concentration moyenne de Pd par type de site (a) d'une nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, en surface et dans le volume (b) d'une nanoparticule d'IrPd en fonction de la concentration totale de Pd pour une température de 1800K. 125

-
- 3.11 Figures comparatives entre un échantillon instantané (snaphot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne d'occupation par Ir sur tous les sites de la nanoparticule à une température de 100 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté atomique. 128
- 3.12 Figures comparatives entre un échantillon instantané(snaphot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne d'occupation par Ir sur tous les sites de la nanoparticule à une température de 300 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté atomique. 129
- 3.13 Figures comparatives entre un échantillon instantané(snaphot) et une configuration atomique prenant en compte la moyenne sur tous les sites de l'agrégat à une température de 600 K (MC-TBIM). Les nombres d'atomes d'Ir utilisés sont 146 (a) 57 (b) et 1 (c) pour l'impureté. 130
- 3.14 Influence de la prise en compte des déplacements sur le comportement du cœur d'Ir et sur l'emplacement de l'atome d'impureté d'Ir en fonction du nombre d'atomes d'Ir dans la nanoparticule d'IrPd de 561 atomes, soit : 146 (a) 57 (b) et 1 (c). Méthode : MC-SMA 132
- 3.15 Variation de l'énergie totale du système IrPd en fonction de l'emplacement de l'impureté d'Ir dans une nanoparticule de Pd. Z est la coordination du site de surface en contact avec l'Ir en sous-surface. 133
- 3.16 Distribution de pressions locales sur les différents sites d'une nanoparticule pure de Pd comparée à un système $Ir_{12}Pd_{549}$. Les valeurs respectives des pressions locales en fonction de la position de l'atome dans la nanoparticule sont reportées sur le graphe (à gauche). On a une vue progressive depuis les sites en volume vers les sites en surface. A droite on a les vues complètes et en coupe de la nanoparticule avec les distributions de pressions locales. Les codes de couleur sont illustrés par la palette en haut de la figure. 135

- 3.17 Distribution de pressions locales sur les différents sites d'une nanoparticule d'IrPd à deux concentrations différentes : $Ir_{57}Pd_{504}$ et $Ir_{146}Pd_{415}$. Les valeurs respectives des pressions locales en fonction de la position de l'atome dans la nanoparticule sont reportées sur le graphe (à gauche). On a une vue progressive depuis les sites en volume vers les sites en surface. A droite on a les vues complètes et en coupe de la nanoparticule avec les distributions de pressions locales. Les codes de couleur sont illustrés par la palette en haut de la figure. 137
- 4.1 Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d du Pd sur les sites de surface dans une nanoparticule pure de Pd (a) et du Pd coquille dans un système cœur-coquille Ir@Pd (b). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. 144
- 4.2 Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d du Pd sur les différents sites de surface (a : (111), b :(100), c : arête, d : sommet) d'une nanoparticule pure de Pd (courbe en bleu) et d'une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd : coquille de Pd (courbe en rouge). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. Les énergies sont repérées à partir de l'énergie de Fermi du système d'étude. 145
- 4.3 Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d de l'Ir en site sous-surface dans une nanoparticule pure d'Ir (a) et de l'Ir en sous-surface dans un système cœur-coquille Ir@Pd (b). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. 147
- 4.4 Courbes comparatives des densités d'états locales en bande partielle d de l'Ir sous les différents sites de surface(a : (111), b :(100), c : arête, d : sommet) d'une nanoparticule pure d'Ir (courbe en bleu) et d'une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd (courbe en rouge). Le système d'étude est un système cuboctaédral composé de 561 atomes. Les énergies sont repérées à partir de l'énergie de Fermi du système d'étude. 148

-
- 4.5 Valeur de la densité au niveau de Fermi ($n(E_F)$), centre de gravité de la bande d (ε_d) et largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) du Pd en surface dans un système de nanoparticule pure de Pd (vert) et du Pd coquille (noir) dans une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd contenant chacun 561 atomes. L'axe des abscisses correspond au nombre de coordination du site étudié. 151
- 4.6 Valeur de la densité au niveau de Fermi ($n(E_F)$), centre de gravité de la bande d (ε_d) et largeur à mi-hauteur de la bande d (W_d) de l'atome d'Ir en interface dans un système de nanoparticule pure d'Ir (vert) et dans une nanoparticule coeur-coquille d'Ir@Pd (noir) contenant chacun 561 atomes. L'axe des abscisses correspond au nombre de coordination du site étudié. 152
- 4.7 Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d de l'Ir en sous-surface en fonction de la variation de la taille d'une nanoparticule d'Ir@Pd. (a) : facette (111), (b) : facette (100), (c) : site arête, (d) : site sommet 153
- 4.8 Représentation site par site de la variation de la DEL en bande partielle d du Pd coquille en fonction de la variation de la taille d'une nanoparticule d'Ir@Pd. (a) : facette (111), (b) : facette (100), (c) : site arête, (d) : site sommet 154

Liste des tableaux

1.1	Paramétrage du potentiel SMA pour le couple (Ir,Pd) et valeurs des données utilisées pour l'ajustement : énergie de cohésion E_{coh} , paramètre d'équilibre r_0 , et énergie de solution des atomes en impureté atomique E_{sol} . Les valeurs des paramètres A , ξ , E_{coh} et E_{sol} sont exprimées en $eV/atome$ (noté $eV/at.$) dans le tableau.	44
1.2	Paramètres spécifiques des valeurs d'énergies (en $eV/atom$) utilisées pour le système IrPd, faisant référence aux différents sites i (sommet, arête, facette et volume) présents dans une nanoparticule cuboctaédrique. Z et Z_{tot} représentent respectivement le nombre d'atomes au premiers voisins au niveau de la surface et le nombre total d'atomes voisins de l'atome i	47
2.1	Valeur des centres de bande d (en eV) initiales ($\varepsilon_{d,0}$) et après autocoherence (ε_d) pour les systèmes CoPt et IrPd. L'hypothèse de neutralité de charge se fait par site, par orbitale et par espèce chimique.	70
2.2	Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocoherent de charge pour un système avec impureté Co ou impureté Pt dans un volume de Pt ou de Co respectivement. Selon notre notation $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ et $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$ où $A = Co$ et $B = Pt$	74
2.3	Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocoherent de charge pour un système avec impureté Ir ou impureté Pd en volume respectivement de Pd ou d'Ir.	74
2.4	Déplacements des niveaux atomiques par type d'orbitale sur les sites de surface (en eV) obtenus par calcul en bande spd dans le cas d'un système semi-infini pur terminé par une surface (111).	81

-
- 2.5 Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système bimétallique avec monocouche $Co_{MC}/Pt(111)$. La donnée du $Co_{surf.}(111)$ est utilisée comme référence pour définir le passage d'un système pur à une monocouche. 81
- 2.6 Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système bimétallique avec monocouche $Pd_{MC}/Ir(111)$. La donnée du $Pd_{surf.}(111)$ est utilisée comme référence pour définir le passage d'un système pur à une monocouche. 82
- 2.7 Valeurs récapitulatives de la variation du centre de bande d(en eV) entre site de surface d'un système pur et atome de monocouche du même composé. 82
- 2.8 Valeurs récapitulatives de la variation du centre de bande d(en eV) entre site de surface d'un système pur et atome de monocouche du même composé. 83
- 2.9 Valeur du paramètre de désordre diagonal δ_d [eV] et du désordre non diagonal δ_{nd} [eV] avant et après traitement autocohérent de charge pour les alliages à equiconcentration CoPt et IrPd. Selon notre notation $\delta_d = \varepsilon_d^A - \varepsilon_d^B$ et $\delta_{nd} = W_d^A - W_d^B$. $\delta_{d,0}$ et $\delta_{nd,0}$ sont les valeurs tirées de l'ouvrage de [6]. 97
- 2.10 Valeurs des paramètres de désordre diagonal δ_d [eV] et non diagonal δ_{nd} [eV] après traitement autocohérent de charge pour le système d'alliage bimétallique NiAu avec impureté en volume de Ni et d'Au respectivement, en alliage à équiconcentration, en monocouche et pour un système avec impureté dans la surface. 103

Résumé

Ce travail de thèse propose de déterminer, en utilisant le formalisme des liaisons fortes, la relation entre les structures atomique, chimique et électronique des nanoalliages en se focalisant sur deux systèmes, archétypes d'une forte tendance à l'ordre (Cobalt-Platine - CoPt) d'un côté et d'une forte tendance à la démixtion (Iridium-Palladium - IrPd) de l'autre. Concernant les alliages CoPt et IrPd, l'évolution des caractéristiques des densités d'états locales (DEL) en fonction de la coordination de site (effet structural), de l'environnement chimique (effet d'alliage) et de la taille des systèmes a été analysée en détail. CoPt et IrPd ont un comportement tout à fait similaire en ce qui concerne les décalages de bandes d, ce qui s'explique par une règle de conservation de charge par espèce, par site et par orbitale entre systèmes mixtes et systèmes purs. Dans les nanoparticules pures d'Ir et de Pd, les centres de bandes d varient linéairement avec la coordination indépendamment de la taille. Le même comportement est observé pour les nanoalliages d'IrPd, la droite correspondant aux nanoalliages étant seulement décalée rigidement par rapport aux nanoparticules pures. Ce découplage entre effet structural et chimique, déjà observé dans les nanoalliages de CoPt, est ici généralisé car il s'applique quelle que soit la tendance chimique du système à l'ordre ou à la démixtion. Concernant la tendance chimique, le CoPt reste un système avec une tendance à l'ordre quelle que soit sa configuration, de même pour l'IrPd qui reste à la démixtion quelle que soit la configuration et quelle que soit la taille dans le cas des nanoalliages. Nous avons exploré plus finement le cas des alliages dilués, dans le cas de systèmes à base d'AuNi. On trouve, dans ce cas, un changement de tendance, en passant de la séparation de phase pour les systèmes concentrés à une tendance à l'ordre pour les systèmes dilués, incluant les systèmes de couches minces en surface. Des études complémentaires de Monte Carlo, en réseau rigide puis incluant les déplacements atomiques, montrent que les nanoparticules d'IrPd adoptent une structure cœur-coquille avec un cœur excentré malgré le faible effet de taille atomique entre les atomes de Pd et d'Ir.

Mots clés : Métaux de transition, Nanoalliages, Liaisons Fortes, Structure Electronique, Cobalt, Platine, Iridium, Palladium, Simulations Monte Carlo

Abstract

The purpose of this thesis work is to determine, by using the tight-binding formalism, the link between atomic, chemical and electronic structures of nanoalloys focusing on two systems, characteristic on one hand of a strong order tendency (cobalt-platinum, CoPt) and, on the other hand, of a strong tendency to phase separation (iridium-palladium, IrPd). For both CoPt and IrPd, the evolution of the local densities of states (LDOS) as a function of the site coordination (structural effect), the chemical environment (alloy effect) and the size of the systems has been analyzed in detail. CoPt and IrPd have a same behavior concerning the d band shifts which is explained by a rule of charge preserving per species, per site and per orbital between mixed systems and corresponding pure systems. In pure Ir and Pd nanoalloys, the d band centers are found to vary linearly with the site coordination. In IrPd, a linear behavior is also observed, the corresponding line being only rigidly shifted with regards to the pure materials. This decoupling between structural and chemical effects, already observed for CoPt nanoalloys, is here generalized since it applies regardless the tendency of the system to order or to phase separate. Concerning the chemical tendency, CoPt remains a system with order tendency whatever the atomic configuration. In the same way, IrPd remains a system with a tendency to phase separation on the whole range of studied configurations although not so clearly defined in the dilute alloys. We have therefore investigated another dilute systems based on AuNi. In this case, a change of trend is observed going from phase separation for concentrated systems to order tendency for dilute systems, including thin layers at surfaces. Complementary structural studies have been performed by using Monte Carlo simulations, first on a rigid lattice and then including atomic displacements. The results show that nanoparticles of IrPd are core-shell with a strong Pd segregation at the surface. The core of nanoparticle is generally off-centered despite the very small atomic size effect between Pd and Ir atoms.

Keywords : Transition Metals, Nanoalloys, Tight-Binding, Electronic Structure, Cobalt, Platinum, Iridium, Palladium, Monte Carlo simulations.