



**HAL**  
open science

# Modélisation structurale des clusters d'alliages supportés : effet du support de silice et effet de taille

Alain Cabrel Ngandjong

► **To cite this version:**

Alain Cabrel Ngandjong. Modélisation structurale des clusters d'alliages supportés : effet du support de silice et effet de taille. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2070 . tel-01371928

**HAL Id: tel-01371928**

**<https://theses.hal.science/tel-01371928>**

Submitted on 26 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures

**THÈSE** présentée par :  
**Alain Cabrel NGANDJONG**

Soutenue le : **15 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique**

**Modélisation structurale des clusters  
d'alliages supportés : effet du support de  
silice et effet de taille**

**THÈSE dirigée par :**

**Alfred DELVILLE**  
**Joël PUIBASSET**

Directeur de recherche, CNRS ICMN Orléans  
Chargé de recherche, CNRS ICMN Orléans

**RAPPORTEURS :**

**Hervé BULO**  
**Jacek GONIAKOWSKI**

Chargé de recherche, CNRS IPCMS Strasbourg  
Directeur de recherche, CNRS INSP Paris

**JURY :**

**Hervé BULO**  
**Jacek GONIAKOWSKI**  
**Pascal BRAULT**  
**Christine MOTTET**  
**Alfred DELVILLE**  
**Joël PUIBASSET**

Chargé de recherche, Strasbourg  
Directeur de recherche, Paris  
Directeur de recherche, Orléans  
Directeur de recherche, Marseille  
Directeur de recherche, Orléans  
Chargé de recherche, Orléans

Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Encadrant



# Remerciements

Je remercie tout d'abord et de tout mon cœur Dieu de m'avoir accordé la grâce de faire cette thèse et de m'avoir donné le courage et l'énergie nécessaire pour la mener jusqu'au bout.

Je tiens à remercier particulièrement mon encadrant de thèse, monsieur Joël PUIBASSET, pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer mon travail, pour ces multiples conseils et pour tout le soutien qu'il m'a apporté aussi bien sur le plan scientifique qu'en dehors. J'aimerais également lui dire merci pour sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse monsieur Alfred DELVILLE d'avoir dirigé ce travail, pour les idées et suggestions qu'il m'a donné tout au long de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame Sylvie BONNAMY, la directrice de L'ICMN pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire et pour son aide et son côté humain.

Mes remerciements vont également à l'ensemble des membres du Jury : Hervé BULOUE et Jacek GONIAKWOSKI pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Merci à Christine MOTTET d'avoir accepté de prendre part au jury et merci à Pascal BRAULT d'en avoir assuré la présidence.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration existant déjà au sein de l'équipe entre les expérimentateurs de L'ICMN et le laboratoire CINaM de Marseille. Je tiens à remercier Caroline et Pascal ANDREAZZA pour les manip qu'ils ont effectués dans le cadre de ma thèse et pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années. Je remercie encore Christine MOTTET pour avoir accepté m'accueillir au CINaM où j'ai appris beaucoup de choses. C'est un plaisir de travailler avec vous.

Je tiens à remercier Esidor NZOENSOK pour son soutien et pour tous les conseils et encouragements qu'il m'a apporté dans les moments difficiles de la rédaction de ce manuscrit.

Cette thèse s'est déroulée en compagnie d'Asseline LEMOINE avec qui j'ai partagé le même bureau et également en compagnie de tous les thésards et post-docs de L'ICMN. Je vous remercie pour vos coups de mains, pour vos multiples encouragements et la bonne humeur que

dégageait nos sorties ensemble. Je remercie également tous le personnel permanent du laboratoire et en particulier Nicole NOURRY, Jennifer JUBIN, Pierre RIFFLET et Alain PINEAU.

Mes remerciements s'adressent du fond de mon cœur à mes amis et mes proches pour tous les encouragements et pour tout ce qu'ils m'ont apportés comme aide durant tout ce parcours.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée pour Daniella TCHANA, son soutien quotidien indéfectible. Même dans les heures tardives elle a toujours été là pour me soutenir et m'encourager quand j'étais presque désespérer.

Enfin, je dédie ce manuscrit à mes parents, je vous aime de tout mon cœur. Merci pour tous vos conseils et encouragements.





---

# Sommaire

---

<b>Chapitre 1 : Introduction : Les nanoparticules, des matériaux aux propriétés remarquables .....</b>	<b>5</b>
1.1 Propriétés, morphologies et structures des nanoparticules libres .....	7
1.2 Stabilité structurale des nanoparticules libres .....	10
1.3 Facteurs influençant la stabilité structurale des nanoparticules supportées .....	12
1.4 Etat de l'art sur les nanoparticules d'argent: études expérimentales et théoriques .....	16
1.5 Quels choix pour notre étude ? .....	21
<b>Chapitre 2 : Méthodes de simulation Moléculaire et modèles énergétiques .....</b>	<b>23</b>
2.1 Méthodes de simulation moléculaire .....	25
2.1.1 Méthode DFT .....	25
2.1.2 Méthode Monte Carlo .....	27
2.1.3 Dynamique Moléculaire .....	28
2.2 Potentiels interatomiques .....	30
2.2.1 Interaction métal-métal .....	30
2.2.2 Potentiel d'interaction de la silice .....	32
2.3 Interaction Ag-silice .....	41
2.3.1 Energie d'adhésion Ag/SiO <sub>2</sub> : calculs DFT comparés aux données expérimentales .....	41
2.3.2 Potentiel Ag/ SiO <sub>2</sub> .....	52
2.4 Conclusion : .....	57
<b>Chapitre 3 : Stabilité structurale de nanoparticules d'argent libres et supportées à température nulle. 59</b>	<b>59</b>
3.1 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent libres .....	61
3.2 Description et caractérisation des supports .....	63
3.3 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support lisse .....	70
3.4 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : effet de la description atomique .....	76
3.5 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : influence de l'intensité du potentiel .....	80
3.6 Diagramme de stabilité structurale de nanoparticules d'argent supportées : comparaison surface atomique plane / surface lisse .....	87
3.7 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : effet de la rugosité .....	88
3.8 Conclusion .....	91

---

**Chapitre 4 : Effet de la température : thermodynamique des nanoparticules d'argent libres et supportées.**  
.....**93**

4.1 Fusion des nanoparticules d'argent libres. .... 95

4.2 Recristallisation des nanoparticules d'argent supportées. .... 100

4.3 Calculs d'énergie libre : cas de l'argent massif..... 104

4.4 Calcul d'énergie libre : cas de la surface d'argent..... 111

4.5 Calcul d'énergie libre : cas des nanoparticules d'argent..... 115

4.6 Conclusion ..... 118

**Conclusion générale ..... 119**

**Perspectives..... 121**





# **Chapitre 1 : Introduction : Les nanoparticules, des matériaux aux propriétés remarquables**

La physique de la matière condensée s'est longtemps intéressée aux propriétés (mécanique, thermodynamique, dynamique, optique ...) de la matière vue en général comme un ensemble homogène. L'introduction d'interfaces a largement élargi le champ des phénomènes physiques mis en jeu (systèmes multiphasiques, colloïdaux, multicouches, etc.). Ces interfaces sont le siège d'effets nouveaux liés aux échanges possibles ou non de matière ou d'énergie. Elles modifient les propriétés physiques du système. Par exemple sur le plan thermodynamique, les discontinuités associées à ces interfaces créent des contributions nouvelles à l'énergie libre donnant naissance à de nouveaux états de la matière. Depuis quelques décennies, les scientifiques cherchent à mieux comprendre ces effets en étudiant des systèmes où les interfaces jouent un rôle clé, en particulier dans les états divisés de la matière (colloïdes, poudres, milieux poreux, etc.). Le paroxysme est atteint lorsque les tailles caractéristiques des différentes phases atteignent le nanomètre : dans cette situation extrême, une proportion importante des molécules du système se situe aux interfaces.

C'est dans ce contexte qu'est né l'intérêt pour les nano-objets, des assemblages d'atomes de taille nanométrique (1-100 nm), constitués de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes. Situées entre l'atome et le massif, les nanoparticules possèdent des propriétés physico-chimiques remarquables différentes de celles obtenues à l'état massif. Les nano-objets suscitent un large champ d'intérêt tant du point de vue fondamental que des applications dans les domaines tels que le magnétisme [1][2], l'optique [3], ou la catalyse [4]. Toutes ces propriétés dépendent fortement de la taille, de la structure et de la morphologie des nano-objets. La compréhension, le contrôle et l'amélioration de ces propriétés rassemblent un grand nombre de chercheurs dans le domaine des nanosciences et des nanotechnologies.



## 1.1 Propriétés, morphologies et structures des nanoparticules libres

A l'échelle du nanomètre, les propriétés thermodynamiques d'un matériau peuvent être modifiées par rapport à celle à l'état massif. Un exemple typique est celui de la température de fusion des nano-objets qui diminue avec la taille. Pour des objets de taille nanométrique, la proportion du nombre d'atomes en surface par rapport au volume augmente lorsque la taille diminue. Etant donné que ces atomes de surface possèdent une coordinence plus faible que celle des atomes de cœur, ils sont moins contraints dans leur mouvement thermique et fluctuent plus facilement. C'est ce qui explique la diminution de la température de fusion lorsque la taille diminue chez les nano-objets. Les études de Buffat *et al.* [5] ont montré une diminution remarquable de la température de fusion de 1336 K pour l'or massif à environ 300 K pour des nanoparticules d'or de 2 à 25 nm de diamètre. Asoro *et al.* [6] ont suivi, en microscopie électronique en transmission (MET) lors d'un chauffage in-situ, la température de fusion et d'évaporation de nanoparticules d'argent en fonction de leur taille. D'autre part, des études de simulations numériques sur des métaux de transition ont révélé la diminution de la température de fusion avec la taille [7]–[10]

Les propriétés catalytiques sont aussi fortement influencées par la taille. La diminution de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation du rapport surface/volume qui joue un rôle important dans les propriétés mettant en jeu les atomes à l'interface entre les nanoparticules et leur milieu environnant. Ce large pourcentage d'atomes en surface rend les nanoparticules plus réactives du point de vue chimique ce qui leur permet d'être de bons candidats en catalyse hétérogène. Haruta *et al.* [11] ont montré que les nanoparticules d'or d'environ 3 nm catalysent activement l'oxydation du CO tandis qu'elles sont inactives pour des tailles supérieures à 10 nm.

Les particules de tailles nanométriques peuvent présenter des structures atomiques différentes suivant leur taille. En effet, pour un même nombre d'atomes, la structure la plus stable est celle qui minimise l'énergie libre totale du système. Pour des tailles supérieures à quelques dizaines de nanomètres, le rapport surface/volume n'est pas encore important et la structure d'équilibre est celle du cristal à l'état massif. Ainsi, pour un solide cristallin de volume donné, la forme d'équilibre, qui minimise l'énergie libre de surface, est obtenue à partir du théorème de Wulff [12] donné par la relation suivante:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{constante}$$

où  $\gamma_i$  et  $h_i$  sont respectivement l'énergie de surface de la facette  $i$  et la distance du centre de la particule à la facette  $i$ . On a donc une dépendance de la forme d'équilibre avec les énergies de surface de chaque facette. Ainsi donc, lorsqu'on tend vers la forme d'équilibre, les facettes d'énergies de surfaces les plus élevées diminuent au profit des facettes de faibles énergies de surfaces. Comme exemple pour illustrer cela on peut prendre le cas d'un

cristal cubique à face centrée (cfc). Partant de cette structure, et en effectuant des sections, on peut obtenir l'octaèdre (figure 1.1e) qui est une bipyramide à base carrée formée de 8 facettes (111). Des formes plus stables peuvent être obtenues en créant des facettes (100) : même si leur énergie de surface est plus élevée, le système gagne de l'énergie de surface totale car la forme obtenue est nettement plus sphérique. On peut citer le cuboctaèdre qui est constitué de 14 facettes dont 6 facettes carrées et 8 facettes (111) qui peuvent être soit hexagonales (communément appelé tétrakaïdécaèdre) soit triangulaires (cuboctaèdre) (figure 1.1d). La structure la plus stable du cristal cfc est l'octaèdre tronqué qui est une bipyramide à base carrée constituée de 14 facettes dont 8 facettes (111) et 6 facettes (100) (figure 1.1c).

Pour des tailles plus petites, la surface devient prépondérante sur le volume et celui-ci peut présenter une structure n'existant qu'à l'état métastable dans le massif ou une structure non périodique. Cette structure présente un surcoût en énergie qui est compensé par le fait que la surface gagne de l'énergie dans ce changement de structure. Par exemple, en déformant le cuboctaèdre de structure cfc en icosaèdre de structure non périodique (symétrie 5) on transforme les facettes (100) en pseudo-facettes (111) et l'agrégat ne comporte plus que des facettes (111) qui minimisent l'énergie de surface [13].

Aux petites tailles, et en particulier pour les métaux de transition et les métaux nobles, on observe fréquemment des structures non périodiques telles que l'icosaèdre (Ih) et le décaèdre (Dh) qui appartiennent à la famille des structures multi-maclées (MTPs: Multiply-Twinned Particules) [13] [14] [15] [16]

#### **Icosaèdre:**

Cette structure présente une forme quasi sphérique. Elle est construite par couche et comporte un nombre total d'atomes  $N$  qui dépend du nombre de couches  $k$  de la nanoparticule via la relation  $N = \frac{10}{3}k^3 + 5k^2 + \frac{11}{3}k + 1$ . Cette structure possède une symétrie d'ordre cinq que l'on ne retrouve pas pour les matériaux massifs. Selon Mackay [13], l'icosaèdre est construit comme un assemblage de 20 tétraèdres identiques partageant le même sommet (son centre) et des facettes de type (111) communes deux à deux (figure 1.1a). En réalité les tétraèdres ne sont pas tout à fait réguliers. En effet, pour assurer la fermeture de la structure, les tétraèdres sont légèrement déformés. Les arrêtes radiales (issues de sommets) sont comprimées d'environ 5% par rapport aux arrêtes de surfaces.

#### **Décaèdre :**

Comme l'icosaèdre, le décaèdre possède une symétrie d'ordre 5. Il est construit comme un ensemble de 10 tétraèdres partageant une arrête commune et donc présentant 10 facettes (111) en surface. Du fait de sa grande surface et de sa forme qui est très loin de celle d'une sphère, on peut envisager des troncatures pour obtenir une forme plus stable. Une forme plus stable du décaèdre a été obtenue par Ino [14] en créant 5 facettes (100). Une forme plus

stable que le décaèdre de Ino a été trouvée par Marks [15] en envisageant des troncutures plus élaborées en faisant apparaître des facettes supplémentaires qui forment des surfaces réentrantes de type (111) (figure 1.1b). La création de ces facettes réentrantes permet de minimiser l'énergie de surface. Elles ont été observées expérimentalement sur des nanoparticules d'argent [17].

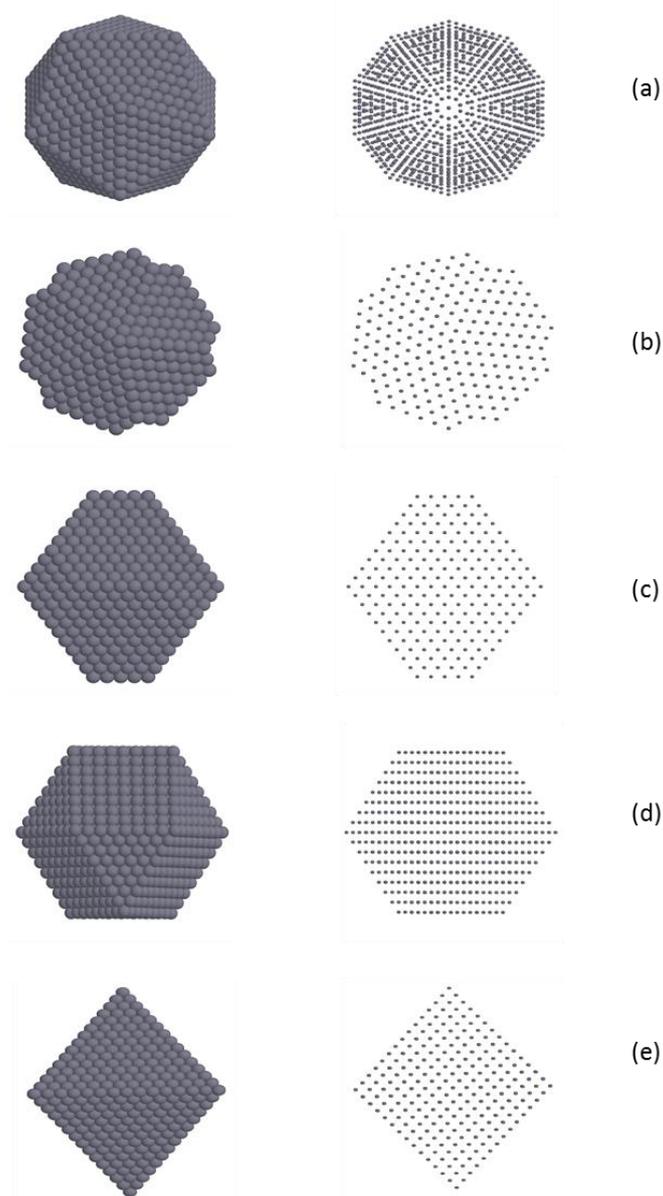


Figure 1.1: Exemples de structures possibles pour des nanoparticules (a) icosaèdre de Marks, (b) décaèdre de Marks, (c) octaèdre tronqué, (d) cuboactèdre, (e) octaèdre

## 1.2 Stabilité structurale des nanoparticules libres

De façon générale les métaux nobles et les métaux de transition présentent une structure cubique à faces centrés (cfc) à l'état massif. Les études théoriques par simulation numérique utilisant des potentiels interatomiques réalistes ont montré que l'icosaèdre est la structure la plus stable aux très petites tailles pour la plupart des métaux [18][19][20]. Ceci s'explique par le fait que l'icosaèdre, présentant une forme très compacte, maximise son énergie de cohésion en ayant une forme très proche de celle d'une sphère. De plus il présente une surface uniquement constituée de facettes de type (111) qui possèdent la plus faible énergie de surface. Pour l'icosaèdre, les atomes de cœur sont soumis à une compression qui augmente avec la taille. Il a été montré [21] que le coût dû aux déformations élastiques devient trop élevé aux grandes tailles, les structures décaèdres où octaèdres tronquées devenant plus stables.

Les transitions entre les différentes structures s'effectuent très souvent, et en particulier pour les métaux de transition, de l'icosaèdre vers le décaèdre puis l'octaèdre tronqué lorsque la taille de la nanoparticule augmente. Toutefois, comme l'illustre la figure 1.2, l'intervalle de stabilité de chaque structure dépend très fortement de la nature du métal considéré. La plage de stabilité du Dh est plus importante pour le nickel et le cuivre (respectivement 40000 et 50000 atomes) ; elle est moins importante pour l'argent (20000 atomes), le palladium et platine (compris entre 4000-5000 atomes) et quasi inexistant pour l'or [7].

Pour les nanoparticules formées de plusieurs éléments chimiques, en plus des effets de taille observés pour les nanoparticules monométalliques, viennent s'ajouter les effets de composition chimique et, par conséquent, une grande diversité de structures apparaît. En jouant sur la composition des différentes espèces il est possible d'élaborer des nanoparticules présentant des structures particulièrement intéressantes pour plusieurs applications dans les domaines tels que la catalyse, l'optique ou encore le magnétisme. Un exemple est celui des nanoparticules de fer-cobalt dont l'intérêt est d'optimiser l'anisotropie magnéto-cristalline pour lutter contre l'instabilité thermique de l'aimantation au-dessus de la température de Curie (super-paramagnétique) du matériau.

Pour les nanoparticules bimétalliques, c'est-à-dire constituées de deux éléments chimiques, plusieurs paramètres vont piloter l'organisation finale des éléments au sein de la particule. En effet lorsqu'on mélange deux espèces A et B, les paramètres principaux dont dépendent la structure des nanoparticules sont principalement la taille des atomes, l'énergie de surface des éléments et l'affinité des espèces à former des liaisons mono- ou hétéro-atomiques. Ainsi, la répartition des deux métaux au sein des nanoparticules bimétalliques est homogène ou hétérogène, selon leur tendance naturelle à former un alliage ou au contraire à ségréger

dans le massif. Par ailleurs, lorsqu'il existe un désaccord de maille (différence de rayons atomiques) entre les espèces A et B constituant la nanoparticule, l'élément de plus petit rayon atomique va ségréger au cœur dans le cas de l'icosaèdre, permettant une minimisation des contraintes internes au sein de la nanoparticule. C'est le cas pour les systèmes argent-cuivre, argent-nickel ou or-nickel. De même, une nette différence d'énergie de surface entre les deux métaux peut entraîner une ségrégation. Celui ayant la plus forte énergie de surface a tendance à aller au cœur. C'est le cas des systèmes argent-cobalt, argent-cuivre ou argent-nickel [22][23]. Toutefois, ces raisonnements macroscopiques peuvent échouer sur les très petits systèmes, qui présentent un état proche d'une molécule (faible symétrie). Par ailleurs, les méthodes expérimentales d'élaboration peuvent influencer considérablement la morphologie et la structure des nanoparticules, que ce soit par la formation éventuelle d'états hors équilibre ou à cause de la présence d'un support ou d'un gaz environnant.

Un des résultats les plus surprenants dans la croissance de nanoparticules libres d'or est l'observation de gros icosaèdres obtenus expérimentalement par plusieurs méthodes [24][25]. Des résultats similaires ont été observés pour des nanoparticules de cuivre et d'argent, avec une abondance d'icosaèdres de grosse taille et où les petites nanoparticules (2 nm) sont principalement des décaèdres [26], ce qui n'est pas en accord avec les prédictions thermodynamiques.

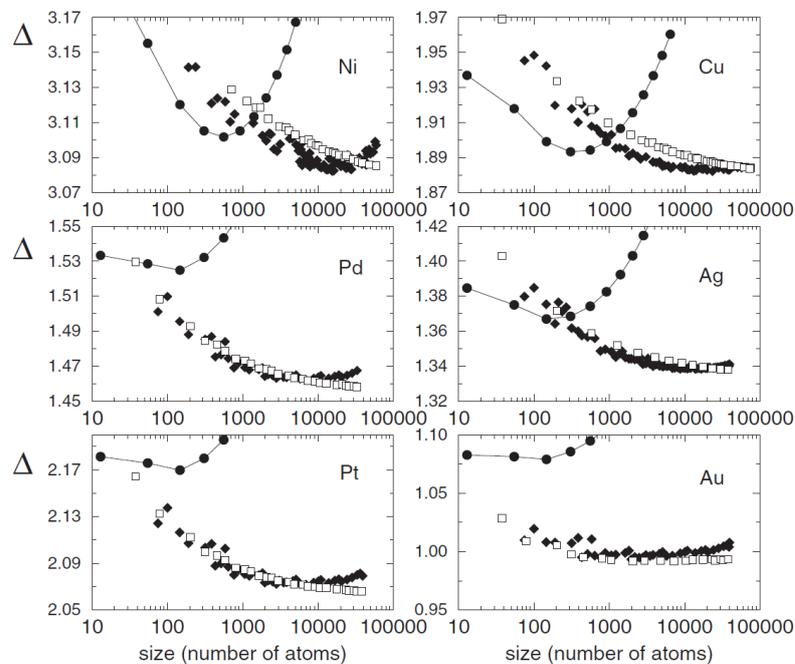


Figure 1.2: Stabilité structurale de nanoparticules métalliques de Ni, Pd, Pt, Cu, Ag et Au (rond pour icosaèdre, losanges pour décaèdre et Diamants pour l'octaèdre tronqué).  $\Delta$  représente l'excès d'énergie de surface par rapport au massif. Extrait de C. Mottet, et al. *Phase Transitions*, vol. 77, n° 1-2, p. 101-113, janv. 2004 [7]

### 1.3 Facteurs influençant la stabilité structurale des nanoparticules supportées.

En présence d'un support, la morphologie d'équilibre des nanoparticules peut être modifiée du fait de l'interaction avec le support. Pour un cristal nanométrique dont la forme d'équilibre dans le vide est celle d'un polyèdre de Wulff, on peut observer, en fonction de l'intensité de l'interaction avec le support, l'apparition de troncatures favorables à l'interface. La détermination de la forme d'équilibre d'un cristal supporté a été obtenue pour la première fois par Kaishew [27] avec comme hypothèse un désaccord de paramètres de maille nul entre le cristal et le support. L'expression analytique fut donnée par le théorème de Wulff-Kaishew qui se traduit par la relation :

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{E_{ad}}{\Delta h}$$

où  $E_{ad}$  est l'énergie d'adhésion qui est l'énergie par aire de surface nécessaire qu'il faut pour séparer la nanoparticule du support,  $\gamma_i$  et  $h_i$  l'énergie de surface et la distance du centre à la facette  $i$  parallèle à l'interface et  $\Delta h$  la troncature par rapport à la forme supportée. La figure 1.3 représente la forme d'équilibre d'un cristal supporté. Cette forme d'équilibre est obtenue pour une troncature du polyèdre de Wulff d'une distance  $\Delta h$  à l'interface métal-support.

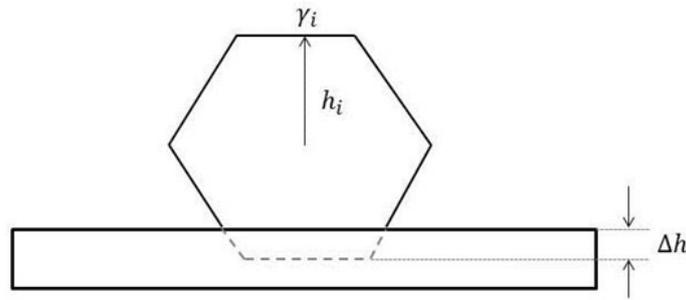


Figure 1.3: Forme d'équilibre d'un cristal supporté. Le polyèdre de Wulff est tronqué à l'interface d'une hauteur  $\Delta h$  proportionnelle à l'énergie d'adhésion.

Dans la plupart des cas, il existe un désaccord des paramètres de maille du cristal et du support, et la forme d'équilibre s'écarte de celle obtenue par la relation de Wulff-Kaishew. Le cristal étant contraint à l'interface, il préfère réduire sa surface à l'interface et donc augmenter son rapport d'aspect [28], ou bien relâcher la contrainte avec la formation de dislocations d'interface. Afin de prendre en compte la présence des contraintes à l'interface, et l'introduction des dislocations d'interface, une solution analytique a été proposée par Müller et Kern [29] pour décrire l'influence de la contrainte sur la forme d'équilibre d'un

cristal supporté. Une étude atomistique a mis en évidence par ailleurs que la forme d'équilibre d'une nanoparticule est reliée à l'énergie d'interface de la particule avec son support, celle-ci évoluant en fonction de la contrainte dans la particule et de la relation d'épitaxie avec le substrat (dislocations d'interface) [30]

Nous avons mentionné plus haut l'effet de taille sur la stabilité structurale des nanoparticules libres. Qu'en est-il du cas des nanoparticules supportées ? La réponse à cette question va dépendre de plusieurs paramètres, entre autres, la nature du support (le type d'interaction entre la nanoparticule et le support), l'état de surface du support (cristallin ou amorphe, rugosité en surface,...).

Ceci permet de comprendre la complexité qui réside dans la recherche et la compréhension de la forme d'équilibre des nanoparticules supportées tant du point de vue expérimental que des simulations numériques souvent utilisées dans le but de comprendre ce qui se passe à l'échelle atomique.

Le point le plus important est l'intensité de l'interaction nanoparticule-support. Dans certains cas, ces interactions peuvent être faibles c'est-à-dire essentiellement dominées par les forces de dispersions et les effets de polarisation ; dans d'autres cas on peut avoir des interactions fortes dues d'une part à la formation de liaisons covalentes entre le métal et le support et d'autre part au transfert d'électrons entraînant l'oxydation ou la réduction du métal. Pour un métal et un support d'oxyde donné, les trois types d'interactions cités précédemment peuvent se produire, éventuellement de manière plus ou moins marquée selon le site considéré [30]–[34]. Ceci permet de mettre en évidence la complexité de l'interaction métal-oxyde et la difficulté dans la description atomique rigoureuse de cette interaction.

On peut séparer les oxydes en deux groupes ; les oxydes non réductibles et les oxydes réductibles qui sont réputés avoir des interactions fortes avec des métaux déposés [35]. Dans cette étude, nous nous intéresserons uniquement au cas des oxydes non réductibles, en particulier celui de la silice.

Les oxydes tels que le MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> sont d'excellents isolants, dont les gaps sont compris entre 6 et 9 eV. L'interaction métal-oxyde isolant est souvent localisée à l'interface entre métal et oxyde impliquant uniquement les atomes de la surface de l'oxyde et la première couche atomique de métal [36]. Les interactions dépendent fortement de la nature du métal considéré et de l'état de surface du substrat d'oxyde. Les facteurs les plus importants liés à l'état de surface qui influencent l'interaction étant la stœchiométrie de surface, les terminaisons de surface, la présence ou non de groupements hydroxyles de surface, et la présence de défauts à la surface du support.

Des études théoriques de l'interaction de plusieurs métaux de transition avec la surface cristalline de MgO(001) souvent utilisée comme surface modèle ont été menées [34][37][38]. Ces études permettent de mettre en évidence l'influence de la nature du métal sur l'interaction métal-support et montrent que les atomes de magnésium sont plutôt non réactifs c'est à dire que l'interaction avec le support est essentiellement celle due à l'interaction du métal avec l'oxygène [39].

Yudanov *et al.* [37] ont étudié par calcul quantique l'adsorption des éléments Cr, Mo, W, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag et Au sur un support de MgO(001). Il apparaît de leur calcul que ces atomes peuvent être divisés en deux groupes : les atomes qui ont tendance à former des liaisons chimiques fortes avec les atomes d'oxygène de la surface du MgO (Ni, Pd, Pt, W), avec des énergies d'adsorption de l'ordre de 1 eV/atome ou plus, et les atomes qui ont une interaction très faible avec la surface (Cr, Mo, Cu, Ag et Au), ayant une énergie d'adsorption trois fois plus faible. Cette interaction est suffisamment faible pour que les atomes du métal puissent diffuser à la surface du support et ceci même à des températures relativement basses [35]. Cette faible interaction est principalement due aux effets de polarisation et dispersion, avec une faible hybridation entre les orbitales des atomes du métal et les atomes d'oxygène de surface. Dans le premier cas, les liaisons sont de nature covalente et leur origine provient de l'hybridation directe entre les orbitales d du métal et les orbitales 2p de l'oxygène. Dans tous les cas, les transferts de charge restent faibles ou absents entre ces métaux de transitions et les supports non réductibles (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>,...) [35][36].

Un autre facteur important est l'état de surface du support. Łodziana et Nørskov ont montré par calcul quantique que les mécanismes d'interactions du cuivre et du palladium avec le  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) dépendent de la stœchiométrie de surface [40]. L'interaction est de type covalent pour l'interaction du métal avec une surface riche en aluminium mais de type ionique sur une surface riche en oxygène. L'interaction est très faible et principalement due aux effets de polarisation sur une surface stœchiométrique.

Nagao *et al.* [41] ont étudié par calcul quantique l'adhésion à l'interface cuivre/SiO<sub>2</sub> en considérant différentes stœchiométries de surface, à savoir les terminaisons Si-, O- et OO-. Leurs résultats révèlent la formation d'une liaison forte Cu-O et une tendance à une énergie d'adhésion plus forte à l'interface présentant des terminaisons OO- que celles terminées par O- et Si-. Une forte densité d'oxygène à la surface du substrat favorise ainsi l'adhésion du métal et contribue à des interactions fortes entre le cuivre et la silice.

Nagao *et al.* ont également étudié l'influence de la présence de groupements hydroxyles de surface sur l'énergie d'adhésion du cuivre. L'énergie d'adhésion est considérablement réduite dans ce cas ce qui expliquerait les faibles interactions observées expérimentalement. Par ailleurs, Wang *et al.*[42] ont étudié l'influence de la présence de groupements hydroxyles de surface sur l'interaction entre le cuivre et une surface d'alumine. Leurs résultats suggèrent que la présence des OH stabilise la surface et conduit à des interactions faibles à

l'interface. Des expériences d'analyses XPS [43] n'ont montré aucun signe d'interaction forte entre les atomes de cuivre et la surface hydroxylée.

Les défauts présents à la surface du support jouent aussi un rôle très important dans l'interaction métal-support. Dans le cas du support de silice qui fait l'objet de notre étude, on dénombre un grand nombre de défauts qui peuvent être présents à la surface. Les défauts intrinsèques peuvent être regroupés en deux groupes. Les défauts relatifs à l'oxygène (dont peroxy  $\equiv \text{Si-O-O-Si} \equiv$ , radical peroxy  $\equiv \text{Si-O-O}\cdot$ , oxygène non saturé  $\equiv \text{Si-O}\cdot$  et les atomes d'oxygène en sur-coordination  $\text{O}^+(\text{Si}_3)$  ou  $\text{O}^+(\text{Si}_2\text{O})$ ) et les défauts relatifs au silicium ( $=\text{Si}$ ,  $\equiv\text{Si}\cdot$ , oxygène vacant  $\equiv \text{Si}\cdots\text{Si} \equiv$  et  $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ ) [35] [36] [44]. Un autre facteur à prendre en compte est la densité de ces défauts à la surface du support. La situation peut être complètement différente lorsqu'on passe d'une surface présentant une faible concentration de défauts à celle de forte concentration.

De façon générale et indépendamment de la nature de l'oxyde, l'interaction d'un atome de métal est plus importante sur un défaut que sur un site régulier [38][44][45][46]. Des études expérimentales et théoriques ont montré que l'interaction sur les sites réguliers de la silice pour les métaux tels que Au, Cu, Pd et Cs sont essentiellement de type dispersives [44][47][48]. Lopez *et al.* [44] ont étudié l'adsorption d'atomes isolés de Cu, Pd et Cs sur les sites réguliers et sur les défauts de la surface  $\text{SiO}_2$  par calculs quantiques. Leurs résultats montrent une interaction très faible, soit une énergie d'adsorption comprise entre 0.1 et 0.2 eV comparé à une énergie d'adsorption entre 1 et 3 eV sur les défauts [44]. Les calculs quantiques de Giordano *et al.* [33] ou Neyman *et al.* [38] relèvent que, pour les métaux de transition, l'adsorption des atomes métalliques sur les sites d'oxygène vacants du MgO est 2 à 3 fois plus importante que sur les sites réguliers.

Les mécanismes de croissance, lors du dépôt d'atomes sur le support, vont dépendre du type d'interaction mis en jeu entre l'atome déposé et le support. L'interaction forte métal-oxygène favorise le mode de croissance couche par couche (mode de croissance Franck - van der Merwe) tandis que l'interaction faible adsorbat-substrat va conduire à un mode de croissance 3D (Volmer-Weber). L'interaction métal-oxyde non réductible est faible devant l'énergie de cohésion métal-métal, ce qui favorise le mode de croissance 3D, comme observé pour l'argent, le palladium et le platine sur MgO [49]. Cependant, la présence de défauts joue un rôle crucial durant les premiers stades du dépôt. En effet les atomes d'oxygène non saturés sont des sites attractifs pour les atomes du métal qui arrivent sur le support. Les premiers atomes vont être piégés par les défauts ce qui va initier la nucléation puis la croissance [47] [50].

## 1.4 Etat de l'art sur les nanoparticules d'argent: études expérimentales et théoriques

L'argent est un métal de la série des métaux nobles. A l'échelle du nanomètre, ce dernier possède des propriétés remarquables qui font de lui un bon candidat dans plusieurs domaines d'applications tels que l'optique, la catalyse et notamment en médecine. A l'état massif il cristallise sous la forme d'une structure cfc. Cependant pour des tailles nanométriques, il a été observé expérimentalement et par des études de simulations numériques une diversité de structures (cristallines et non cristallines) en fonction de la taille. Outre les effets de taille, les méthodes (voies physiques, voies chimiques), les conditions expérimentales d'élaboration (effet du support, vitesse de dépôt, température, ...) et les méthodes de modélisation sont d'autres facteurs importants dans la détermination de la structure des nanoparticules.

### Nanoparticules libres :

Des expériences réalisées pour des agrégats libres de cuivre [26] [51] [52] ou d'argent [53], formés par jet moléculaire dans un gaz inerte ont montré que les agrégats adoptent la structure icosaédrique ou décaédrique aux petites tailles et qu'ils transitent vers la structure cfc aux plus grandes tailles.

Baletto *et al.* [18] ont étudié la stabilité structurale des nanoparticules libre d'argent en dynamique moléculaire trempée à 0K. Ils ont montré une transition Ih vers Dh pour un nombre d'atomes inférieur à 200 et la transition du Dh vers une structure cristalline autour de 20000 atomes (cf. aussi Fig. 1.2). Les intervalles de stabilité des différentes structures peuvent différer suivant le modèle d'interaction utilisé. Cependant, les études expérimentales ont souvent observé la présence des Ih et Dh aux grandes tailles (>5nm) et la formation de structures cfc pour des tailles inférieures à 1.5 nm montrant ainsi l'importance des conditions d'élaborations sur la structure des nanoparticules [54][55]. Les travaux de Doye *et al.* (2001) [56] ont montré, en utilisant le potentiel de Sutton-Chen [57] pour décrire les interaction Ag-Ag, une transition Ih vers Dh autour de 240 atomes et la transition Dh vers cfc pour une taille d'environ 36600 atomes à 0K. Par ailleurs leurs résultats révèlent le rôle crucial de l'entropie vibrationnelle liée à la température. Ils ont montré un déplacement des plages de stabilité des différentes structures vers les plus grandes tailles (3500 atomes pour la transition Ih/Dh et 253000 atomes pour la transition Dh/cfc) autour de la température de fusion (figure 1.4).

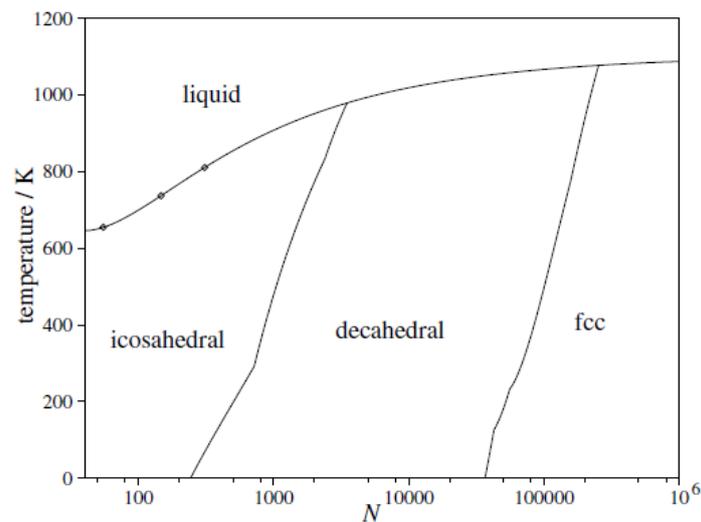


Figure 1.4: Diagramme de phase des nanoparticules d'argent. Extrait de J. P. K. Doye et F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 16, p. 3570-3573, avr. 2001 [56].

La cinétique peut jouer également un rôle crucial sur la structure finale des nanoparticules [58]. Cette dernière est déterminée par la compétition entre la croissance couche par couche et la transformation structurale [59]. Hall *et al.* [53] se sont intéressés à la structure des nanoparticules d'argent de taille comprise entre 2 et 4 nm obtenues par condensation en phase vapeur en présence d'un gaz inerte. Malgré des conditions incertaines de nucléation et de croissance, leurs observations sont qualitativement en accord avec les résultats théoriques obtenus par Ajayan *et al.* [60] pour les petites tailles. Leurs résultats ont montré que la structure Ih est plus stable aux très petites tailles et à basse température, la structure cfc pour les températures élevées et la structure Dh pour les températures intermédiaires. Du point de vue énergétique, l'icosaèdre n'est pas la structure d'équilibre aux grandes tailles du fait des contraintes internes importantes. Or, à basse température, la présence des structures icosaédres et décaédres a été observée aux grandes tailles par Reinhard *et al.*[26] Les auteurs ont attribué cela aux effets cinétiques qui dépendent des conditions de croissance. L'étude de la croissance des nanoparticules d'argent en simulation par dynamique moléculaire a été étudiée par Baletto *et al.* [61][62] et a permis la compréhension des mécanismes qui peuvent expliquer l'abondance de gros icosaédres obtenus expérimentalement.

Des études de simulations moléculaires sur l'évolution de la structure lors de la fusion et de la recristallisation de nanoparticules d'or ont montré une formation préférentielle des structures icosaèdre pour plusieurs tailles de nanoparticules (459-3000 atomes) [63][64]. Ces observations suggèrent que la structure finale des nanoparticules peut être le résultat d'une compétition entre la thermodynamique et les facteurs cinétiques, c'est-à-dire que les conditions de croissance peuvent jouer un rôle plutôt que les considérations

thermodynamiques seules. Ceci explique le fait que la séquence (Ih/Dh/TOh) ne soit pas toujours suivie.

Expérimentalement, pour s'affranchir des problèmes de blocages cinétiques qui prennent place lors du processus de croissance, un recuit est souvent nécessaire pour augmenter la mobilité des atomes et permettre au système de se réorganiser de manière à approcher la forme d'équilibre des nanoparticules. Koga *et al.* [65] ont observé par microscopie électronique en transmission la structure et la morphologie de nanoparticules d'or obtenues par condensation sous un flux d'hélium et recuites à différentes températures. Leurs résultats montrent une population importante d'icosaèdres dans les conditions de croissance avec une minorité de décaèdres et une quasi-absence de structure cristalline. Une transition de l'icosaèdre vers le décaèdre a été observée pour la gamme de taille de 3 à 14 nm juste en dessous de la température de fusion. La morphologie de la population dépend très souvent des conditions de croissance. L'abondance des structures Ih dans toute la gamme de taille peut être expliquée par la croissance couche par couche [61][66].

A côté des méthodes de synthèse par voie physique, les méthodes de synthèse par voie chimique sont souvent utilisées et peuvent être intéressantes pour l'élaboration des nanoparticules de structure et de distribution contrôlées. Zhang *et al.* [59] ont élaboré des nanoparticules d'argent de structure icosaédrique avec une distribution de taille de  $9.1 \pm 3.6$  nm dans des conditions de synthèses bien contrôlées. Cependant les nanoparticules sont alors en solution et stabilisées par des ligands, ce qui peut influencer leur structure.

### Nanoparticules supportées :

L'environnement est un facteur qui joue un rôle important sur la morphologie et la structure des nanoparticules obtenues expérimentalement par voie physique ou par voie chimique. Nous avons mentionné plus haut l'influence de la cinétique de croissance sur la structure. Toutefois l'effet du substrat peut être un facteur supplémentaire dans la formation de la structure finale.

Ceci est une grande préoccupation pour la croissance contrôlée des matériaux nanostructurés. En effet la morphologie et l'évolution structurale en fonction de la taille peuvent changer quand les nanoparticules sont déposées sur différents substrats.

Par croissance épitaxiale d'or en phase vapeur ou par dépôt de nanoparticules par un faisceau de faible énergie sur une surface de MgO(100), il a été observé en microscopie électronique en transmission un octaèdre tronqué en épitaxie (100) pour les tailles de 1 à 4 nm [67]. Alors que dans les mêmes conditions, lorsque les agrégats d'or sont déposés directement sur la grille du microscope, c'est-à-dire sur un substrat de carbone amorphe, on peut observer une structure décaèdre [67]. La différence dans ces observations peut être

expliquée par la compétition entre la stabilité de l'icosaèdre par rapport à la structure cfc et l'interaction entre la particule et le support. Lorsque le support est cristallin, l'énergie d'interaction avec le substrat est optimisée et peut conduire à un changement de structure. Le substrat impose la symétrie à la nanoparticule. Par ailleurs, Ajayan et Marks [68] ont mis en évidence l'interaction nanoparticule-substrat dans une expérience où ils ont excité (ou chauffé) par le faisceau d'électrons des nanoparticules d'or épitaxiées sur un substrat de MgO(100) et où ils ont observé un état de quasi-fusion des nanoparticules qui se « décollaient » du substrat sous l'effet de l'irradiation par les électrons du faisceau en « flottant » au-dessus de la surface dans un état quasi-liquide et sans interaction avec le substrat alors qu'elles retrouvaient leur structure cristalline une fois piégées sur un site attractif du support [68].

Le substrat, souvent négligé dans le cas des faibles interactions avec les particules déposées, notamment dans le cas de substrats amorphes, peut jouer un rôle important dans la détermination de la structure d'équilibre des nanoparticules, notamment dans le cas de support cristallins.

Un substrat modèle, l'oxyde de magnésium (MgO) cristallin a beaucoup été utilisé pour l'étude de la stabilité des nanoparticules métalliques supportées. Ferrando *et al.* [69] ont étudié la stabilité structurale de nanoparticules d'argent et d'or à température nulle par dynamique moléculaire trempée. Les calculs ont révélé que dans le cas de l'argent, la structure cfc en épitaxie (001) est la plus stable pour un nombre d'atomes  $N \leq 3000$ . Aucune transition structurale n'a été observée vers les différentes structures icosaèdres ou décaèdres dans cette gamme de taille. Le support stabilise la formation de la structure cfc qui n'est pas favorable dans cet intervalle pour les nanoparticules d'argent non supportées où la transition cfc vers Dh a lieu en dessous de 20000 atomes. Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux [70][71] qui montrent l'abondance de structure cfc en épitaxie (001) avec le MgO.

Goniakowski *et al.* [49] ont modélisé la croissance en température de nanoparticules d'argent, platine et palladium (pour  $N \leq 400$  atomes) sur un substrat de MgO par dynamique moléculaire. Les simulations ont été effectuées à trois températures 400K, 600K et 800K. Ils ont montré dans le cas de l'argent que la croissance à 800K ne conduit pas à la formation d'une structure cristalline. L'octaèdre tronqué en épitaxie (100) avec le substrat a été observé à la température intermédiaire à partir de 130 à 140 atomes sans aucune transition structurale ultérieure jusqu'à la fin de la croissance (400 atomes). A 400K, la cristallisation se produit beaucoup plus tôt (autour de 50 atomes), avec deux populations dont 70% d'octaèdres tronqués (100) et 30% (111). L'agrégat conserve sa structure jusqu'à la fin de la croissance. Ils ont attribué la formation de nanoparticules en épitaxie (111) à basse température à un blocage cinétique lié au fait que, pour moins de 50 atomes et à température nulle, l'épitaxie (111) et (100) sont en compétition. De ce fait, la métastabilité

de la structure cfc (111) à basse température en début de croissance permet de conserver cette structure au cours de la croissance par un blocage cinétique.

Silly *et al.* [72], ont étudié la structure et la morphologie de nanoparticules d'argent obtenues par évaporation sous vide sur un substrat de SrTiO<sub>3</sub> recuit à 250° C. Ils ont observé pour des tailles dépassant 20000 atomes une population importante de structures icosaédriques. Lors de la phase de nucléation, le support a initié la formation d'une structure icosaèdre qui a été conservée durant le processus de croissance et a conduit à la formation de gros icosaèdres.

Ainsi, les structures d'équilibre des nanoparticules obtenues expérimentalement par le processus de croissance peuvent dépendre davantage du facteur cinétique que du facteur énergétique.

D'autre part, Li et Zuo [73] ont étudié l'influence du substrat de silicium sur la structure des nanoparticules d'argent. Ces nanoparticules d'argent ont été obtenues par dépôt en phase vapeur sur une surface de silicium hydrogéné (Si-H) à température ambiante. Pour des tailles comprises entre 2.5 et 5 nm ils ont observé des structures multi-maclées MTPs (Multiply-Twinned Particles) d'icosaèdre et de décaèdres sur la surface (001) et la structure cfc tronquée sur la surface (111). Après recuit à 723K, un changement structural a été observé, avec le passage des structures MTPs vers le cfc tronqué sur la surface (001). Les auteurs ont attribué cette transition à la présence de deux forces motrices : les contraintes internes pour les structures MTPs et la désorption d'hydrogène à la surface du substrat lors du recuit entraînant une augmentation de l'énergie d'adhésion des nanoparticules avec le substrat et la formation de la structure cfc tronquée.

## 1.5 Quels choix pour notre étude ?

Jusqu'ici, les études de simulations numériques des nanoparticules ont été faites dans le vide ou sur des substrats cristallins comme par exemple MgO. L'influence des supports amorphes (carbone amorphe, silice amorphe) a souvent été négligée du fait de leurs interactions faibles avec les particules déposées. Toutefois, les résultats expérimentaux montrent l'effet de ces supports sur la troncature de la structure des nanoparticules [55]. L'idée de cette étude est de modéliser aux moyens des simulations numériques l'influence du support de silice amorphe sur la structure de nanoparticules afin de comprendre la structure des nanoparticules supportées et d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules monométalliques et plus précisément nous avons étudié le cas de nanoparticules d'argent.

Le choix de notre système a été motivé d'une part, par la présence d'expérimentateurs au sein de notre laboratoire qui élaborent des nanoparticules métalliques (argent, platine, cobalt,...) sur des supports interagissant peu tels que le carbone et la silice [74][75][76]. D'autre part, du point de vue des simulations numériques, le support de silice amorphe a très peu été étudié et il existe très peu de résultats dans la littérature sur ce système.

Levine et Garofalini [77] ont été les premiers à étudier l'influence du support de silice amorphe sur la structure de nanoparticules métalliques. Ils se sont intéressés particulièrement au système Pt-SiO<sub>2</sub> amorphe par dynamique moléculaire et ont utilisé le potentiel Lennard Jones pour décrire les interactions Pt-Pt et Pt-SiO<sub>2</sub>. Les paramètres d'interactions Pt-SiO<sub>2</sub> ont été ajustés sur des valeurs d'énergies d'adsorption d'un atome d'oxygène sur un plan de platine (111) obtenues par calculs quantiques [78]. L'interaction obtenue est très forte, caractéristique de l'oxydation du platine. Il faut noter qu'ils ont considéré la situation symétrique (oxygène déposé sur une surface métallique) à celle visée (métal sur oxyde). L'interaction Pt-silice obtenue dans le cadre de leur étude n'est pas réaliste pour décrire cette interaction car l'atome d'oxygène se trouve dans une configuration électronique non saturée ce qui est totalement différent de son état dans la silice où toutes les liaisons sont saturées par les atomes de silicium. Il était donc nécessaire de trouver un potentiel métal-silice plus réaliste en considérant une approche différente comme celle présentée dans le chapitre 2.



## **Chapitre 2 : Méthodes de simulation Moléculaire et modèles énergétiques.**

Les résultats expérimentaux ne suffisent pas toujours à bien comprendre les mécanismes et paramètres pertinents déterminant les structures et morphologies adoptées par les nanoparticules. Etant donné les échelles en jeu, une approche atomistique semble parfaitement adaptée pour mettre en évidence les effets cinétiques et thermodynamiques. C'est précisément l'enjeu de ce travail : apporter des réponses sur l'effet du support sur la stabilité structurale de nanoparticules par des méthodes numériques, en se focalisant sur un système particulier, celui de nanoparticules d'argent déposées sur la silice amorphe.

Ce chapitre est dédié aux méthodes de simulations numériques et aux modèles énergétiques utilisés dans le cadre de cette thèse. Ces méthodes peuvent être séparées en deux groupes, celles basées sur des approches électroniques dites « ab initio » (ou méthodes quantiques) et celles fondées sur l'approche thermodynamique ou statistique (méthodes classiques). Elles seront brièvement présentées dans la première partie de ce chapitre. Ces méthodes requièrent la connaissance des potentiels d'interaction entre les atomes du système. Il existe dans la littérature de nombreux potentiels interatomiques permettant de décrire la cohésion des métaux de transition et l'interaction entre atomes au sein de la silice. Par contre l'interaction argent-silice n'est pas connue et fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.



## 2.1 Méthodes de simulation moléculaire

La modélisation numérique prend place aux cotés des approches expérimentales. Elle utilise des modèles appropriés pour décrire des systèmes réalistes dans le but de comparer les simulations aux expériences et de permettre une bonne compréhension des phénomènes qui se produisent à l'échelle atomique. Pour modéliser l'influence du support de silice sur la structure des nanoparticules d'argent, il est important d'avoir recours à une approche suffisamment précise. Parmi les méthodes de simulations permettant d'étudier la structure des nanoparticules supportées nous pouvons différencier les méthodes quantiques des méthodes classiques comme nous l'avons mentionné plus haut.

Les méthodes «ab initio» ou quantiques permettent d'explorer les propriétés électroniques et structurales des matériaux à l'état fondamental ( $T=0K$ ) en résolvant les équations de la mécanique quantique. Ces méthodes sont assez coûteuses en temps de calcul, et ceci d'autant plus que la taille du système devient importante. Elles sont limitées à quelques centaines d'atomes et à des relaxations atomiques au voisinage d'un minimum d'énergie (minimum local). D'où la nécessité d'utiliser des approches semi-empiriques (potentiels interatomiques) pour des systèmes de grande taille et pour une exploration plus exhaustive de l'espace des phases grâce à l'utilisation de méthodes statistiques de simulations classiques.

Parmi ces dernières, nous pouvons citer la dynamique moléculaire et la méthode Monte Carlo. La dynamique moléculaire est une approche déterministe (qui décrit la trajectoire réelle des particules). Cette méthode permet d'étudier l'évolution temporelle d'un système à l'échelle microscopique en intégrant les équations du mouvement, et d'accéder aux propriétés thermodynamiques et dynamiques du système. La méthode Monte Carlo, quant à elle, est une méthode probabiliste. Elle permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques du système en échantillonnant l'espace des phases.

### 2.1.1 Méthode DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité (« Density Functional Theory ») fait partie des approches dites « ab initio » qui permettent de caractériser la structure électronique et atomique des matériaux à partir des « premiers principes » c'est-à-dire des électrons et des noyaux via la résolution de l'équation de Schrödinger. Il existe des approches plus ou moins exactes et coûteuses en temps de calcul comme les méthodes de chimie quantique qui sont

de ce fait restreintes à un petit nombre d'atomes (quelques dizaines). Le succès de la DFT en physique comme en chimie est dû au fait qu'elle permet, grâce à des approximations dans la fonction d'échange et corrélation, de traiter de façon satisfaisante des systèmes de plusieurs dizaines à quelques centaines d'atomes.

Une fois séparés les mouvements des ions et de leurs électrons dans l'approximation de Born-Oppenheimer (ou adiabatique), la méthode de la DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn en 1964 [79] pour résoudre l'hamiltonien dépendant des fonctions d'onde des électrons dans le champ fixe des noyaux. Ce théorème introduit le principe variationnel selon lequel l'énergie d'un gaz inhomogène d'électrons en interaction dans un potentiel externe est une fonctionnelle de leur densité électronique et donc l'état fondamental du système est donné par la minimisation de la fonctionnelle par rapport à la variable densité électronique. Ensuite, pour écrire de façon explicite cette fonctionnelle on a recours aux fonctions d'onde de « Kohn et Sham » [80] qui sont celles d'un gaz d'électrons sans interaction pour lequel le terme de répulsion coulombienne (corrélations) est traité en champ moyen (approximation de Hartree). On ajoute un terme d'échange et corrélation pour traiter d'une part l'échange (Hartree-Fock) et corriger le terme de corrélation électronique. La fonctionnelle d'échange et corrélation la plus simple, connue sous la dénomination de l'approximation locale de la densité (LDA), consiste à considérer un gaz homogène d'électrons dans lequel la fonctionnelle d'échange et corrélation dépend seulement de la valeur de la densité électronique en chaque point de l'espace. Elle se justifie lorsque la densité varie faiblement. Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) la fonctionnelle dépend également du gradient de la densité électronique. Cette approche permet de corriger des erreurs dues aux variations spatiales de densité électronique que l'on peut rencontrer au voisinage des défauts (surface, lacune, impuretés, ...).

Les calculs DFT présentés par la suite sont réalisés avec le code VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) où les fonctions d'ondes sont projetées sur une base d'ondes planes et en utilisant la méthode PAW (Projector Augmented Wave) [81][82] pour l'interaction électrons-ions et la fonctionnelle PBE (Perdew, Burke et Ernzerhof) [83] de type GGA pour l'échange et corrélation électronique.

La DFT ainsi décrite ne permet pas de calculer de façon satisfaisante les interactions de type van der Waals qui par nature sont délocalisées et donc ne peuvent pas être prises en compte dans les approximations LDA ou GGA. Le groupe de Langreth et Lundqvist ont développé de nouvelles fonctionnelles pour décrire les interactions à longue portée [84][85] qui donnent des résultats satisfaisants pour un certain nombre de systèmes moléculaires et notamment concernant la liaison hydrogène, mais qui n'ont pas encore été testés de manière systématique sur les interfaces et pour des solides. Récemment ces interactions collectives de dispersion ont été traitées de façon quantitative pour des molécules en interaction avec

une surface métallique [86] montrant un caractère non-additif dans les interactions de Van der Waals pour les atomes et nanostructures adsorbées sur des surfaces métalliques [87]

Dans la présente étude, nous n'avons pas cherché à utiliser ce type de méthodes sachant que la dernière méthode citée n'est pas encore implémentée dans le code VASP que nous avons utilisé et que la méthode disponible, celle de Langreth et Lundqvist [84][85], ne présente pas une fiabilité avérée pour le type de système que nous avons étudié. Nous rappelons à cette occasion que les calculs DFT réalisés dans cette étude ont pour objet de donner des valeurs approchées du type d'interaction en présence et de comparer divers degrés d'hydroxylation de la surface de silice. Dès lors que l'énergie calculée sera faible par rapport à une liaison covalente, on en déduira que le système présente une interaction de type van der Waals, même si celle-ci n'est pas caractérisée avec précision. Par ailleurs, des mesures expérimentales d'angles de mouillage permettront de compléter ces calculs.

### 2.1.2 Méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo permet d'étudier les propriétés d'équilibre d'un système dans un ensemble statistique donné (canonique, microcanonique ou grand-canonique) en échantillonnant de façon aléatoire l'espace des phases. Ce processus aléatoire doit permettre de faire évoluer le système vers son état d'équilibre, correspondant au minimum du potentiel thermodynamique.

Comme le nombre de configurations possibles est très grand, il convient de choisir une méthode permettant d'engendrer uniquement les états les plus stables *i.e.* ceux qui ont un poids de Boltzmann non négligeable et qui participent de façon majoritaire à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques moyennes. On génère une séquence aléatoire d'états accessibles (une chaîne de Markov stationnaire ergodique *i.e.* que chaque configuration ne dépend explicitement que de la configuration précédente) dans l'espace des configurations du système. Dans cette chaîne, chaque configuration peut être atteinte avec une probabilité non nulle à partir d'une autre configuration quelconque. L'ordre dans lequel les configurations se succèdent n'a aucune signification physique. Ainsi pour un système comportant  $N$  particules (atomes ou molécules), pour aller d'une configuration donnée  $i$  à une autre  $j$ , un atome est choisi au hasard et est déplacé d'une distance  $\Delta r$ . L'algorithme de Metropolis est alors utilisé pour accepter ou refuser la nouvelle configuration [88].

L'algorithme de Metropolis est décrit comme suit : si  $E_j$  est inférieure à  $E_i$  où  $E_j$  est l'énergie de la configuration  $j$  obtenue en déplaçant un atome de la configuration  $i$  d'énergie  $E_i$ , le système a une probabilité plus élevée de se trouver dans l'état  $j$ . Nous conservons les nouvelles positions des particules et nous réitérons le processus (choix d'une particule,

déplacement...). Si l'énergie  $E_j$  est supérieure à  $E_i$ , nous tirons un nombre au hasard entre 0 et 1, et nous le comparons à  $\rho = e^{-\Delta E/kT}$  où  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\Delta E = E_j - E_i$  la différence d'énergie entre l'état  $j$  et l'état  $i$  et  $\rho$  est proportionnel à la densité de probabilité. Si ce nombre est supérieur à  $\rho$  la configuration est écartée, sinon celle-ci est conservée et le processus est renouvelé. Cette procédure vérifie le principe de micro-réversibilité [88], garantissant la convergence du système vers un état d'équilibre thermodynamique [89].

Cette simulation est poursuivie jusqu'à convergence de la grandeur observable que nous souhaitons calculer. Cette méthode permet d'accéder aux grandeurs thermodynamiques et aux informations structurales du système étudié. La valeur moyenne d'une grandeur physique additive d'un système est calculée comme la moyenne d'ensemble de cette grandeur physique à l'équilibre thermodynamique.

### 2.1.3 Dynamique Moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire est basé sur la résolution des équations de Newton :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(x, y, z, t) = -\nabla E_i(\{\vec{r}_j\})$$

où  $m_i$ ,  $\vec{r}_i$  et  $\vec{F}_i$  sont respectivement la masse, la position et la force sur l'atome  $i$  et  $\{\vec{r}_j\}$  représente les positions des autres atomes. L'intégration de ces équations permet d'accéder aux positions et aux vitesses de tous les atomes (ou molécules) ce qui permet ainsi de suivre la trajectoire des atomes au cours du temps. Toute la physique du système est contenue dans les forces subies par chacun des atomes, qui dérivent du potentiel interatomique utilisé pour décrire les interactions du système.

Pour l'intégration numérique des équations du mouvement, le pas d'intégration en temps  $dt$  doit rester petit devant le temps pendant lequel un atome peut se déplacer sur une distance de l'ordre de sa taille ou plus exactement de l'ordre de grandeur de l'inverse de la fréquence de vibration de l'atome dans le cristal (de l'ordre de la femtoseconde). Sachant que le nombre de pas que l'on peut réaliser en dynamique moléculaire est typiquement de l'ordre de quelques millions à quelques milliards (selon la taille du système), cela correspond à suivre le système sur un intervalle de temps bien inférieur à la microseconde. Pour de nombreux systèmes atomiques dans l'état solide ou liquide, le temps de relaxation de certains phénomènes est inférieur à  $10^{-6}$ s et la dynamique moléculaire est bien adaptée à

l'étude de tels systèmes. Bien sûr il existe aussi de nombreux phénomènes, surtout en phase solide, pour lesquels le temps de simulation en dynamique moléculaire n'est pas adapté.

Les équations du mouvement sont résolues numériquement en utilisant l'algorithme de Verlet [90]. Cet algorithme utilise les développements en série de Taylor de  $r_i(t + dt)$  et  $r_i(t - dt)$ . La somme et la différence de ces deux développements permet d'obtenir les deux relations suivantes qui donnent l'évolution des positions et des vitesses des atomes au cours du temps avec des précisions respectives de  $dt^4$  et  $dt^2$

$$r_i(t + dt) = 2r_i(t) - r_i(t - dt) + \frac{F_i(t)}{m} dt^2 + \epsilon(dt^4)$$

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + dt) - r_i(t - dt)}{2dt} + \epsilon(dt^2)$$

➤ *Dynamique moléculaire à température constante*

En dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique, la température du système est maintenue constante à l'aide d'un thermostat. Nous avons utilisé dans le cadre de cette étude le thermostat d'Andersen [91][92]. Il consiste à simuler un bain thermostaté par l'intermédiaire de collisions stochastiques produites sur des atomes au hasard de manière à modifier leur vitesse comme si le système était en contact avec un milieu à une température donnée. Entre deux collisions, le système évolue selon la dynamique moléculaire à énergie constante (ensemble microcanonique). Le processus stochastique permet d'explorer différents états d'équilibre microcanonique. Le couplage avec le bain thermostaté est caractérisé par la fréquence de collision qui détermine la probabilité d'avoir une collision dans un intervalle de temps «  $dt$  » (c'est-à-dire au pas de simulation suivant). Concrètement, on choisit aléatoirement un nombre d'atomes candidats aux collisions. On tire un nombre aléatoire entre 0 et 1 et si ce nombre est inférieur à la probabilité de collision, alors l'atome subit une collision. L'ensemble des vitesses des atomes subissant une collision est modifiée pour obtenir une distribution gaussienne centrée sur la température du thermostat.

Ce type de simulation est utilisé pour modéliser la fusion d'une nanoparticule ou la recristallisation d'une nanogoutte et déterminer sans hypothèse de départ la forme d'équilibre d'une nanoparticule supportée mais en supposant que l'on respecte le principe ergodique, c'est-à-dire que les moyennes sur le temps sont égales aux moyennes d'ensemble et donc on a pu explorer dans la simulation l'espace des phases pour déterminer la structure d'équilibre [84] [93].

➤ *Dynamique moléculaire trempée*

Cette méthode est utilisée pour déterminer la configuration correspondant au minimum global d'énergie du système dans l'ensemble microcanonique (c'est-à-dire à nombre d'atomes  $N$ , volume  $V$  et énergie  $E$  conservés) partant d'une configuration initiale donnée. Le principe consiste à tremper brutalement le système au cours de la simulation en annulant systématiquement la vitesse de chaque atome chaque fois que  $\vec{F}_i \cdot \vec{v}_i < 0$

Cependant cette méthode souffre d'un problème dû au fait que le système peut rester piégé dans un minimum local lié à la configuration atomique initiale. Elle est souvent utilisée en partant des configurations initiales engendrées au préalable par des simulations Monte Carlo ou construites à la main.

## 2.2 Potentiels interatomiques

Pour étudier notre système nous avons fait une recherche bibliographique sur les potentiels interatomiques permettant de décrire le système. Les potentiels permettant de décrire l'interaction des métaux et de la silice sont bien connus de la littérature ; il reste la question de l'interaction métal-silice.

### 2.2.1 Interaction métal-métal

Il existe dans la littérature plusieurs potentiels interatomiques permettant de décrire l'interaction métal-métal et en particulier ceux des métaux de transitions [94]. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le potentiel de liaison forte dans l'approximation au second moment de la densité d'état électronique (TBSMA). L'expression générale de ce potentiel est donnée par la relation :

$$E_n = E_n^r + E_n^b$$

où  $E_n$  est l'énergie d'un atome au site «n» qui est définie comme la somme d'un terme répulsif  $E_n^r$  et d'un terme attractif appelé terme de bande  $E_n^b$ . L'énergie totale du système est donc donnée par :

$$E_{\text{tot}} = \sum_n E_n.$$

La partie répulsive du potentiel est exprimée à partir du potentiel de type Born-Mayer et donnée par

$$E_n^r = \sum_{m \neq n} A_{ij} \exp \left[ -p_{ij} \left( \frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]$$

où  $i$  et  $j$  représentent la nature chimique des atomes sur les sites  $n$  et  $m$ .  $r_{ii}^0$  et  $r_{jj}^0$  correspondent aux distances d'équilibres premiers voisins respectivement dans le métal  $i$  et  $j$ ,  $r_{ij}^0 = \frac{r_{ii}^0 + r_{jj}^0}{2}$  et  $r_{nm}$  la distance entre les atomes  $n$  et  $m$ . L'énergie de bande  $E_n^b$  qui constitue la partie attractive du potentiel est exprimée par la relation :

$$E_n^b = - \sqrt{\sum_{m \neq n} \xi_{ij}^2 \exp \left[ -2q_{ij} \left( \frac{r_{nm}}{r_{ij}^0} - 1 \right) \right]}$$

La détermination du potentiel réside dans l'optimisation des paramètres  $\xi_{ij}$ ,  $A_{ij}$ ,  $q_{ij}$ ,  $p_{ij}$  et  $r_{ij}^0$  de manière à reproduire au mieux les grandeurs physiques caractéristiques des systèmes métalliques étudiés. Ces grandeurs sont entre autres l'énergie de cohésion, le paramètre de maille et trois constantes élastiques tels que le module de compressibilité  $B$  et les modules de cisaillement  $C_{44}$  et  $C'$  du métal massif.

Un rayon de coupure  $r_c$  du potentiel est introduit de façon à restreindre le champ d'action du potentiel. Au-delà de cette valeur, la contribution des atomes  $m$  sur l'énergie de l'atome  $n$  devient nulle. Pour éviter d'éventuelles discontinuités dans le calcul de l'énergie et sur toutes les grandeurs qui s'expriment en fonction de ses dérivées premières et secondes, une méthode consiste à tronquer les fonctions exponentielles à une distance  $r_t$  (rayon de coupure) puis à les raccorder à zéro en  $r_c$  par un polynôme deux fois dérivables en  $r_c$  et  $r_t$ . Nous avons utilisé un polynôme de degré cinq pour le raccord du potentiel.

Les paramètres du potentiel TBSMA sont donnés dans le tableau 2.1 pour l'argent, le platine et le palladium avec comme rayon de coupure la distance aux troisièmes voisins et comme rayon de troncature la distance aux deuxièmes voisins [95].

Tableau 2.1: paramètres du potentiel TBSMA pour Ag, Pt et Pd [95]

Métal	$A(\text{eV})$	$\xi(\text{eV})$	$p$	$q$	$r^0(\text{\AA})$
Ag	0.10433	1.19402	10.790	3.190	2.89
Pt	0.24241	2.50601	11.140	3.680	2.77
Pd	0.17149	1.70187	11.000	3.794	2.75

## 2.2.2 Potentiel d'interaction de la silice

Plusieurs études ont été menées dans le but de développer des potentiels interatomiques permettant de décrire la structure des polymorphes de la silice cristalline et de la silice amorphe [96][97][98][99][100][101][102]. Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé le potentiel mTTAM [97] qui est un potentiel simple composé uniquement de termes de paires permettant de reproduire les polymorphes de la silice cristalline. Ce potentiel est utilisé au sein de notre équipe et est donné par la relation suivante :

$$U(r) = Ae^{-br} - \frac{c_6}{r^6} + \frac{c_{18}}{r^{18}} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

Les valeurs des paramètres  $A$ ,  $b$ ,  $c_6$  et  $c_{18}$  sont indiquées dans le tableau 2.2, avec  $q_{Si} = 2.4e$  et  $q_O = -1.2e$  où  $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{C}$  est la charge élémentaire.

Tableau 2.2 : Paramètres de paires du potentiel mTTAM [97].

	$A(\text{eV})$	$b(\text{\AA}^{-1})$	$c_6(\text{eV})$	$c_{18}(\text{eV})$
$\text{S}_i - \text{S}_i$	872360301	0.0656999	23.516718	3.6375E10-6
$\text{S}_i - \text{O}$	10721.512	0.2085000	70.950839	5.05088790
$\text{O} - \text{O}$	1756.8675	0.3513000	214.95406	2787.34205

Il est nécessaire d'effectuer un certains nombres d'approximations pour traiter le calcul de l'interaction entre les atomes et contourner le caractère pseudo-infini du support de silice. La première est l'approximation de l'image la plus proche qui suppose que chaque atome  $i$  de la cellule centrale interagit avec l'image la plus proche de tous les autres atomes  $j$ . Une autres approximations consiste à limiter les interactions dans une sphère de rayon  $r_c$ , appelé rayon de troncature. Le rayon de coupure doit être inférieur ou égal à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation pour respecter la convention de l'image la plus proche. Dans le cas des forces de dispersions ou de répulsions où la portée de l'interaction entre les atomes est relativement courte ( $\frac{c_6}{r^6}$ ,  $Ae^{-br}$  et  $\frac{c_{18}}{r^{18}}$ ), pour chaque atome  $i$ , on calcul l'interaction de cette atome avec les atomes  $j$  situés à l'intérieur de la sphère de troncature centrée sur  $i$  et de rayon  $r_c$ . Au-delà de celle-ci les interactions sont considérées comme nulles. Cette technique permet d'effectuer un calcul rapide des interactions à courte portée mais introduit une discontinuité dans le potentiel pour  $r_{ij} = r_c$ . Cette discontinuité du potentiel n'est pas problématique dans le cas des simulations Monte Carlo mais peut entraîner une mauvaise conservation de l'énergie totale du système pour des simulations en dynamique moléculaire. L'expression du potentiel est souvent modifiée dans ce cas pour

s'affranchir des problèmes de discontinuité du potentiel. Pour plus de détails, on peut se rapporté aux références suivantes [103][104]. L'utilisation d'un rayon de coupure pour évaluer la contribution électrostatique du potentiel (dernier terme en  $1/r$  relation 1) qui est une interaction à longue portée, peut induire de nombreux artéfacts faussant clairement les simulations réalisées. Une méthode permettant de calculer correctement les interaction en  $1/r$  est celle proposée par Ewald [103]. Dans le cadre d'un système périodique, la charge électrostatique du système doit être nulle afin d'éviter une somme infinie.

Pour un système constitué de  $N$  particules chargées, telles que la charge totale du système soit nulle, dans une boite cubique de longueur  $L$  avec conditions aux limites périodique, à une particule  $i$ , située à  $\mathbf{r}_i$  dans la boite de référence, correspond une infinité d'images situées dans les copies de cette boite et repérées par les coordonnées  $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$ , où  $\mathbf{n}$  est un vecteur de composante  $n_x, n_y, n_z$  entières. L'énergie électrostatique du système peut s'exprimer sous la forme :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}$$

Avec  $q_i$  et  $q_j$  les charges des atomes en interaction,  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$  les coordonnées des  $i^{\text{ème}}$  et  $j^{\text{ème}}$  atomes respectivement. Le prime dans la somme sur  $j$  signifie que les termes  $j=i$  sont exclus pour  $\mathbf{n}=0$ , l'idée directrice de la méthode dite sommation d'Ewald consiste à décomposer le potentiel électrostatique en une somme de termes : une partie à courte portée (partie directe) obtenue en écrantant chaque particule avec une distribution de charge (que l'on prend souvent Gaussienne) de même intensité mais de signe opposé à celle de la particule et une autre à longue portée, due à une distribution de charge opposée à la première et dont la contribution sera calculée dans l'espace réciproque. L'avantage de cette approche est la convergence rapide de la somme dans l'espace réciproque comparée à son équivalent dans l'espace réel. De la forme plus ou moins diffuse de la distribution de charge dépendra la convergence de la somme dans l'espace réciproque. Si on introduit une distribution de charge Gaussienne,

$$\rho(r) = \sum_{j=0}^N \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} q_j \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(\alpha|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2)$$

La partie à courte portée *i.e* dans l'espace direct sera donnée par

$$U_D = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \operatorname{erfc}(\alpha|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|)$$

Où  $\text{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire. En choisissant le paramètre  $\alpha$  suffisamment grand, nous pouvons faire converger  $U_D$ , appelé énergie de l'espace direct, dans la boîte de simulation (c'est-à-dire que seuls les termes pour lesquels  $n=0$  sont utilisés)

La partie à longue portée (partie réciproque) sera donné par

$$U_R = \frac{1}{2\pi L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0}^{k_{max}} \left( \frac{4\pi^2}{k^2} \right) \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})$$

$\mathbf{k}$  étant le vecteur d'onde dans le réseau réciproque. A cette dernière expression on doit retirer le terme d'auto-interaction dû à l'interaction de chaque distribution de charge  $q_j$  avec la charge ponctuelle située au centre de la gaussienne. Ce terme est

$$U_{Self} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i$$

En choisissant les paramètres  $\alpha$  suffisamment petits et avec un nombre de termes  $k$  assez élevé nous pouvons faire converger l'énergie  $U_R$  avec une précision arbitraire. Nous devons trouver un compromis pour la valeur de  $\alpha$ , en effet, il faut que  $\alpha$  soit assez grand pour faire converger le terme  $U_D$  mais suffisamment petit pour que  $U_R$  soit convergent. Finalement, l'expression de l'énergie électrostatique de notre système de  $N$  particules est la somme de l'énergie dans l'espace direct ( $U_D$ ) et de l'énergie dans l'espace réciproque ( $U_R$ ), corrigée par l'énergie d'auto-interaction ( $U_{Self}$ ).

$$U = U_D + U_R - U_{Self}$$

Il est important de noter que la méthode d'Ewald conduit à un calcul exact de l'énergie d'un système de charges ponctuelles sous des conditions de limites périodiques.

Dans toutes nos simulations effectuées sur la silice amorphe, nous avons utilisé un rayon de coupure de 5Å pour le calcul de la partie direct. Le paramètre  $\alpha$  a été choisi tel que  $\alpha L = 6$  où  $L$  est la plus petites longueur de la boîte de simulation et  $\frac{kL}{2\pi}$  a été pris inférieur ou égal à 6.

➤ *Modélisation de la silice amorphe.*

La silice amorphe utilisée dans le cadre de cette étude est constituée de 10368 atomes (3456 Si et 6912 O) interagissant via le potentiel de paire mTTAM [97]. Des simulations Monte Carlo ont été effectuées sur un cristal massif de cristobalite- $\beta$  en appliquant les conditions aux limites périodiques dans les trois directions. Cette simulation a été effectuée à 2000K dans la phase liquide de la silice afin de faire disparaître l'ordre à longue portée. Elle a ensuite été suivie de refroidissements successifs à 1500K, 1000K, puis 300K en laissant à chaque fois le système se réorganiser. Il est à noter que cette réorganisation est nécessairement partielle car les temps de relaxation sont physiquement démesurément longs à 1000K et 300K. Cette procédure permet d'obtenir un massif de silice qui a perdu son ordre à longue portée, et dont la structure s'approche de celle de la silice amorphe.

Les surfaces libres de silice amorphe ont été créées à partir de ce bloc de silice amorphe en le coupant perpendiculairement à une direction, c'est à dire en supprimant les conditions aux limites périodiques dans cette direction. Ceci permet d'obtenir un substrat de silice amorphe présentant une surface plane. Le système est ensuite relaxé à deux températures différentes ce qui produit deux états de rugosité différents. Une relaxation à 300K permet une réorganisation très locale de la structure, et produit une surface très plane (figure 2.1 à gauche). Au contraire, une relaxation à 2000K de  $10^5$  pas MC par atome suivi d'une relaxation à 300K permet de modifier plus profondément la structure : la surface produite est nettement plus rugueuse (figure 2.1 à droite). La première surface n'est certainement pas réaliste mais permet de s'affranchir des effets de rugosité qui seront mis en évidence avec la deuxième surface.

Nous avons utilisé ces deux surfaces dans le cadre de notre travail pour mettre en évidence l'influence de la rugosité de surface sur la structure des nanoparticules.

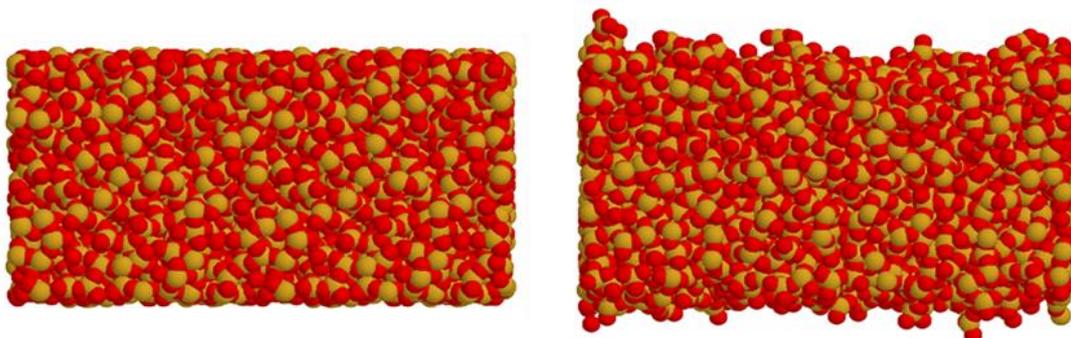


Figure 2.1: silice amorphe (à gauche surface plane, à droite surface rugueuse)

➤ *Potentiel –Si-O-H de la silice hydroxylée*

Lorsque la surface de silice est mise au contact de l'air, elle est modifiée suivant un processus d'hydroxylation qui entraîne la formation de groupements hydroxyles à la surface de la silice. Pour prendre en compte la présence de ces groupements OH, de nombreux potentiels interatomiques existent dans la littérature [105][106][107][108][109]. Ces potentiels sont constitués de termes de paires et de termes à trois corps.

Hassanali et Singer [108] ont développé un potentiel interatomique pour rendre compte de la présence des groupements hydroxyles à la surface de la silice amorphe. Ils ont utilisé le potentiel BKS pour la silice amorphe, et pour décrire la surface de la silice hydroxylée, ils ont conservé la même forme du potentiel pour les interactions de paires entre les atomes de surfaces et ont ajouté des termes à trois corps ; parmi lesquels, le terme associé au triplet Si-O-H qui est le plus important. Les autres termes à trois corps (appelés 'termes de blocages') ont été ajoutés dans le but d'éviter des configurations non physiques comme par exemple, le cas où un atome d'hydrogène est simultanément lié à deux atomes d'oxygène.

Notre démarche s'inscrit dans la même logique que celle de l'équipe précédente. L'idée est de développer un potentiel plus simple, permettant de reproduire au mieux la distance OH, l'angle Si-O-H, l'énergie de dissociation de l'hydrogène et l'énergie de dissociation d'un groupement hydroxyle tirés de la littérature; tout en conservant les interactions de volume de la silice et surtout en utilisant le moins possible de termes à trois corps qui sont très coûteux en temps de simulation, sauf s'ils sont ciblés sur des triplets particuliers comme les silanols de surface.

Pour ce faire, nous avons construit notre potentiel comme une extension du potentiel mTTAM (utilisé pour la silice amorphe) pour les interactions de paires OH, SiH, et HH ; et pour avoir une géométrie raisonnable de surface, nous avons jugé nécessaire d'ajouter un terme angulaire pour les triplets Si-O-H (équation 2) où chaque groupement OH est relié à un seul atome de silicium.

$$U_{\text{SiOH}}(\theta) = \frac{1}{2}k(\theta - \theta_0)^2 \quad (2)$$

Avec  $\theta$  l'angle Si-O-H,  $k$  la raideur angulaire

➤ *Détails de l'ajustement des paramètres*

Les paramètres libres des équations (1) et (2) ont été ajustés à température nulle sur  $H_4SiO_4$ , de manière à reproduire la distance OH, l'angle Si-O-H, l'énergie de dissociation  $(OH)_3SiO-H$  et l'énergie de dissociation de  $(OH)_3Si-OH$  respectivement de  $d_{OH}^0 = 0.9469\text{\AA}$ ,  $\theta_{SiOH}^0 = 117.15^\circ$ ,  $E_{dissH}^0 = 5.45\text{eV}$  et  $E_{dissOH}^0 = 6.27\text{eV}$ , obtenus par calcul quantique [110][111]. Le choix de cette structure est justifié par le fait qu'elle représente la configuration la plus simple de la silice hydroxylée (figure 2.2).

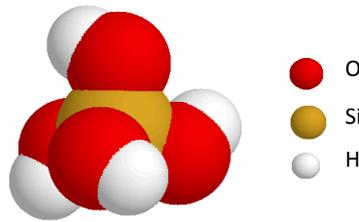


Figure 2.2: Structure du  $H_4SiO_4$

Plusieurs jeux de paramètres initiaux ont été testés dans le but d'avoir des paramètres d'entrée raisonnables avec lesquels on obtient une distance OH et un angle Si-O-H proches des valeurs citées ci-dessus. Pour réduire le nombre de paramètres à optimiser nous avons fixé les paramètres  $c_6$  et  $c_{18}$  des paires H-H et Si-H à zéro, c'est-à-dire que nous avons considéré que l'interaction entre les atomes de ces paires est essentiellement répulsive. Par la suite nous avons optimisé les paramètres du potentiel à température nulle afin de reproduire au mieux les quatre grandeurs. Pour un jeu de paramètres donné, nous avons effectué une minimisation d'énergie à 0K et nous avons calculé l'écart quadratique total  $\delta$  qui correspond à la somme des écarts quadratiques associés à chacune des grandeurs, donné par la relation (3) avec

$\delta_{d_{OH}} = (d_{OH} - d_{OH}^0) / \Delta d_{OH}^2$ ,  $\delta_{\theta_{SiOH}} = (\theta_{SiOH} - \theta_{SiOH}^0)^2 / \Delta \theta_{SiOH}^2$ ,  $\delta_{E_{dissH}} = (E_{dissH} - E_{dissH}^0)^2 / \Delta E_{dissH}^2$   
 et  $\delta_{E_{dissOH}} = (E_{dissOH} - E_{dissOH}^0)^2 / \Delta E_{dissOH}^2$  où  $\Delta d_{OH}$ ,  $\Delta \theta_{SiOH}$ ,  $\Delta E_{dissH}$ ,  $\Delta E_{dissOH}$  représentent les écarts tolérés sur chaque grandeur.

$$\delta = \delta_{d_{OH}} + \delta_{\theta_{SiOH}} + \delta_{E_{dissH}} + \delta_{E_{dissOH}} \quad (3)$$

Si l'écart total est inférieur au précédent, on conserve le nouveau jeu de paramètres ; sinon on effectue des variations d'amplitude inférieures ou égales à 5% de chaque paramètre et on répète le processus jusqu'à la convergence des paramètres vers les valeurs correspondant au minimum de  $\delta$ , c'est-à-dire aux valeurs de  $d_{OH}$ ,  $\theta_{SiOH}$ ,  $E_{dissH}$  et  $E_{dissOH}$

très proches de celles visées. L'optimisation des paramètres ne permet pas de reproduire simultanément l'énergie de dissociation de l'hydrogène  $E_{dissH}$  et la distance OH. Nous avons donc favorisé la géométrie par rapport à l'énergique car dans le cadre de cette étude nous sommes plus sensibles à la structure qu'à la chimie de surface. Durant le processus d'optimisation, nous avons donc donné un poids plus important à la distance OH et à l'angle  $S_iOH$ , en prenant  $\Delta d_{OH} = 2.10^{-3} \text{ \AA}$ ,  $\Delta \theta_{SiOH} = 2^\circ$ ,  $\Delta E_{dissH} = 0.5eV$  et  $\Delta E_{dissOH} = 0.5eV$

Les paramètres obtenus après optimisation sont donnés dans les tableaux 2.3 et 2.4. Ce jeu de paramètres permet d'obtenir des valeurs en bon accord avec celles obtenues par calculs quantiques [110][111][112] (valeurs entre parenthèses). On a  $d_{OH} = 0.9469 \text{ \AA}$  (0.9469\AA),  $\theta_{SiOH} = 117.145^\circ$  (117.15°),  $E_{dissH} = 5.46eV$  (5.45eV) et  $E_{dissOH} = 5.25eV$  (5.26eV).

Tableau2.3 : Paramètres du potentiel mTTAM ajustés pour les paires OH,  $S_iH$  et HH. Avec  $q_{O_s} = -0.9e$ ,  $q_H = 0.3e$  et  $rcut_{HX} = 5 \text{ \AA}$  où  $X = (H, Si, O)$ .

	$A(kJ/mol)$	$b(A^{-1})$	$c_6(eV)$	$c_{18}(eV)$
<b>O – H</b>	507.660	5.47963	416.082	73.8960
<b><math>S_i</math> – H</b>	$1.518387 \times 10^7$	5.20652	0	0
<b>H – H</b>	$8.556780 \times 10^6$	5.93875	0	0

Tableau2.4 : Valeur des paramètres  $k$  et  $\theta_0$  ajustés pour le triplet  $Si-O-H$ .

	$k(KJ/mol/deg^2)$	$\theta_0(deg)$
<b><math>S_i</math> – O – H</b>	0.96	112.84

Pour vérifier la pertinence de ce potentiel à température non nulle, nous avons effectué des simulations Monte Carlo à 300K sur deux configurations de cristobalite présentant des taux d'hydroxylation de  $4.5 \text{ OH/nm}^2$  et  $7.8 \text{ OH/nm}^2$  en utilisant les paramètres optimisés donnés ci-dessus. La figure 2.3 représente les vues de dessus et de profil des deux structures obtenues. Nous avons observé pour les deux cas, du moins à cette température, que les groupements hydroxyles restent stables à la surface.

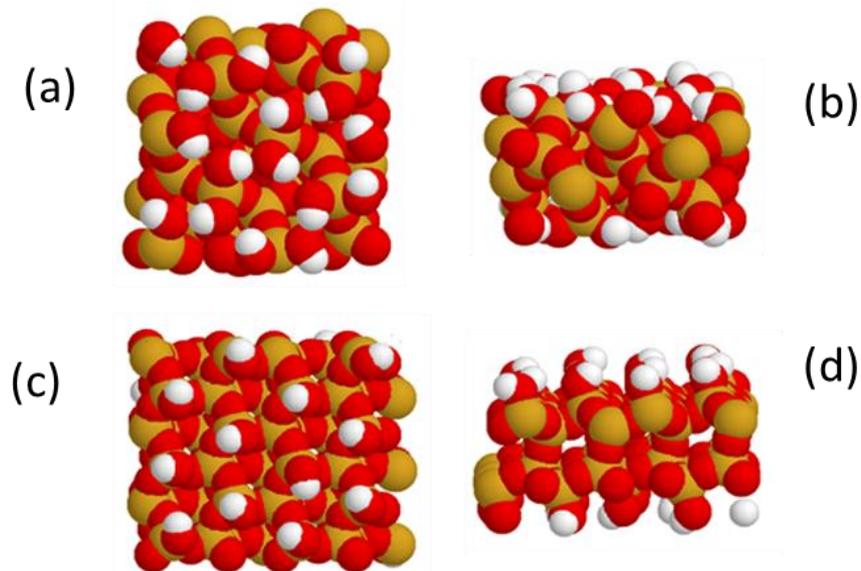


Figure 2.3: Cristobalite hydroxylée obtenue par simulation Monte Carlo à 300K. (a) : vue de dessus  $7\text{OH/nm}^2$ , (b) : vue de profil  $7\text{OH/nm}^2$ , (c) : vue de dessus  $4.5\text{OH/nm}^2$  et (d) : vue de profil  $4.5\text{OH/nm}^2$ .

Nous avons représenté (figure 2.4 et 2.5) les distributions des angles Si-O-H et les distances OH pour les deux structures et nous avons observé des distributions similaires. On peut donc dire que les groupements OH de surface s'orientent (globalement) à la surface de façon indépendante. Les valeurs moyennes de l'angle Si-O-H et de la distance OH, qui sont respectivement d'environ  $116^\circ$  et  $0.95\text{\AA}$ , sont en très bon accord avec les valeurs obtenues par calculs quantiques [110] [111][112] respectivement  $117.15^\circ$  et  $0.9469\text{\AA}$

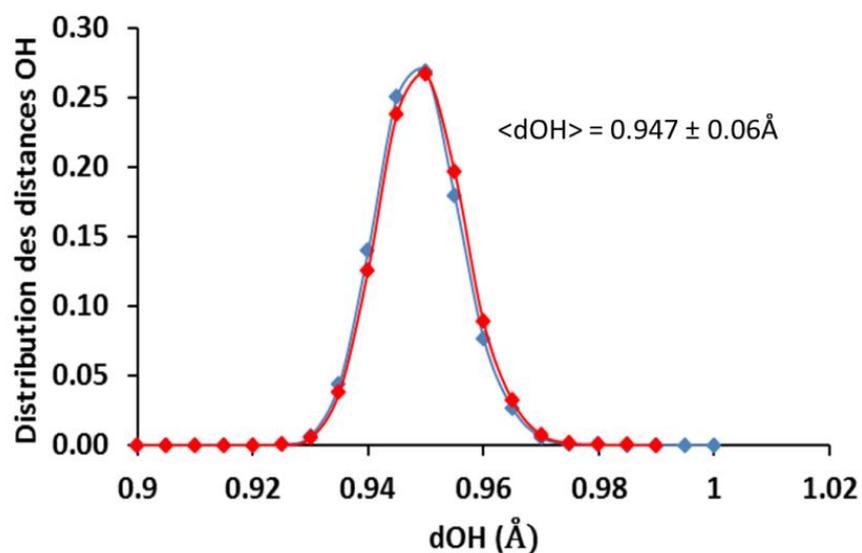


Figure 2.4: Distributions des distances OH sur les deux surfaces de silice hydroxylées. Bleu : 7OH/nm<sup>2</sup>, rouge : 4.5OH/nm<sup>2</sup>.

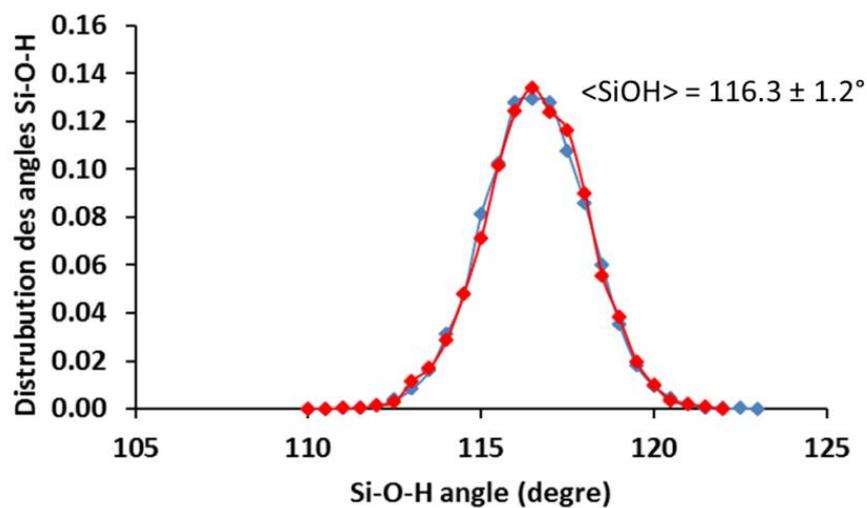


Figure 2.5 : Distribution des angles Si-O-H sur les deux surfaces de silice de silice hydroxylées. Bleu 7OH/nm<sup>2</sup>, rouge 4.5OH/nm<sup>2</sup>.

## 2.3 Interaction Ag-silice

La nature de l'interaction argent-silice va dépendre de l'état de surface de la silice (hydroxylée, non hydroxylée, rugosité de surface, etc.) et de la densité de défauts présents en surface ( $\equiv\text{Si}^\circ$ ,  $\equiv\text{Si-O}^\circ$ , ...) comme nous l'avons mentionné au chapitre 1. Cette interaction sera d'autant plus forte qu'il y a des défauts à la surface de la silice. Ces défauts sont des sites de nucléation lors de la croissance de nanoparticules sur le substrat de silice. La prise en compte de tous ces facteurs met clairement en évidence la difficulté qui réside dans la détermination d'un potentiel interatomique qui permet de décrire de manière rigoureuse l'interaction argent-silice. L'idée n'est pas de développer un potentiel interatomique très précis (donc complexe) pour décrire cette interaction, mais d'utiliser un potentiel simple permettant de reproduire un ordre de grandeur de cette interaction.

### 2.3.1 Energie d'adhésion Ag/SiO<sub>2</sub> : calculs DFT comparés aux données expérimentales

Vakula *et al.* [113] ont considéré un atome isolé d'argent sur une surface de quartz (0001) qui est un polymorphe de la silice cristalline. Cette surface présente des anneaux constitués chacun de six atomes de silicium et d'oxygène. Ils ont effectué des optimisations de structure et évalué l'énergie d'adhésion de cet atome au-dessus du centre d'un anneau et au-dessus d'un atome de silicium dont les premiers voisins sont des atomes d'oxygène. Les calculs ont été réalisés en DFT-GGA avec la fonctionnelle PBE avec le code QUICKSTEP/CP2K. Leurs résultats montrent une interaction faible de type Van der Waals entre l'atome d'argent et la surface de quartz avec une énergie d'adsorption de -0.08 et -0.06 eV avec des distances de 3.201 Å et 3.703 Å respectivement au-dessus des deux sites. Ces valeurs nous serviront à paramétrer le potentiel Ag-silice dans la section 2.3.2.

#### ➤ *Choix de la cristobalite pour les calculs*

Afin de compléter les résultats de Vakula *et al.* [113], nous avons étudié le cas d'un autre polymorphe de la silice, de densité proche de la silice amorphe : la cristobalite- $\beta$ . En effet, les calculs DFT sont réalisés sur de petits systèmes périodiques, donc cristallins. Il n'est pas facile de travailler sur de la silice amorphe [114][115]. Toutefois, l'objectif n'est pas de déterminer un potentiel très précis mais de reproduire un ordre de grandeur de l'interaction entre l'argent et la silice amorphe. Nous avons effectué par la suite des calculs DFT en

utilisant comme modèle de silice, la cristobalite- $\beta$ , qui est un polymorphe de la silice cristalline possédant la même densité que celle de la silice amorphe ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) [115] [116].

A partir de la structure idéale de la cristobalite- $\beta$ , on peut construire trois modèles de surface notées (001), (101) et (111). La figure 2.6 illustre les vues de dessus de ces surfaces.

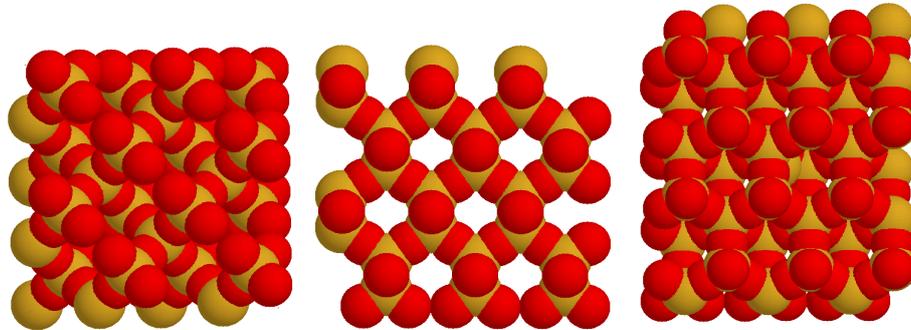


Figure 2.6: De gauche à droite les vues de dessus des surfaces (001), (101) et (111) de la cristobalite- $\beta$ . Silicium (jaune), oxygène (rouge). La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Lors des expériences, le support de silice peut être exposé à l'air avant ou après dépôt de nanoparticules, entraînant ainsi la formation des groupements hydroxyles de surface.

La surface (001) totalement hydroxylée est composée de groupements geminaux  $=\text{Si}(\text{OH})_2$  (deux groupements  $-\text{OH}$  sur le même atome de silicium, interagissant fortement via une liaison hydrogène) et/ou de groupements vicinaux  $\equiv(\text{Si}-\text{OH})_2$  (groupements  $-\text{OH}$  portés par 2 Si adjacents, interagissant à travers une liaison hydrogène). Afin de prendre en compte la présence de ces deux types de surface, Chuang et Maciel [117] ont ajusté les proportions de surface (001) et (111) sur des données expérimentales en utilisant les populations relatives des types de groupements  $-\text{OH}$ .

Par ailleurs, des études expérimentales sous vide ont montré que pour des températures comprises entre 180 et 200°C, la densité moyenne de groupement hydroxyle à la surface de la silice amorphe est de  $4.6 \text{ OH/nm}^2$  (minimum  $4 \text{ OH/nm}^2$  et maximum  $6.14 \text{ OH/nm}^2$ ) dont 25% de groupements silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ) isolés provenant des surfaces (101) et (111), et 75% de groupements en interaction provenant de la surface (001). Cette densité d'hydroxyle diminue avec la température. Elle passe à  $3.55 \text{ OH/nm}^2$  à 300°C et s'annule pour une température autour de 1200°C [118][119].

Pour rendre compte de la présence de ces groupements hydroxyles, les surfaces terminées par les atomes d'oxygène et de silicium ont été saturées respectivement par les atomes d'hydrogène et par les groupements hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) (figure 2.7). Les surfaces (001), (101) et (111) présentent respectivement des taux d'hydroxylation de 7.8, 7.35 et  $4.5 \text{ OH/nm}^2$ .

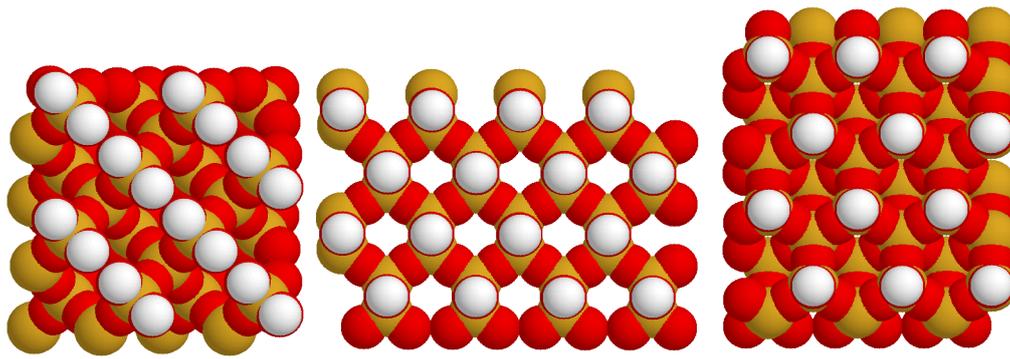


Figure 2.7: De gauche à droite les vues de dessus des surfaces hydroxylées (001), (101) et (111) de la cristobalite- $\beta$ . Silicium (jaune), oxygène (rouge) et hydrogène (en blanc). La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Les surfaces de la cristobalite- $\beta$  ont souvent été utilisées comme modèle de surface de la silice amorphe avec comme hypothèse que la surface de la silice amorphe est composée des différentes surfaces de la cristobalite- $\beta$  et en particulier les surfaces (001) et (111)[117][120][121].

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes concentrés sur la surface (001) comme modèle de surface pour décrire la surface de la silice amorphe sachant que l'idée est d'avoir un ordre de grandeur de l'intensité de l'interaction entre l'argent et la silice amorphe et non de décrire de façon rigoureuse l'interaction Ag/SiO<sub>2</sub>.

Les calculs DFT ont été effectués à l'aide du code VASP, avec la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE [83] et un potentiel d'interaction électrons-ions de type PAW pour chaque type d'atomes. Le silicium présente 4 électrons de valence :  $s^2p^2$ , l'oxygène 6 :  $s^2p^4$  et l'argent 11 :  $s^1d^{10}$ . L'énergie de coupure est de 450 eV pour tous les atomes. Nous avons effectué différents calculs pour déterminer l'énergie d'adhésion entre l'argent (atome isolé ou plan d'atomes) et les surfaces (001) de la cristobalite- $\beta$  (non hydroxylée et hydroxylée).

Nous avons d'abord construit une cellule unité comprenant 8 atomes de silicium selon la structure cubique diamant et obtenu, après optimisation du paramètre de maille, une maille de 5.47 Å comparable à la valeur expérimentale de 5.43 Å. L'énergie de cohésion est surestimée à -5.41 eV/at contre -4.63 eV/at expérimentalement. La lamelle de SiO<sub>2</sub> est construite à partir de cette cellule de 8 atomes de Si, en rajoutant 2 atomes d'oxygène par atome de Si, la maille est optimisée en énergie pour une valeur du paramètre de maille de 7.46 Å à comparer à la valeur expérimentale de 7.16 Å. Nous avons obtenu un paramètre de maille proche de celui obtenu par Demulth *et al.* soit 7.42 Å, en utilisant l'approximation GGA [122].

➤ Interaction Ag / surface de cristobalite- $\beta$  non-hydroxylée

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés au cas de la cristobalite non hydroxylée. Pour simuler une surface, la lamelle intègre un espace vide dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui correspond à une dimension deux fois plus grande dans cette direction par rapport aux dimensions parallèles à la surface, pour atténuer les interactions entre les atomes des deux surfaces créées. Pour avoir une surface identique de part et d'autre de la lamelle, on ajoute un plan d'oxygène ce qui donne une lamelle avec 8 Si et 20 O. Les calculs ont été effectués en utilisant les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace et en optimisant les positions de tous les atomes de la boîte de simulation

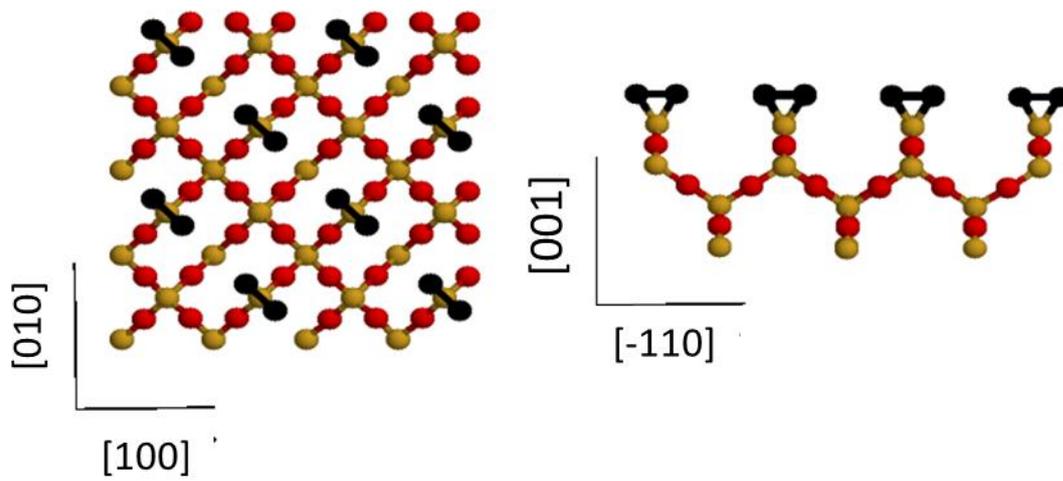


Figure 2.8: Vue de dessus (gauche) et vue latérale (droite) de la surface (001) de la cristobalite- $\beta$  après relaxation des positions atomiques. Si (jaune), O (rouge et noir). Les atomes d'oxygène de la surface sont colorés en noir pour mieux visualiser les dimères. La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Après relaxation des positions atomiques, la surface se reconstruit en dimérisant les atomes d'oxygène dans la direction  $[-110]$ , un peu comme la surface (100) du Si, ainsi que le montre la figure 2.8. On obtient des distances longues ( $3.62 \text{ \AA}$ ) et des distances courtes (dimère de  $1.66 \text{ \AA}$ ) selon la direction  $[-110]$ , alors que dans un plan (001) du massif les oxygènes sont distants de  $2.64 \text{ \AA}$  selon cette direction. La distance selon la direction perpendiculaire reste inchangée ( $5.28 \text{ \AA}$ ) par rapport à la distance dans le volume.

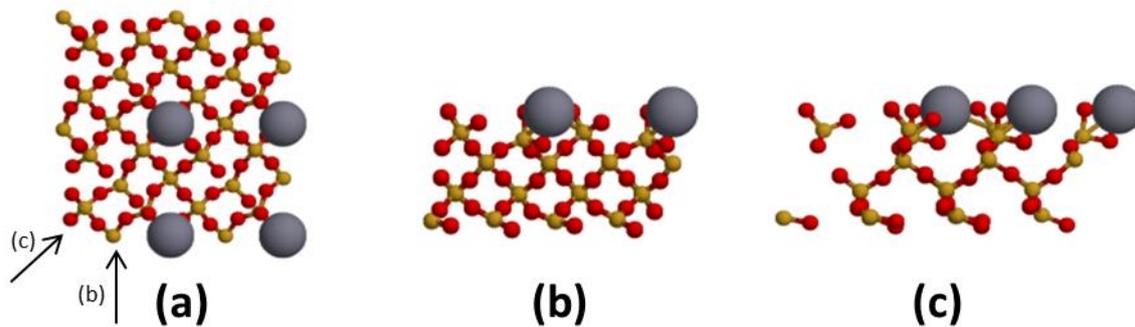


Figure 1: Vue de dessus (a), vue latérale (b) et vue en diagonale (c) de la surface (001) de la cristobalite- $\beta$  avec un adatome d'argent adsorbé par cellule de simulation. Si (jaune), O (rouge) et Ag (gris). Après relaxation des positions atomiques. La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Dans un premier temps nous avons envisagé le cas d'un atome d'argent isolé déposé sur la surface de cristobalite (001) non hydroxylée. Pour quantifier cette interaction on introduit l'énergie d'adhésion  $E_{ad}$ , donnée par la relation (4) où  $E(\text{Ag})$  est l'énergie de l'atome d'Ag isolé,  $E(\text{SiO}_2)$  est l'énergie de la lamelle de silice relaxée et  $E(\text{Ag}+\text{SiO}_2)$  est l'énergie du système Ag-SiO<sub>2</sub> relaxé.

$$E_{ad} = E(\text{Ag} + \text{SiO}_2) - E(\text{SiO}_2) - E(\text{Ag}) \quad (3)$$

Nous avons obtenu une énergie d'adsorption de l'ordre de -5 eV pour un atome d'argent isolé. Les résultats montrent une forte interaction entre le métal et la surface, caractéristique de l'oxydation de l'argent à la surface de la cristobalite. Cette forte interaction n'est pas tout à fait surprenante car les atomes d'oxygène en surface n'étant pas totalement engagés dans leurs liaisons vont former des liaisons covalentes avec les adatoms arrivant à la surface de la silice. On peut constater sur la figure 2.9 que les adatoms d'argent ont tendance à « rentrer » dans le premier plan de la silice pour maximiser le nombre de liaisons avec les oxygènes, et aussi avec les atomes de silicium sous-jacents.

Nous avons aussi étudié le cas d'une monocouche et de quatre couches d'argent déposées sur la cristobalite afin de connaître la portée de l'interaction argent-silice et l'influence de la coordinence Ag-Ag sur l'énergie d'adhésion.

Comme nous l'avons vu, la surface de la cristobalite- $\beta$ (001) présente des rangées de dimères d'oxygène formant des rectangles de 3.62 Å sur 5.28 Å alors que la distance interatomique Ag-Ag en volume est de 2.89 Å, ce qui ne permet pas de trouver aisément une épitaxie convenable entre l'argent et la silice. Nous n'avons pas recherché la dimension optimale de

la cellule pour trouver la meilleure relation d'épitaxie entre l'argent et la silice. Nous avons gardé la cellule unité de la cristobalite- $\beta$  (7.46 Å) et considéré 8 atomes d'argent de la facette (100) en comprimant les distances Ag-Ag le long des rangées denses [-110] de manière à s'aligner sur les rangées denses d'oxygène (2.64 Å au lieu de 2.89 Å pour l'argent ce qui représente 9% de contraction !). Selon les directions [100] et [010] de la cellule unité de SiO<sub>2</sub>, la maille de l'argent est de 3.73 Å au lieu de 4.09 Å en volume. Les résultats obtenus sont donc provisoires et demandent une étude plus approfondie ; mais encore une fois, nous ne recherchions qu'un ordre de grandeur pour estimer l'effet des liaisons Ag-Ag sur l'adhésion du métal sur la silice.

Après relaxation des positions des atomes d'argent et des atomes de surface de la cristobalite, nous avons obtenu une couche d'argent très corruguée (figure 2.10) où les distances Ag-Ag vont se dilater de 2.75 à 2.90 Å pour retrouver des distances premiers voisins proches de celle du volume (pour éviter la compression), avec une énergie d'adhésion de l'ordre de -0.69eV par atome de surface. Ce résultat comparé à l'adsorption d'un atome d'argent isolé (-5 eV/at) montre l'effet dominant des liaisons Ag-Ag sur l'interaction avec la silice. Nous avons également effectué le calcul en considérant le plan d'argent non corrugué rigide et on trouve une énergie d'adhésion de -0.62 eV/at, donc un résultat assez similaire.

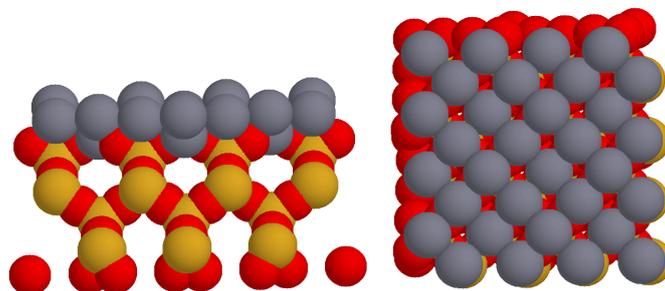


Figure 2.10: Couche d'argent sur la surface de cristobalite (vue de profil à gauche et vue de dessus à droite). La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Ceci montre clairement la dépendance de la coordinence des atomes d'argent sur l'énergie d'adhésion. En effet plus un atome d'argent possède de voisins, moins il interagit avec le support ce qui traduit ainsi le caractère dominant de la cohésion Ag-Ag par rapport à l'interaction argent-silice.

Il faut noter que cette surface (100) de la cristobalite est polaire [123]. La spécificité de cette polarité provient d'une combinaison d'effets liés à l'orientation et la terminaison de la surface (Si ou O<sub>2</sub>). Ces effets sont responsables de l'existence d'une polarisation macroscopique dans la direction perpendiculaire à la surface et à l'origine de l'instabilité de la surface [123]. L'interaction forte entre un plan d'argent et la surface de cristobalite (100)

est attribué au fort caractère polaire de la surface de cristobalite et à l'effet stabilisant important du plan d'argent qui compense les charges de surface de la cristobalite (100) et permettre ainsi d'avoir une interface stable.

Nous avons enfin effectué les calculs pour quatre couches d'argent comme l'illustre la figure 2.11. L'énergie d'adhésion obtenue est de -0.57 eV par atome de surface. Cette valeur est légèrement plus faible en termes d'intensité d'interaction que celle obtenue pour une couche d'argent. Ce résultat montre que l'interaction métal-SiO<sub>2</sub> diminue avec le nombre de liaisons métal-métal (4 liaisons pour la monocouche, 8 à 9 liaisons pour le dépôt épais). Par contre il n'y a pas de différence significative comme ce qu'il y a entre un adatome isolé et un plan ou un film d'argent.

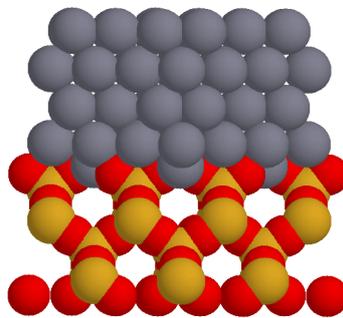


Figure 2.11: Quatre couches d'argent sur la surface de cristobalite (vue de profil). La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

#### ➤ Interaction Ag / surface de cristobalite- $\beta$ hydroxylée

Nous avons considéré dans un deuxième temps le cas de la surface de cristobalite- $\beta$ (001) totalement hydroxylée avec un taux d'hydroxylation de 7.2 OH/nm<sup>2</sup> pour prendre en compte la présence des groupements hydroxyles de surface (figure 2.12 (a)) et ainsi essayer de mimer au mieux la réalité expérimentale de la surface de silice utilisée dans le cas des particules métalliques déposées. La prise en compte des groupements hydroxyles permet de compenser la polarité des surfaces d'oxyde induite par les charges ioniques présentes en surface [123].

A partir de la surface totalement hydroxylée, nous avons aussi reconstruit une surface de cristobalite de façon à avoir un taux d'hydroxylation proche de celui obtenu expérimentalement (une densité moyenne de 4.6 OH/nm<sup>2</sup> sous vide et 3.6 OH/nm<sup>2</sup> à 300°C) en arrachant un oxygène sur deux à la surface soit une densité de 3.6 OH/nm<sup>2</sup> (voir figure 2.12 (b)).

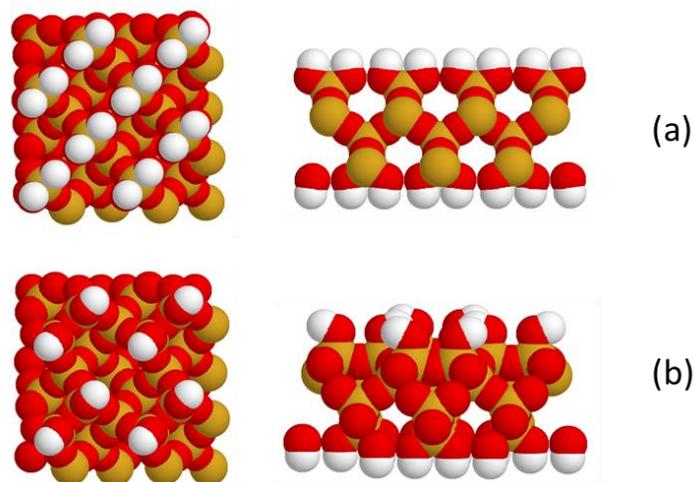


Figure 2.12: Surface de cristobalite- $\beta$  (001) relaxées : (a) totalement hydroxylée ( $7.2 \text{ OH/nm}^2$ ), (b) partiellement hydroxylée ( $3.6 \text{ OH/nm}^2$ ). La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Dans le cas d'un atome d'argent isolé sur la surface de silice totalement hydroxylée, les résultats montrent une interaction faible avec une énergie d'adhésion de  $-0.05 \text{ eV/at}$ , et pour une couche d'argent (8 atomes comme pour la surface non-hydroxylée) une énergie adhésion de l'ordre  $+0.01 \text{ eV/at}$ , soit une répulsion du plan d'argent par la silice. Nous pouvons dire que l'interaction est quasi nulle entre le plan d'argent et la cristobalite. En effet, les oxygènes de surface sont totalement engagés dans leurs liaisons, du coup on n'a pas de formation de liaisons covalentes entre les atomes d'argent et les atomes d'oxygènes. C'est ce qui justifie l'interaction faible obtenue.

Nous avons également déterminé l'énergie d'adhésion d'un atome et d'une couche d'argent sur la surface partiellement hydroxylée. Nous avons obtenu une énergie d'adhésion de  $-0.16 \text{ eV/at}$  pour un atome et  $-0.04 \text{ eV/at}$  pour le plan (voir figure 2.13). Bien que l'adhésion avec le support reste faible, on observe une interaction plus importante par rapport à celle obtenue dans le cas d'une surface présentant un taux d'hydroxylation plus élevé.

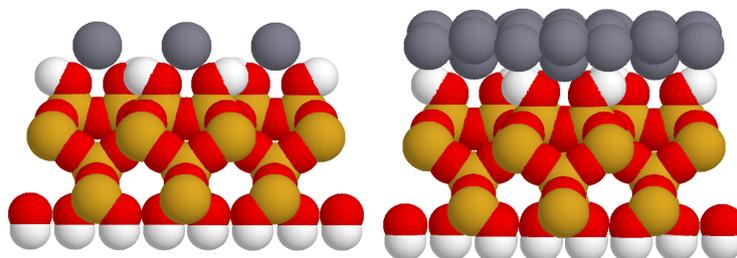


Figure 2.13: vue de profil d'un atome (à gauche) et d'un plan d'argent (à droite) adsorbé sur la surface de cristobalite- $\beta$  hydroxylée. La cellule est reproduite 4 fois pour l'illustration.

Cette étude a permis d'envisager quelques cas (un atome isolé, plans atomiques) possibles et leurs énergies d'adhésion associées en fonction de l'état de surface de la silice (hydroxylé ou non, densité de groupement hydroxyle). Les résultats sont récapitulés dans le tableau 2.5

Tableau 2.5: récapitulatif des énergies d'adhésion en fonction de l'état de surface de la cristobalite pour un atome, une couche et quatre couches d'argent

	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> -H (7.2OH/nm <sup>2</sup> )	SiO <sub>2</sub> -H (3.6OH/nm <sup>2</sup> )
1 atome d'Ag	-4.83eV/at	-0.05eV/at	-0.16eV/at
1 monocouche d'Ag	-1.33 J/m <sup>2</sup> (-0.69eV/at)	+0.012 J/m <sup>2</sup> (+0.01 eV/at)	-0.077 J/m <sup>2</sup> (-0.04eV/at)
4 couches d'Ag	-1.10 J/m <sup>2</sup> (-0.57eV/at)	---	-0.077 J/m <sup>2</sup> (-0.04eV/at)

Ces calculs montrent que dès que la surface de silice est hydroxylée, les interactions Ag/silice sont très faibles et sont probablement dominées par des interactions de type van der Waals. Comme nous l'avons mentionné plus haut, nous n'avons pas pris en compte les effets de dispersion dans le calcul de l'énergie d'adhésion. La prise en compte de cette contribution améliorerait les valeurs de l'énergie d'adhésion. C'est pourquoi, nous utiliserons aussi les valeurs expérimentales pour avoir une description correcte de l'intensité de l'interaction.

➤ *Données expérimentales sur l'interaction Ag/SiO<sub>2</sub>*

Il existe une méthode permettant de déterminer l'intensité de l'interaction métal-support à partir de l'angle de mouillage des nanoparticules supportées. La connaissance de l'angle de mouillage permet d'accéder à l'énergie d'adhésion de l'agrégat sur le support.

Pour une goutte liquide déposée sur un support solide, en équilibre avec une phase vapeur, l'immobilité de la ligne de contact ou ligne triple sur un élément de longueur s'exprime par la relation de Young

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos \theta \quad (6)$$

où  $\theta$  est l'angle de mouillage,  $\gamma_{SL}$  la tension d'interface solide-liquide,  $\gamma_{SV}$  la tension d'interface solide-vapeur et  $\gamma_{LV}$  la tension d'interface liquide-vapeur (voir figure 2.14)

L'énergie d'adhésion par atome de surface ( $e_{ad}$ ) est reliée aux tensions d'interface par la relation

$$-e_{ad} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

En combinant les relations (6) et (7) on obtient la relation de Young-Dupré

$$-e_{ad} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (8)$$

Sur la figure 2.14 la goutte a la forme d'une sphère de rayon  $R$  tronquée à l'interface avec le support d'une distance  $\Delta h$ . La relation entre  $R$  et  $\Delta h$  est donnée par

$$\Delta h = R(1 + \cos\theta) \quad (9)$$

Et en combinant les équations (8) et (9) et sachant que  $e_{ad} < 0$ , on obtient

$$\gamma_{LV}/R = -e_{ad}/\Delta h \quad (10)$$

Sachant que  $\Delta h = 2R - H$ , La relation (10) peut se réécrire sous la forme  $H/D = 1 + e_{ad}/2\gamma_{LV}$  où  $D$  est le diamètre de la goutte et  $H$  la hauteur de la goutte sur le support Cette relation relie le rapport d'aspect de la goutte (rapport hauteur sur diamètre) à l'énergie d'adhésion de la goutte sur le support et permet d'obtenir la forme d'équilibre de la goutte liquide supportée.

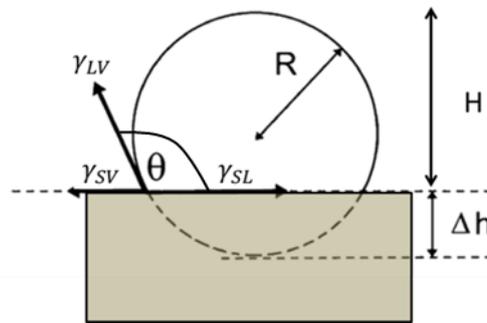


Figure 2.14: mouillage d'une goutte liquide de forme sphérique et de rayon  $R$  déposée sur un support.  $H$  est la hauteur de la goutte sur le support et  $\Delta h$  la distance de troncature de la goutte à partir de l'interface.

Dans le cas d'un mouillage solide, la goutte devient un cristal facetté et l'angle de mouillage n'est plus pertinent. On utilise alors le théorème de Wulff-Kaishew qui est une extension du théorème de Wulff caractérisant la forme d'équilibre d'un cristal non supporté par une relation entre la distance au centre des facettes ( $h_i$ ) et les énergies de ces facettes  $\gamma_i$  sous la forme  $\frac{\gamma_i}{h_i} = \text{constante}$

Par analogie avec le théorème de Young-Dupré, le théorème de Wulff pour un cristal supporté à l'équilibre est donné par la relation

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{-e_{ad}}{\Delta h} \quad (11)$$

Des études expérimentales ont été réalisées pour plusieurs métaux en phase liquide déposés sur différents supports d'oxydes [117][125] et les résultats tirés de la littérature montrent que le système argent/silice est un système non réactif qui se situe parmi les systèmes les moins mouillants avec un angle de mouillage d'environ 140° ce qui correspond à un rapport d'aspect de l'ordre de 0.88. Sangiorgi *et al.* [125] ont évalué l'énergie d'adhésion de l'argent sous atmosphères d'hélium. Un angle de mouillage de 142° a été obtenu, correspondant à une énergie d'adhésion de -170 mJ/m<sup>2</sup> soit -0.01eV/Å<sup>2</sup> ou -0.08 eV/at d'argent pour comparer aux énergies calculées précédemment *i.e.* en considérant une surface de cristobalite-β(001) de 7.46 Å de paramètre de maille et contenant 8 atomes d'argent par maille de surface. Sachant que notre étude porte plutôt sur les nanoparticules à l'état solide, il est intéressant de comparer l'énergie d'adhésion obtenue sur la goutte à celle obtenue en phase solide.

Des expériences ont été effectuées au sein de notre laboratoire par C. et P. Andreazza et A. Lemoine (non publiées) pour des nanoparticules d'argent en phase solide obtenues par dépôt d'atomes en phase vapeur sur deux substrats de silice amorphe présentant des états de surfaces différents, l'une dégazée et l'autre non dégazée. La surface dégazée a été obtenue par recuit à 200°C pour évacuer les molécules d'eau formées à la surface du substrat après exposition à l'air. Les rapports d'aspects obtenus sur les deux surfaces de silice en fin de dépôt sont de 0.8 et 0.75 respectivement pour la surface ayant subi un post recuit et celle n'ayant pas subi de recuit. Après un recuit à 400°C effectué en fin de dépôt afin d'augmenter la mobilité des atomes et permettre au système de se réorganiser, les rapports d'aspect obtenus sur les deux surfaces sont assez proches, de l'ordre de 0.83 (soit une énergie d'adhésion de -0.21J/m<sup>2</sup> (-0.11eV/at), avec une taille moyenne de 2.6±0.4 nm de diamètre. Cette valeur du rapport d'aspect de 0.83 obtenue après mise à l'équilibre des nanoparticules en phase solide est plus fiable et proche de celle obtenue sur la goutte liquide (0.88). L'idée étant d'ajuster un potentiel d'interaction argent-silice sur la base de ces données expérimentales en reproduisant par simulation l'expérience. Etant donné qu'il est plus difficile de reproduire le recuit en phase solide par simulation, nous avons fait le choix d'effectuer les calculs en phase liquide. L'avantage de travailler en phase liquide est qu'on a une convergence plus rapide de la forme d'équilibre ou du rapport d'aspect de la goutte.

Nous présentons un récapitulatif des résultats d'énergie d'adhésion obtenues par calcul DFT pour un plan d'argent déposé sur la cristobalite hydroxylée et non hydroxylée, ainsi que la valeur de l'énergie d'adhésion obtenue expérimentalement pour une goutte d'argent liquide

sur la silice. Nous avons également reporté dans le tableau l'énergie d'adsorption d'un atome d'argent sur une surface de quartz obtenue par l'équipe de Vakula [113]. Toutes ces valeurs serviront à déterminer des potentiels d'interaction Ag/silice dans la section suivante.

Tableau 2.6: récapitulatif des énergies d'adhésion de l'argent sur la cristobalite totalement hydroxylée, partiellement hydroxylée et non hydroxylée par calcul DFT et sur la base d'angle de mouillage obtenue expérimentalement ainsi que l'énergie d'adsorption d'un atome d'argent sur la surface de quartz [113].

1 atome d'Ag/quartz (DFT) Vakula et al.[113].	1 plan d'Ag/cristobalite non hydroxylée (DFT)	1 plan d'Ag/cristobalite partiellement hydroxylée (DFT)	1 plan d'Ag/cristobalite totalement hydroxylée (DFT)	Une goutte d'Ag/silice amorphe (expérimentale)
Energie d'adsorption -0.08 et -0.06 eV/at	Energie d'adhésion	Energie d'adhésion	Energie d'adhésion	Energie d'adhésion
Distances 3.201 et 3.703 Å	-1.33 J/m <sup>2</sup> (-0.69 eV/at)	-0.077 J/m <sup>2</sup> (-0.04 eV/at)	≈ 0	-0.17 J/m <sup>2</sup> (-0.08 eV/at)

Un point important que nous pouvons noter est qu'on a un facteur deux entre l'énergie d'adhésion obtenue à partir des angles de mouillage et celle obtenue à partir des calculs DFT sur la surface de cristobalite partiellement hydroxylée. Ceci peut être dû au fait que nous n'avons pas pris en compte les forces de dispersions dans la détermination de l'énergie d'adhésion par calculs DFT.

### 2.3.2 Potentiel Ag/ SiO<sub>2</sub>

Les résultats expérimentaux et les calculs de mécanique quantique qui précèdent montrent que l'interaction Ag-silice est une interaction relativement faible et essentiellement dominée par des forces dispersives de type Van der Waals [36][39][126]. C'est ce qui a motivé notre choix dans l'utilisation d'un potentiel simple de type Lennard-Jones pour décrire cette interaction argent-silice.

Ce potentiel donné par la relation (12), requiert la connaissance de deux paramètres, un paramètre de distance  $\sigma$  et une échelle d'énergie  $\varepsilon$  :

$$U_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{-12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{-6} \right] \quad (12)$$

La détermination de ces paramètres a été effectuée en utilisant l'ensemble des résultats à notre disposition présentés dans le tableau 2.6. Nous avons obtenu un premier jeu de paramètres à partir des résultats de Vakula *et al.* [113], deux énergies et deux distances obtenues pour un atome d'argent sur deux sites attractifs de la surface de quartz (cf tableau 2.6). On a quatre paramètres  $\sigma_{Ag-O}$ ,  $\sigma_{Ag-Si}$ ,  $\epsilon_{Ag-O}$ ,  $\epsilon_{Ag-Si}$  et quatre données, on peut donc déterminer un jeu de paramètres permettant de reproduire ces données. Pour déterminer les paramètres du potentiel, nous avons d'abord reproduit la géométrie de la surface de quartz, puis nous avons effectué des minimisations d'énergies à 0K pour un atome d'argent isolé placé au-dessus des deux sites attractifs déterminés par l'équipe de Vakula. L'atome d'argent a été placé à une distance au-dessus de chacun de ces sites, où il commence à peine à ressentir l'interaction avec la surface. Nous avons ensuite relaxé uniquement la distance de l'atome d'argent à la surface. Dans un premier temps nous avons joué uniquement sur les paramètres  $\sigma_{Ag-O}$  et  $\sigma_{Ag-Si}$  pour reproduire les distances d'équilibres de l'atome d'argent au-dessus des deux sites. Une fois les valeurs des  $\sigma$  obtenues elles ont été fixées et nous avons uniquement modifié les valeurs des paramètres  $\epsilon_{Ag-O}$  et  $\epsilon_{Ag-Si}$  pour reproduire les énergies d'adsorption sur chacun des deux sites (voir tableau 2.7).

Tableau 2.7: Paramètres du potentiel Lennard-Jones pour l'interaction Ag-SiO<sub>2</sub> déterminés sur la base des calculs DFT de Vakula *et al.* [113]

	Ag-O	Ag-Si
$\sigma(\text{\AA})$	2.78	3.29
$\epsilon(\text{eV})$	0.012	0.002

Nous allons maintenant déterminer les paramètres correspondants à nos calculs DFT et aux données expérimentales sur les angles de mouillage. Nous avons fait le choix de conserver les paramètres de distance  $\sigma_{Ag-O}$  et  $\sigma_{Ag-Si}$  obtenus sur la surface de quartz et multiplier les paramètres énergétiques des paires Ag-Si et Ag-O par un seul paramètre  $\epsilon_f$  ( $\epsilon_f=1$  pour la surface de quartz) :  $\epsilon_{Ag-X} = \epsilon_f \cdot \epsilon_{Ag-X}^{quartz}$  avec X=Si, O. Il n'y a ainsi qu'un seul paramètre à ajuster sur chacune des énergies d'adhésion argent-silice (intensité du potentiel) récapitulées dans le tableau 2.6.

- Cas de la cristobalite totalement hydroxylée

Dans le cas de la surface totalement hydroxylée, l'énergie d'adhésion est quasi nulle ce qui entraîne  $\varepsilon_f = 0$

- Cas de la cristobalite partiellement hydroxylée

Nous avons reproduit la même géométrie que celle du calcul DFT pour un plan d'argent déposé sur la surface de cristobalite partiellement hydroxylée (voir figure 2.13) et nous avons déterminé  $\varepsilon_f$  de manière à reproduire l'énergie d'adhésion obtenue par calcul DFT. Nous obtenons  $\varepsilon_f = 1.25$ .

- Cas de la cristobalite non hydroxylée

Dans le cas de la surface non hydroxylée, nous n'avons pas cherché à reproduire la géométrie du calcul DFT car la surface d'argent est très corruguée (voir figure 2.10). Nous avons déterminé la valeur de  $\varepsilon_f$  en faisant simplement le rapport entre les énergies d'adhésion obtenues sur la surface non hydroxylée et sur la surface partiellement hydroxylée. Soit une valeur de  $\varepsilon_f \approx 22$ .

- Cas de l'angle de mouillage

Nous avons effectué des simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique pour une nanoparticule en phase liquide de diamètre 3 nm déposée sur le support de silice amorphe présentant une surface plane (voir figure 2.15). Cette taille est suffisamment grande par rapport à la portée de l'interaction ainsi que pour avoir une bonne précision sur la valeur moyenne du rapport d'aspect. Pour plusieurs valeurs du paramètre énergétique  $\varepsilon_f$ , nous avons déterminé le rapport d'aspect correspondant. On a observé une faible dépendance avec la température du rapport d'aspect comme le montre la figure 2.15. La valeur du rapport d'aspect de 0.88 qui correspond à une énergie d'adhésion de  $-0.08\text{eV/at}$  pour une goutte d'argent déposée sur la silice (cf. tableau 2.6) est obtenue pour  $\varepsilon_f = 2.5$ . Cette approche permet de déterminer de façon simpliste le paramètre énergétique du potentiel argent-silice sans toutefois connaître les valeurs des tensions de surface de la goutte et du support de silice qui sont dépendant du potentiel interatomique utilisé pour décrire les interactions atome-atome dans la goutte d'argent et dans la silice.

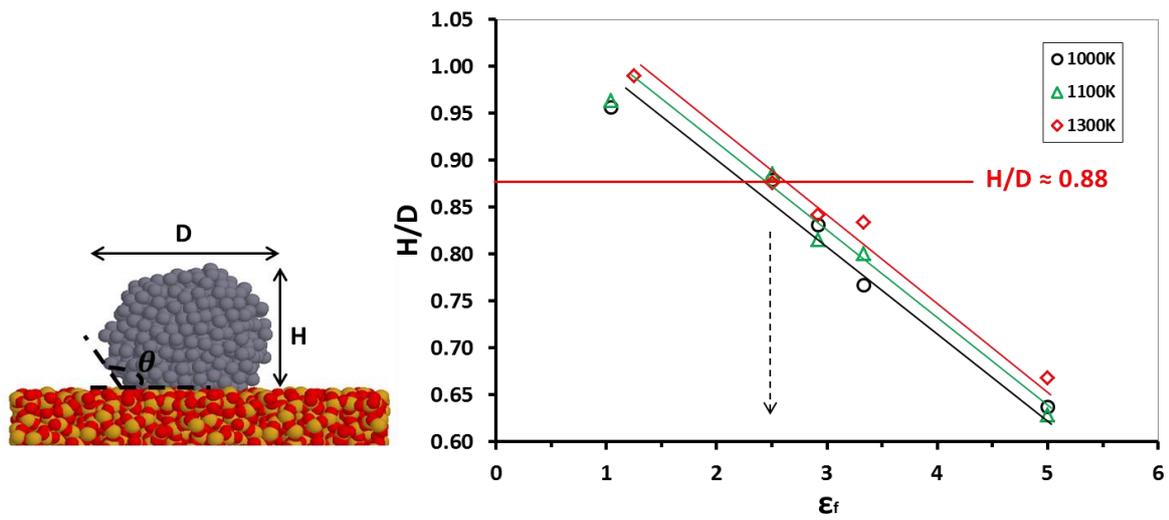


Figure 2.15: rapport d'aspect d'une goutte d'argent liquide en fonction du paramètre énergétique  $\epsilon_f$  du potentiel Lennard-Jones.

Un récapitulatif de tous les potentiels argent-silice déterminés au cours de cette étude est présenté sur la figure 2.16 avec les énergies d'adhésion correspondantes.

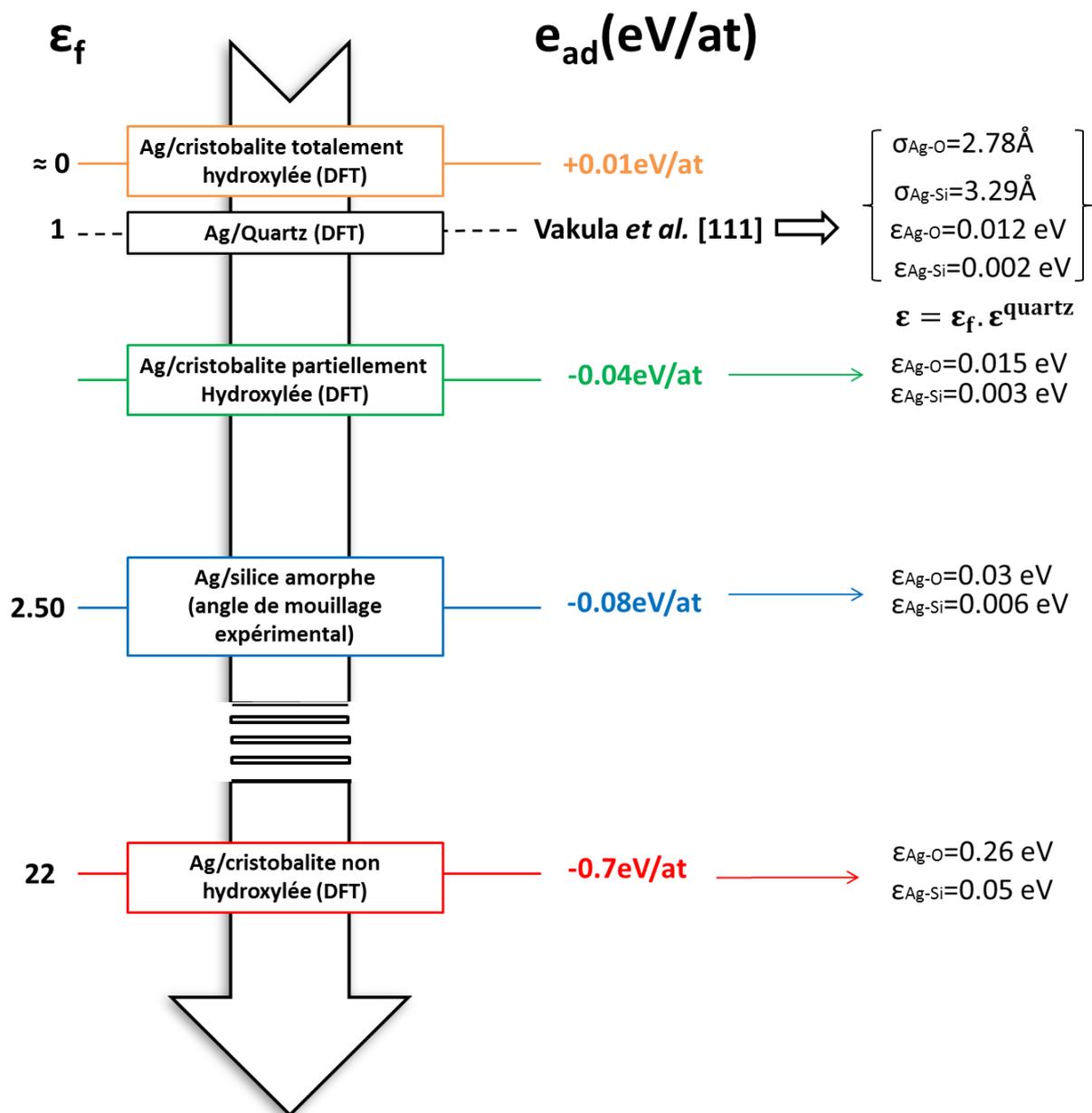


Figure 2.16: diagramme réunissant les interactions argent/silice obtenues par calculs DFT et sur la base des données expérimentales. Les résultats de Vakula et al. [113] sont choisis comme référence ; pour les autres situations, les paramètres énergétiques sont multipliés par  $\epsilon_f$ .

## 2.4 Conclusion :

Il apparaît au travers de ces résultats DFT que l'interaction argent-silice est relativement faible si on se place dans la situation où la surface est totalement ou partiellement hydroxylée. Ceci est dû au fait que les atomes d'oxygène sont déjà engagés dans des liaisons et ne peuvent plus former des liaisons covalentes avec les atomes d'argent déposés. L'ordre de grandeur de cette interaction confirme clairement que la partie importante de l'interaction proviendrait des forces de dispersions que nous n'avons pas prises en compte dans les calculs DFT. Il serait important de les prendre en compte dans les calculs DFT afin de pouvoir comparer quantitativement les résultats aux données expérimentales d'angles de mouillages.

Dans le cas de la surface non hydroxylée nous avons observé une énergie d'adhésion élevée à l'interface argent-silice. L'interaction forte entre l'atome ou le plan (100) de l'argent et la surface de cristobalite (100) est attribué au fort caractère iono-covalente de la liaison Ag-O, expérimentalement on observe la formation de liaisons fortes entre un atome d'argent et un oxygène non saturée (site de nucléation des nanoparticules) de la surface de silice traduisant ainsi le caractère covalent polarisé de la liaison Ag-O [36].

Les calculs DFT effectués et les données expérimentales obtenues au sein de notre équipe et dans la littérature ont permis d'avoir une échelle d'énergie de l'interaction argent-silice en fonction de l'état de surface du support et de la coordinance des atomes d'argent situés à l'interface. Les paramètres du potentiel argent-silice (potentiel Lennard-Jones) ont été ajustés pour reproduire un ordre de grandeur de l'interaction argent-silice obtenu par calcul DFT et sous la base des données expérimentales.



## **Chapitre 3 : Stabilité structurale de nanoparticules d'argent libres et supportées à température nulle.**

Lorsque les expérimentateurs souhaitent étudier les propriétés physiques de nanoparticules métalliques, ils choisissent de les déposer sur des supports réputés stables et ayant des interactions a priori les plus faibles possible afin de ne pas perturber les mesures. Des supports comme les wafers de silicium (présentant une surface de silice amorphe) ou les grilles de microscopie en carbone sont fréquemment utilisés. Les interactions mises en jeu sont a priori de type van der Waals, donc d'intensité très faible par rapport aux énergies de cohésion du métal. Toutefois, même dans ces conditions, les observations indiquent qu'il y a parfois des effets visibles, en particulier sur la morphologie des nanoparticules. Cet effet est l'analogue de la notion d'angle de mouillage mais à l'échelle du nanomètre. Par ailleurs, les différences d'énergie libre entre deux structures de nanoparticules libres sont parfois si ténues que l'on peut s'attendre à des effets non négligeables du substrat, pour peu que ce dernier influence préférentiellement une structure (par exemple celle qui exposerait plus d'atomes de surface susceptible d'établir des interactions avec le substrat).

Ce chapitre est consacré à montrer que le support joue en effet un rôle non négligeable. Nous exploiterons le programme, les potentiels et les surfaces de silice présentés précédemment. Nous partirons de la situation où l'agrégat est libre, ce qui permet à la fois de valider le code et d'avoir un état de référence, puis nous aborderons les trois modèles de substrat du plus rudimentaire au plus réaliste. Dans un premier temps nous ferons l'hypothèse que la température est nulle, c'est-à-dire suffisamment faible pour avoir peu d'effets (ces derniers seront abordés au chapitre suivant). Nous supposerons aussi que le support est parfaitement rigide, c'est-à-dire que nous négligeons l'influence de la nanoparticule sur l'état de surface du support.



### 3.1 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent libres

Avant d'étudier l'influence du support de silice amorphe sur la structure des nanoparticules d'argent, il paraît tout à fait naturel de reproduire et rappeler les résultats sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent non supportées en fonction de leur taille à température nulle. Ceci permettra de valider le programme. A température nulle, la structure d'équilibre est celle qui minimise l'énergie potentielle du système. Pour des nanoparticules d'argent libres, de structure icosaèdre (Ih), décaèdre (Dh) et octaèdre tronqué (TOh), nous avons déterminé pour quelques tailles d'agrégats l'énergie à température nulle par minimisations d'énergies en simulation Monte Carlo où la température a été progressivement ramenée à zéro. L'algorithme de Métropolis est utilisé pour accepter ou rejeter une configuration obtenue après déplacements atomiques. Les résultats obtenus ont été comparés avec le code de dynamique moléculaire trempée utilisé en collaboration avec C.Mottet. Cette comparaison a ainsi permis de valider notre code qui sera utilisé par la suite à température non nulle et en présence du support de silice amorphe. Par la suite tous les autres calculs à  $T=0K$  sur les nanoparticules libres ont été effectués en dynamique moléculaire trempée car l'avantage de cette méthode est qu'elle converge plus rapidement par rapport à la méthode de minimisation Monte Carlo. La figure 3.1 présente l'évolution de l'énergie totale par atome des nanoparticules d'argent en fonction du nombre d'atomes. Pour les trois structures, l'énergie par atome converge aux grandes tailles vers l'énergie de cohésion du cristal massif  $e_{Ag}^{coh} = -2.95eV/at$ . Cette grandeur sera utilisée dans la suite de ce travail comme échelle d'énergie.

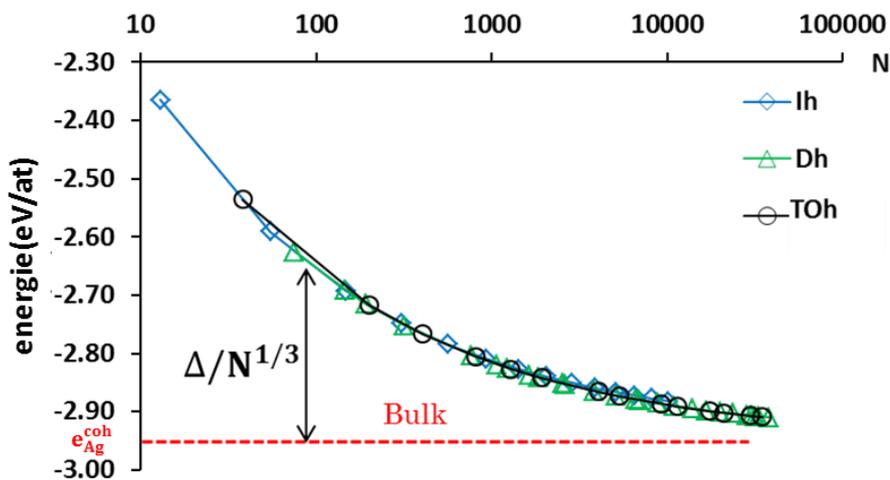


Figure 3.1: Energie par atome des nanoparticules d'argent en fonction de la taille et pour différentes structures (Ih = icosaèdre, Dh = décaèdre et TOh = octaèdre tronqué)

Les courbes sont quasiment superposées, ce qui ne permet pas de mettre en évidence les plages de stabilité des différentes structures en fonction de la taille. L'énergie totale d'une nanoparticule peut être décomposée en des termes de volume, de surface, d'arrête et de sommet où les contributions de volume et de surface sont les plus importantes et en compétition d'une structure à une autre. Pour discriminer la plage de stabilité d'une structure par rapport à une autre, l'excès d'énergie de surface est souvent introduit [7][18]. Cette grandeur est définie comme l'excès d'énergie d'une nanoparticule (comportant un nombre d'atomes  $N$ ) par rapport à celle du massif ramenée au nombre d'atomes en surface,

$$\Delta = \frac{E_{tot} - N * e^{coh}}{N^{2/3}}$$

où  $e^{coh}$  est l'énergie de cohésion par atome du cristal massif. Nous utiliserons fréquemment cette grandeur pour l'étude de la stabilité structurale de nanoparticules supportées à température nulle. La figure 3.2 présente l'évolution du paramètre  $\Delta$  en fonction du nombre d'atome pour les structures icosaèdre (Ih), décaèdre (Dh) et octaèdre tronqué (TOh).

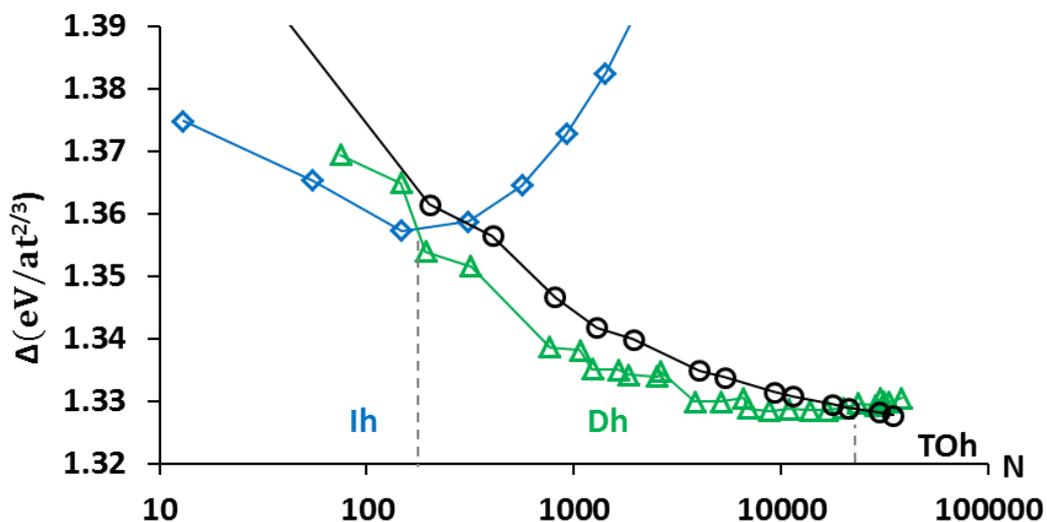


Figure 3.2: Excès d'énergie en fonction de la taille des nanoparticules d'argent et pour différentes structures (Ih = icosaèdre, en bleu, Dh = décaèdre, en vert et TOh = octaèdre tronqué, en noir)

La structure la plus stable correspond à la valeur minimale de  $\Delta$ . On observe une stabilité de la structure icosaèdre aux petites tailles, suivie de la structure décaèdre pour les tailles intermédiaires (entre 200 et 20000 atomes) et l'octaèdre tronqué aux grandes tailles ( $N > 20000$ ). Nous avons retrouvé les résultats obtenus par Mottet *et al.* [7] qui ont utilisé le même potentiel d'interaction. Cette séquence Ih/Dh/TOh en fonction de la taille a

également été observée par d'autres groupes de chercheurs qui ont utilisé des potentiels interatomiques différents [56]. Toutefois, la position exacte des transitions peut varier d'un potentiel à un autre. Par exemple, Doye et Calvo ont obtenu une transition Dh/TOh autour de 36600 atomes en utilisant le potentiel de Sutton-Chen [56].

Cette étude sur les nanoparticules d'argent libres nous a permis à la fois de valider notre code et surtout d'avoir un état de référence pour ensuite mettre en évidence l'influence du support.

## 3.2 Description et caractérisation des supports

Après avoir rappelé l'évolution structurale des nanoparticules d'argent libres en fonction de la taille à température nulle, la question du support se pose et en particulier celui du support de silice amorphe. Quelle est l'influence du support de silice sur la stabilité structurale de nanoparticules d'argent?

Pour répondre à cette question, nous avons considéré trois degrés d'approximation du support de silice moyennant un certain nombre d'hypothèses. Tout d'abord un support parfaitement lisse, puis deux supports atomiques de rugosités différentes.

### Support lisse

Le substrat de silice est d'abord considéré comme un support parfaitement lisse assimilé à un potentiel carré. L'interaction argent-silice est décrite comme un potentiel moyen faisant intervenir uniquement le premier plan atomique à l'interface entre la nanoparticule et la silice, et où tous les atomes d'argent de la première couche possèdent la même énergie d'interaction avec le support. Cette approche simple consiste à négliger toute description atomique de l'interaction Ag-silice et toute déformation à l'interface nanoparticule-support. Ce support est entièrement caractérisé par la profondeur du puits carré, noté  $e_{ad}$  car elle correspond à l'énergie d'adhésion par atome de la nanoparticule (voir figure 3.3a)

### Supports atomiques plan et rugueux

Nous avons ensuite considéré deux supports de silice atomique amorphe présentant des niveaux de rugosités différents. L'un avec une surface parfaitement plane à l'échelle du nanomètre et l'autre avec une rugosité de surface assez marquée (voir figure 3.3). L'élaboration et la caractérisation de ces surfaces vont être décrites à la suite. Dans le cadre de cette thèse et pour des raisons purement de temps de calculs, nous avons considéré le support de silice rigide *i.e.* nous avons négligé les relaxations des atomes du support. Cette hypothèse de travail se justifie par le fait que la nanoparticule et le support sont des solides peu déformables et que l'interaction argent-silice est faible. Dans le cadre de cette

description atomique de l'interaction argent-support, nous utiliserons les potentiels empiriques développés au chapitre 2.

Avant d'effectuer des calculs de minimisation d'énergies sur la silice, il est nécessaire de connaître l'état de surface du support c'est-à-dire d'avoir une idée de la distribution des différents sites d'intérêts où les nanoparticules peuvent être déposées (sites attractifs de la silice).

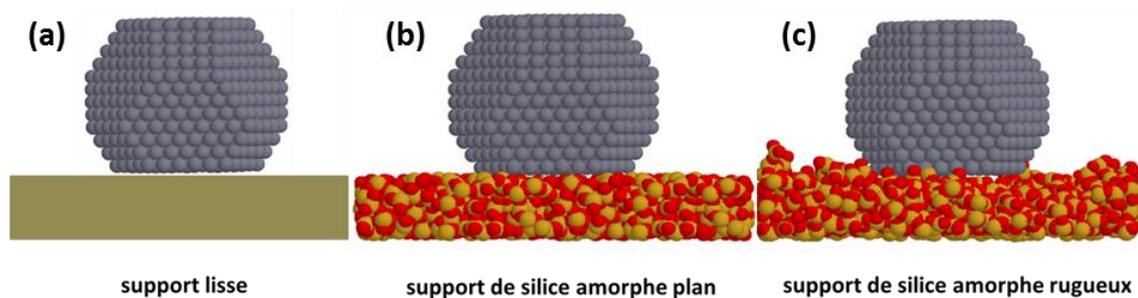


Figure 3.3: (a) : approximation du support lisse, (b et c) : description atomique du support de silice amorphe. (b) : surface plane (c) : surface rugueuse.

Pour la caractérisation d'un point de vue énergétique des deux surfaces de silice amorphe, nous avons utilisé le potentiel obtenu à partir des angles de mouillages expérimentaux, qui a été jugé plus réaliste car ajusté sur des grandeurs expérimentales (il prend de ce fait en compte les forces de dispersions). Notons que le choix exact de l'intensité de l'interaction n'est en fait pas crucial pour la détermination des sites les plus attractifs du support de silice.

La description atomique du support et le choix d'un potentiel interatomique mou (Lennard-Jones) modifie profondément l'allure du potentiel d'interaction atome-support par rapport à l'approximation la plus forte du support lisse (puits carré). Sa première caractéristique est qu'il va être inhomogène et dépendre de la position  $(x,y)$  sur la surface. Nous avons représenté l'énergie potentielle d'interaction d'un atome d'argent en fonction de sa hauteur  $z$  au-dessus des deux supports de silice pour quelques positions  $(x,y)$  sur la surface (figure 3.4). Pour la surface plane, on a un potentiel dépendant relativement peu de la position  $(x,y)$ , avec une partie répulsive à courte portée et attractive à longue portée. La forme est le reflet du potentiel Lennard-Jones choisi pour décrire les interactions atomiques. La faible dépendance avec  $(x,y)$  montre que la surface plane est relativement homogène en termes de sites attractifs ou répulsifs. Par contre, au-dessus du support de silice amorphe rugueuse, on observe de fortes variations du potentiel  $v(z)$  d'un point de la surface à un autre, et une forme parfois complexe avec plusieurs minima locaux. Nous avons une forte variabilité non seulement de la profondeur du minimum absolu, mais aussi de sa position  $z$ . Ceci montre

l'irrégularité de la surface de silice rugueuse avec la présence de sites attractifs et répulsifs très différents, localisés en surface où légèrement sous la surface.

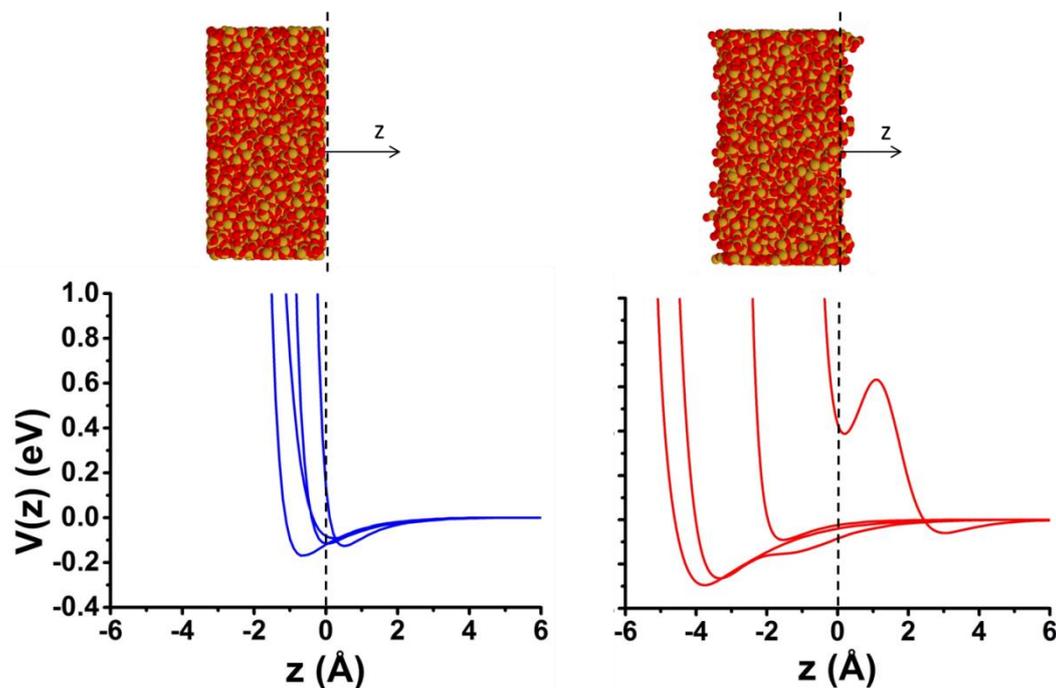


Figure 3.4: Potentiel  $v(z)$  pour différentes positions  $(x,y)$  à la surface de la silice amorphe. À gauche: silice plane ; à droite: silice rugueuse.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux minima de  $v(z)$ , correspondant à des énergies d'adsorption d'atomes d'argent à  $x$  et  $y$  imposés. Ces énergies d'adsorption ont été déterminées de la manière suivante. Après avoir fait un maillage de la surface en 10000 cellules carrées de dimension  $0.34 \text{ \AA}$ , un atome d'argent a été placé à une distance égale au rayon de coupure de l'interaction argent-silice (noté  $r_{\text{cut}}$ ) où l'atome d'argent commence à peine à ressentir l'interaction avec le support. Nous avons ensuite calculé l'énergie d'interaction Ag-silice pour chacune des positions de l'atome d'argent obtenue en diminuant sa distance à la surface par pas de  $0.01 \text{ nm}$ . Pour chaque cellule de la grille, nous avons répété le processus et déterminé la distribution des énergies d'adsorption sur les deux surfaces de silice amorphe. Le résultat est donné sur la figure 3.5, avec une discrétisation en énergie de  $0.01 \text{ eV}$ .

Nous avons obtenu une distribution assez large des énergies d'adsorption sur les deux surfaces. Pour la surface lisse, elle est centrée autour de  $-0.08 \text{ eV}$ , correspondant à des sites moyennement attractifs. Pour la surface rugueuse, la distribution est plus large, notamment

du côté des basses énergies. Ce qui signifie qu'on a plus de sites attractifs sur la surface rugueuse par rapport à la surface plane. On note aussi l'apparition d'un creux à -0.06 eV, donnant naissance à deux «pics» de part et d'autre.

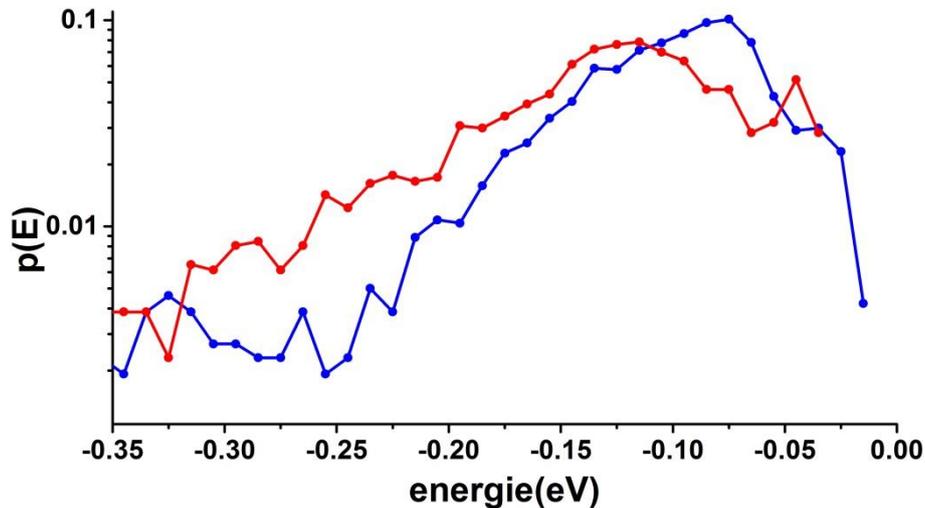


Figure 3.5: Distributions d'énergie d'adsorption d'un atome d'argent sur les deux surfaces de silice amorphe. En bleu : surface plane ; en rouge : surface rugueuse.

Pour être plus précis dans l'interprétation, nous avons cherché à corréler pour tous les  $(x,y)$ , l'énergie d'adsorption d'un atome  $v_{\min}$  à la distance à la surface  $z_0$  correspondant à ce minimum. Ceci a été effectué sur les deux surfaces de silice amorphe (voir figure 3.6). Pour la surface de silice plane, on observe que la plupart des sites d'adsorption sont situés en surface (représentés par le nuage de points dense de couleur bleue). On note également la présence de quelques sites attractifs accessibles aux atomes dans le cœur de la silice amorphe ce qui est connu expérimentalement [36]. On observe par ailleurs une corrélation entre l'énergie d'adsorption et la distance à la surface, correspondant à une augmentation de l'interaction en s'approchant de la surface. Sur la surface plane, on a une forte corrélation entre  $v_{\min}$  et  $z_0$ . Cette corrélation est due au fait que le minimum de l'énergie d'adsorption est très peu dépendant de la position de l'atome sur la surface *i.e.* des coordonnées  $x$  et  $y$ . D'autre part sur le support de silice rugueux, on observe une corrélation moins importante entre  $v_{\min}$  et  $z_0$  et plus étendue en  $z_0$  dû à la rugosité de la silice. La silice rugueuse présente un nombre important de sites peu attractifs à la surface situés plus haut que ceux de la silice plane. Ceci s'explique par l'irrégularité de la surface de la silice rugueuse qui présente des bosses et des creux. Cette surface présente également une plus forte dispersion en énergies avec des sites plus attractifs près de la surface (autour de 1 Å) dû à la présence de creux et un nombre de sites attractifs plus important en profondeur (-2 Å) par rapport à la silice amorphe plane.

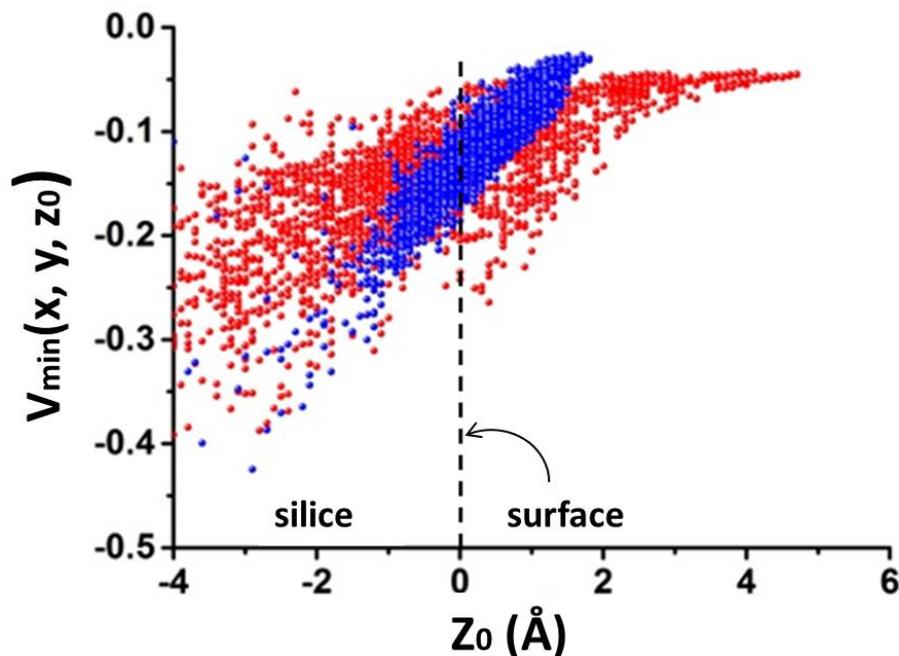


Figure 3.6: Corrélation entre le minimum de l'énergie d'adsorption d'un atome  $v_{\min}(x,y,z_0)$  (en eV) et la hauteur  $z_0(x,y)$  (en Å) correspondant à ce minimum d'énergie pour tout point  $(x,y)$  de la surface . En bleu : surface plane; en rouge : surface rugueuse.

Nous nous sommes ensuite attachés à cartographier la distribution des énergies d'adsorption en fonction de la position  $(x,y)$  sur les deux surfaces (figure 3.7). Les zones les plus attractives (énergie inférieure à -0.25 eV) sont représentées par les taches bleu foncé, en allant vers l'orange pour les zones de faible interaction, comme présenté sur la légende. On voit apparaître une structure sous forme de disques irréguliers peu attractifs séparés par des vallées très attractives. Ces disques sont associés à la rugosité atomique ou à des groupements atomiques. Les zones attractives correspondent à des régions interatomiques où l'atome d'argent peut établir plusieurs « liaisons » avec des atomes d'oxygène de la silice. On constate que la surface plane possède une densité importante de zones moyennement attractives (en vert ou jaune) par rapport aux zones les plus attractives. La surface rugueuse présente quant à elle des sites attractifs ou répulsifs plus larges et donc de densité moins importante.

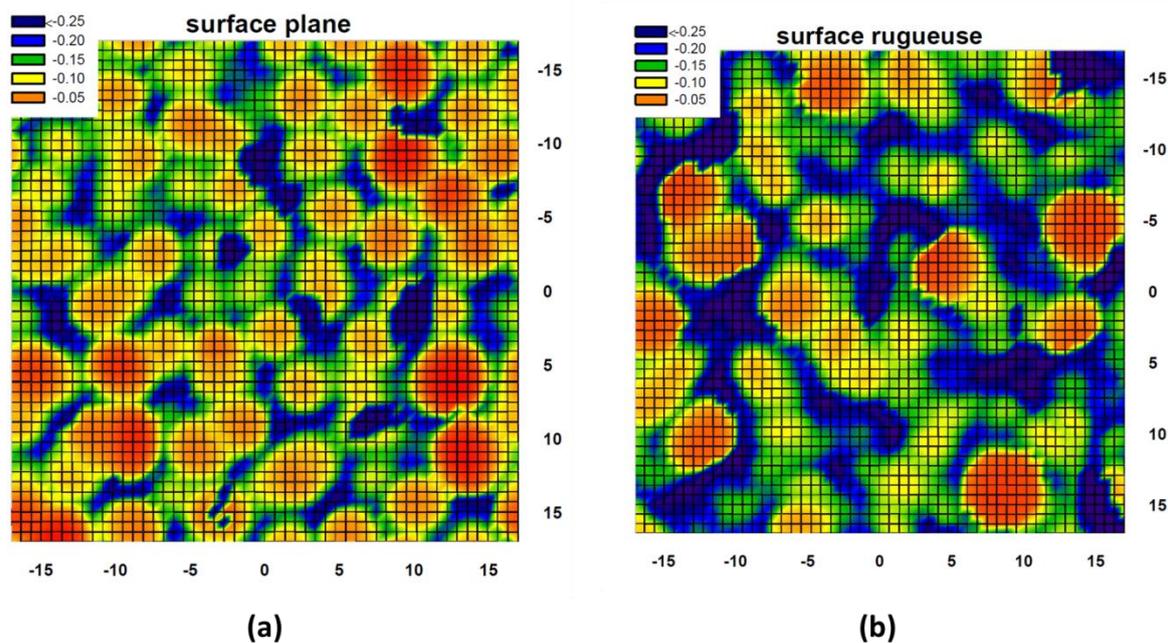


Figure 3.7: Cartographie des sites d'adsorption d'un atome d'argent sur les surfaces de silice amorphes plane (gauche) et rugueuse (droite). Les coordonnées sont en Angstrœm et les énergies en eV.

Ces distributions de sites d'adsorption sont pertinentes pour des atomes d'argent isolés, correspondant aux premiers instants lors d'une expérience de dépôt. Toutefois, après regroupement des atomes sous forme de nanoparticules, leur pertinence diminue. En effet, l'interaction argent-argent domine. Par conséquent, les nanoparticules sont facettées, et il apparaît plus pertinent d'étudier l'intensité de l'interaction argent-silice pour des plans d'argent, éventuellement de taille finie. Dans une telle géométrie, les sites fortement attractifs situés aux « creux » de la surface de silice rugueuse ne seront pas accessibles aux atomes d'argent et ne seront donc pas pertinents pour notre étude. En revanche les sites moyennement ou peu attractifs des deux surfaces de silice amorphe sont intéressants car accessibles aux nanoparticules d'argent (ils sont situés sur la partie externe de la surface). Pour un plan d'argent, l'énergie d'adhésion moyenne est  $-0.08$  eV par atome de surface sur la surface plane.

Afin de déterminer l'énergie d'adhésion de l'argent sur la surface de silice amorphe rugueuse, des minimisations d'énergies à 0K ont été effectuées pour une lamelle (111) d'argent déposé sur la surface. La lamelle (111) utilisée présente une épaisseur de six couches atomiques et une surface de  $4.48\text{nm} \times 4.21\text{nm}$ , soit 285 atomes de surface (figure 3.8). Nous avons obtenu une énergie d'adhésion de l'ordre de  $-0.05$  eV/at. Le plan d'argent n'épouse pas la surface rugueuse, ce qui explique une énergie d'adhésion moyenne plus faible que pour une surface de silice plane.

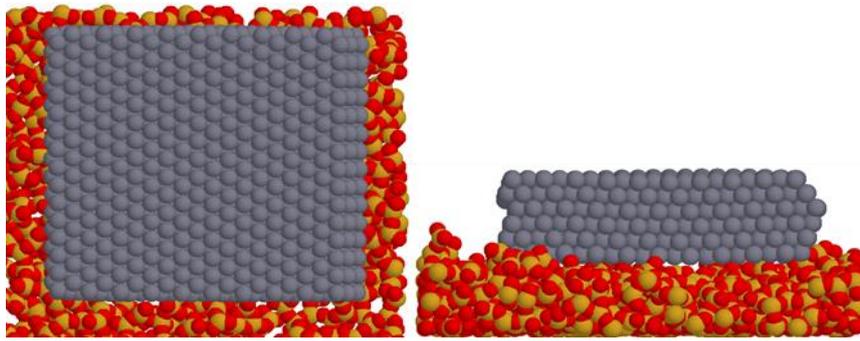


Figure 3.8: lamelle (111) d'argent de six couches atomiques d'épaisseur adsorbée sur la surface de silice amorphe rugueuse. (à gauche : vue de dessus, à droite vue de profil).

Cette étude a permis d'avoir une idée de l'état de surface des deux supports de silice amorphe que nous avons utilisés dans ce travail. Le support plan présente une relative homogénéité à une échelle supérieure au nanomètre, tandis que la surface rugueuse présente un état de surface plus irrégulier à l'échelle du nanomètre, avec des sites attractifs plus profonds et de taille plus large. Dans la suite, nous placerons les nanoparticules d'argent au-dessus d'une zone attractive (par exemple zone en bleu près de l'origine, voir figure 3.7) : c'est a priori là que se placeraient les clusters si les temps de simulations étaient suffisamment longs pour leur permettre une exploration suffisante de la surface.

Après avoir caractérisé les trois supports, nous allons étudier l'effet de ces supports sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent.

### 3.3 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support lisse

Dans l'approximation du support lisse, chaque atome de surface possède une énergie d'adhésion moyenne  $e_{ad}$ . Le potentiel argent-support (potentiel carré) est représenté en fonction de la distance  $z$  de l'atome par rapport au support (figure 3.9). Les atomes situés à l'interface sont représentés en rouge et les atomes situés sur les couches supérieures sont représentés en gris.

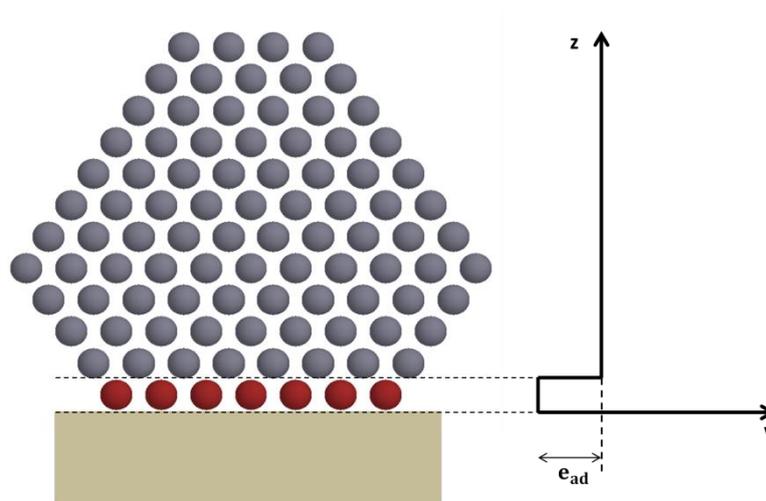


Figure 3.9: Représentation du système nanoparticule-silice dans l'approximation du support parfaitement lisse (à gauche ; en rouge, les atomes situés à l'interface) et potentiel carré associé (à droite).

Afin d'étudier l'influence du support lisse sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent, nous avons considéré les différentes structures et les orientations possibles de l'agrégat sur le support ainsi que les éventuelles troncatures. Nous avons présenté à titre d'exemple sur la figure 3.10 le cas du décaèdre qui présente un grand nombre d'orientations possibles. Les troncatures ont été réalisées pour chacune des orientations possibles en arrachant un atome (sommet), une arête, un ou plusieurs plans atomiques dépendant de l'orientation, dans la direction perpendiculaire à la surface du support en partant de l'interface.

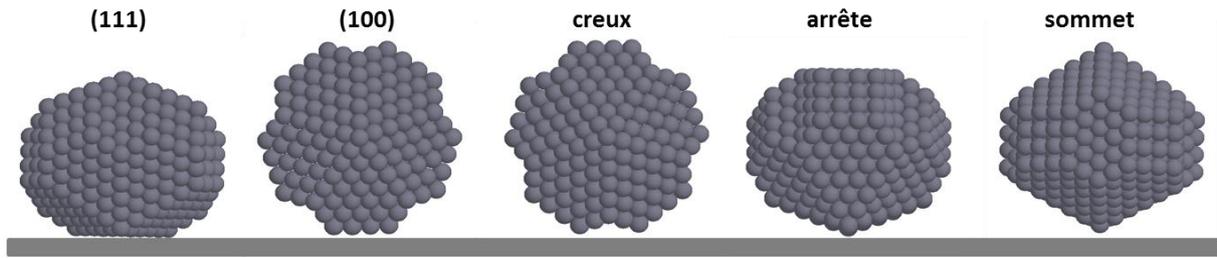


Figure 3.10: Orientations possibles d'un décaèdre de Marks déposé sur un support.

Comme dans le cas de l'étude de la stabilité structurale des nanoparticules d'argent libre à 0K, la grandeur physique à déterminer est le minimum de l'énergie totale du système. L'approche du potentiel carré que nous avons utilisée permet de s'affranchir des calculs de minimisations d'énergie de l'ensemble nanoparticule-support. En effet, l'énergie totale du système  $E_{\text{tot}}$  est donnée par la relation

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{met}} + E_{\text{met-supp}} + E_{\text{supp}}$$

où  $E_{\text{met}}$  représente l'énergie de la nanoparticule métallique,  $E_{\text{supp}}$  l'énergie du support (constante inconnue dans cette approximation, mais qu'on peut prendre nulle) et  $E_{\text{met-supp}}$  l'énergie d'interaction métal-support. Cette dernière est obtenue comme le produit du nombre d'atomes du métal à l'interface avec le support  $N_s$  (représentés en rouge sur la figure 3.9) par l'énergie d'adhésion par atome  $e_{\text{ad}}$ .  $N_s$  ne dépend que de la structure de la nanoparticule et de son orientation, mais ne dépend pas des relaxations fines des positions atomiques (qui sont négligeables devant la largeur du puits de potentiel). Par conséquent, la minimisation de  $E_{\text{tot}}$  pour une structure donnée peut se faire en minimisant l'énergie de la nanoparticule libre :  $E_{\text{met}}$  peut donc être pris égal à l'énergie de la nanoparticule libre calculée précédemment en dynamique moléculaire trempée.

Comme précédemment, nous avons calculé l'excès d'énergie  $\Delta$  en fonction de la taille et du paramètre énergétique  $e_{\text{ad}}$  pour les trois structures lh, Dh, TOh. En l'absence d'interaction avec le support *i.e.* pour  $e_{\text{ad}} = 0$ , on retrouve évidemment les résultats pour les nanoparticules libres. Par exemple, les troncatures envisagées en arrachant un ou plusieurs plans atomiques ne sont jamais favorables, comme illustré sur la figure 3.11 où on a représenté l'évolution de  $\Delta$  en fonction de la taille pour des troncatures successives de l'octaèdre tronqué de 201 atomes en orientation (111).

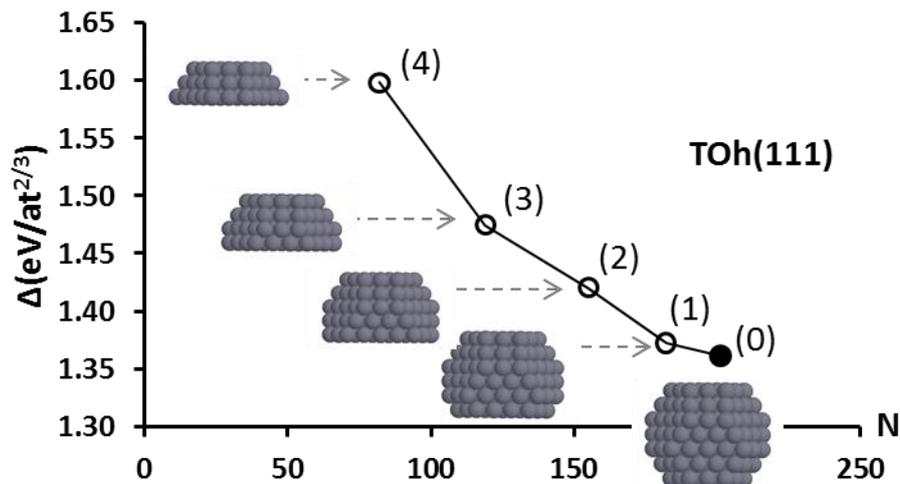


Figure 3.11 Variation de l'excès d'énergie de l'octaèdre tronqué libre de 201 atomes d'argent en fonction de la taille de la nanoparticule et pour des troncutures successives. (0) : octaèdre tronqué magique de taille 201 en orientation (111); (1) : première troncuture, (2) : deuxième troncuture, (3) : troisième troncuture, (4) : quatrième troncuture.

Les résultats pour différentes structures et  $e_{ad} = 0$  sont réunis sur la figure 3.12 (a). On retrouve bien les résultats obtenus pour des nanoparticules libres c'est-à-dire une transition lh/Dh autour de 200 atomes et Dh/TOh autour de 20000 atomes.

Pour une énergie d'adhésion  $e_{ad} = -0.04$  eV/at correspondant à celle obtenue par calcul DFT sur la surface de silice hydroxylée soit 1.3% de  $e_{Ag}^{coh}$ , on a représenté l'excès d'énergie pour le TOh de 1289 atomes et ses troncutures (voir figure 3.13). On voit que la première troncuture est plus favorable. La figure 3.14 montre l'évolution en fonction de  $e_{ad}$ , ce qui permet de voir que les troncutures deviennent favorables lorsque  $e_{ad}$  augmente car leur surface en contact avec le support est plus importante. On retrouve bien pour une énergie d'adhésion de -0.04 eV/at, que la première troncuture est la plus favorable (trait vert sur la figure 3.14). La figure 3.12(b) montre que des troncutures favorables apparaissent pour le décaèdre en orientation (001) et pour les deux orientations (111) et (001) de l'octaèdre tronqué. Nous notons que, pour des raisons de clarté, nous n'avons représenté que les orientations les plus pertinentes en termes de stabilité. La transition lh/Dh est essentiellement la même que celle obtenue pour les nanoparticules libres *i.e.* pour une taille d'environ 200 atomes. Par contre, on peut constater que la transition Dh/TOh est drastiquement déplacée vers les petites tailles. Elle a lieu autour de 1000 atomes contre 20000 atomes dans le cas des nanoparticules libres. Ceci montre clairement que le support peut avoir une influence importante sur la stabilité structurale des nanoparticules même pour des interactions très faibles comme ici.

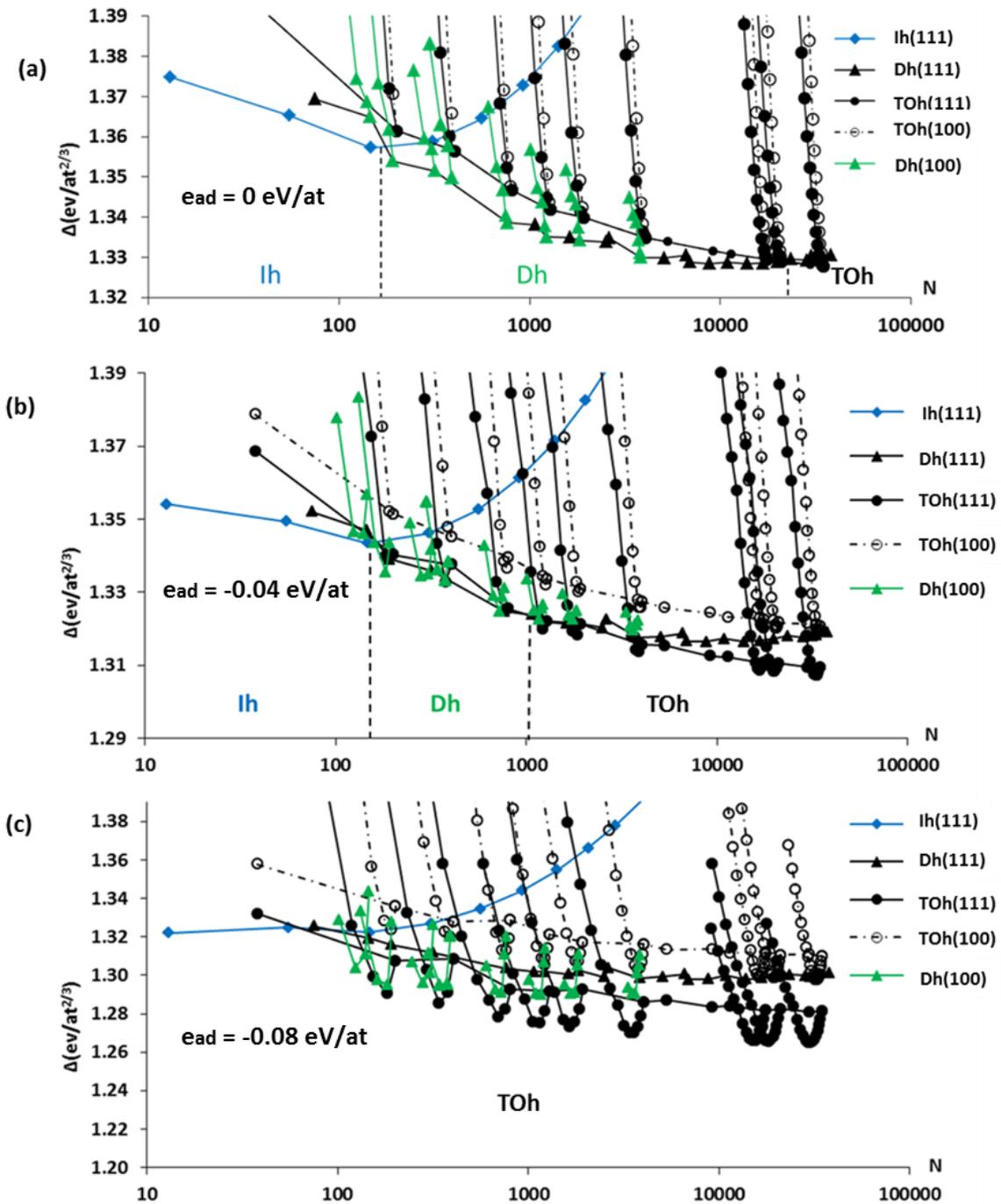


Figure 3.12: Excès d'énergie des nanoparticules d'argent supportées sur le substrat lisse pour les trois structures Ih, Dh et TOh en fonction de la taille et pour les trois valeurs de l'énergie d'adhésion (a) :  $e_{ad} = 0$ , (b) :  $e_{ad} = -0.04 \text{ eV}/\text{at}$ , (c) :  $e_{ad} = -0.08 \text{ eV}/\text{at}$ . Seules les orientations les plus stables sont représentées.

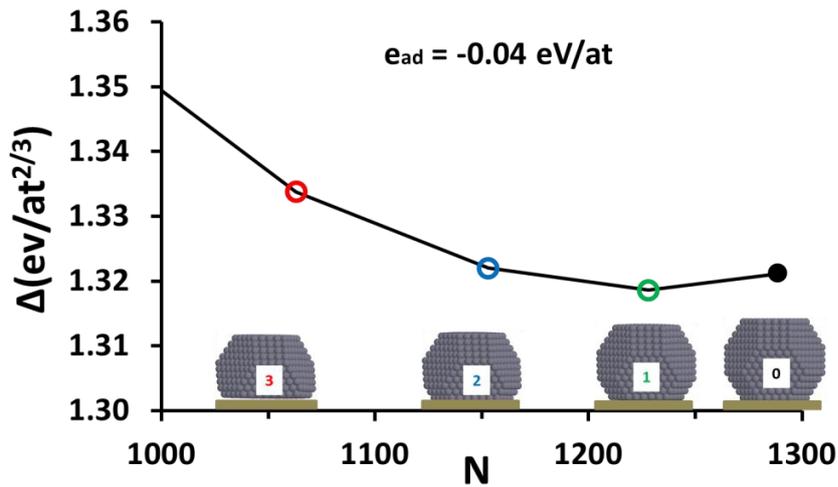


Figure 3.13: Excès d'énergie de l'octaèdre tronqué magique de taille 1289 et de ses troncutures successives pour une énergie d'adhésion argent-support  $e_{ad} = -0.04 \text{ eV/at}$ . 0 : Octaèdre tronqué entier, 1 : première troncuture, 2 : deuxième troncuture et 3 : troisième troncuture.

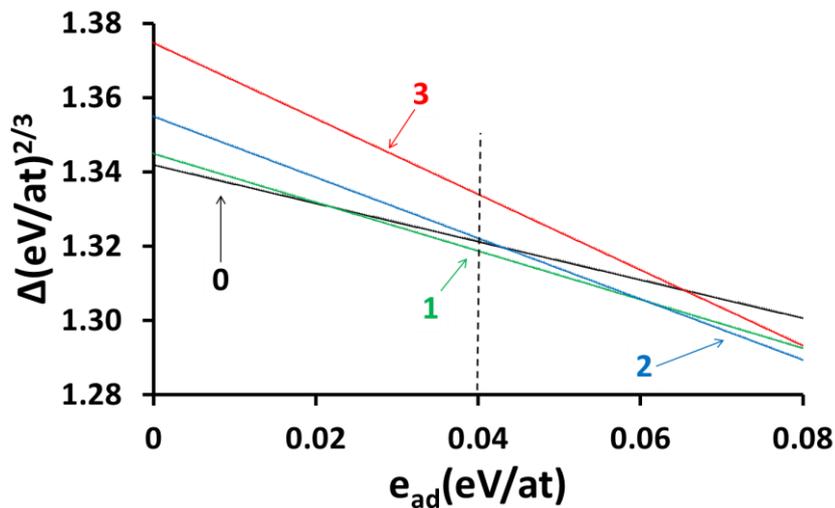


Figure 3.14: Evolution de l'excès d'énergie avec l'intensité de l'interaction de l'octaèdre tronqué magique de taille 1289 et de ses troncutures successives. 0 : Octaèdre tronqué entier (noir), 1 : première troncuture (vert), 2 : deuxième troncuture (bleu) et 3 : troisième troncuture (rouge). La pente est reliée au nombre d'atomes à l'interface.

Lorsqu'on augmente l'intensité de l'interaction argent-support, on a une disparition progressive des décaèdres et l'apparition des troncutures favorables des octaèdres tronqués en orientation (111) aux petites tailles (voir figure 3.12 (c) pour  $e_{ad} = -0.08 \text{ eV/at}$ ). L'orientation de l'agrégat sur le plan le plus dense et les troncutures du TOh favorisent la minimisation de l'énergie totale du système.

Nous nous sommes ensuite attelés à tracer un diagramme de stabilité structurale des nanoparticules d'argent en fonction de l'intensité de l'interaction avec le substrat. Pour

chaque valeur de  $e_{ad}$  en pourcentage de l'énergie de cohésion Ag-Ag, nous avons reporté sur le diagramme les points correspondant aux nanoparticules de différentes structures (entier ou tronqué à l'interface avec le support) comme le montre la figure 3.15. Les traits en noir représentent les transitions entre les structures et délimitent les différentes régions de stabilité de ces structures en fonction de l'intensité de l'interaction argent-silice et de la taille des nanoparticules.

Pour une intensité de l'interaction Ag-silice très faible, on retrouve les résultats obtenus dans le cas des nanoparticules libres. L'icosaèdre aux très petites tailles, suivi du décaèdre pour les tailles intermédiaires (entre 200 et 20000 atomes) et enfin l'octaèdre tronqué pour les plus grandes tailles. L'augmentation de l'interaction argent-silice déstabilise le décaèdre et favorise l'octaèdre tronqué déposé sur la facette (111) qui est la plus large. Lorsqu'on atteint une intensité d'interaction de  $-0.04$  eV/at, la transition Dh/TOh se déplace autour de 1000 atomes, très loin de celle obtenue dans le cas des nanoparticules libres (20000 atomes). Par contre, la transition Ih/Dh qui n'est pas déplacée. De plus on note l'apparition de troncatures qui deviennent favorables. Pour des interactions plus fortes, les troncatures deviennent de plus en plus stables et on note la disparition des structures décaèdre et finalement l'apparition des structures octaèdre tronqué pour toutes les tailles.

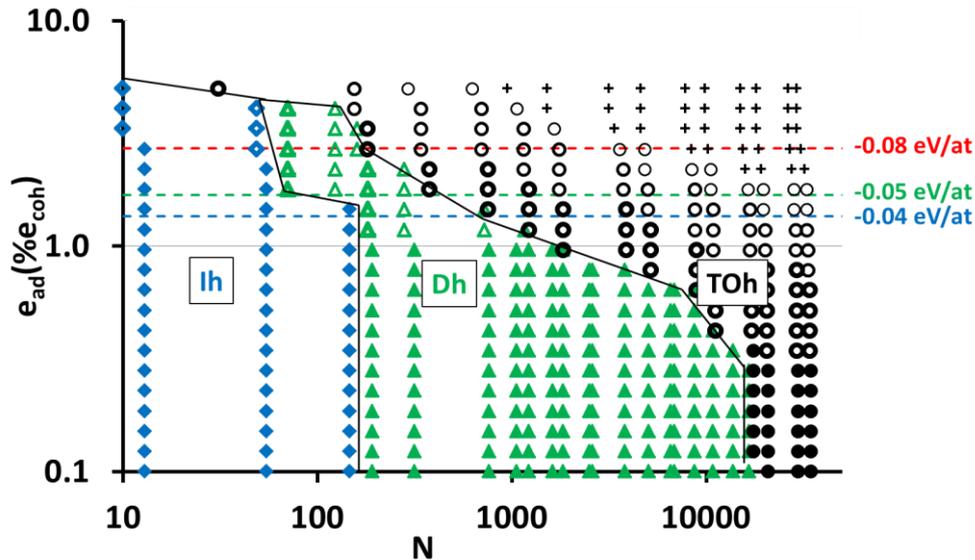


Figure 3.15: Diagramme de stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support  $e_{ad}$  obtenues par minimisations d'énergies dans le cas de l'approximation du support lisse (diamants bleus : icosaèdres ; triangles verts : décaèdres et cercles noirs : octaèdres tronqués). Symboles pleins : nanoparticules non tronquées, symboles vides : nanoparticules tronquées où des plans d'atomes ont été arrachés à l'interface métal-support. Plus le symbole est vide, plus grand est le nombre de plans arrachés (1 à 3). Pour plus de trois plans nous avons utilisé le symbole +. Les traits horizontaux en pointillés situent l'énergie d'adhésion obtenue par calculs DFT sur la surface de cristobalite partiellement hydroxylée (bleu), celle obtenue à partir de l'angle de mouillage de l'argent sur la silice plane (rouge) et celle obtenue pour un plan d'argent sur la silice rugueuse (vert).

Cette étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'intensité de l'interaction agrégat-support sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées. Elle permet d'avoir un premier aperçu sur la structure la plus stable des nanoparticules d'argent supportées à température nulle, pour une interaction moyenne argent-support donnée. Elle montre notamment que même une interaction faible avec le support peut largement influencer la stabilité de la nanoparticule. Il reste maintenant à évaluer la validité de l'approximation utilisée pour décrire le support par rapport à une description atomique de l'interaction métal-support qui est plus réaliste.

### **3.4 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : effet de la description atomique**

Nous prenons désormais en compte la description atomique de l'interaction nanoparticule-silice en considérant le support de silice amorphe plan. Nous restreindrons notre étude à des tailles de nanoparticules inférieures à 1500 atomes pour des raisons de temps de calculs qui deviennent très importants lorsqu'on prend en compte le support de silice avec une description atomique. Des minimisations d'énergie du système agrégat-support ont été effectuées pour les trois structures lh, Dh et TOh, en envisageant différentes orientations des nanoparticules d'argent sur le support ainsi que les éventuelles troncatures possibles en arrachant un ou plusieurs plans d'atomes à l'interface avec le support (comme nous l'avons fait dans le cas du support lisse). La figure 3.16 permet d'illustrer cela pour les orientations (111) et (100) des nanoparticules d'argent sur le support de silice plan. Dans tous les cas, nous avons déposé la nanoparticule au-dessus du site attractif situé près de l'origine (voir figure 3.7a). Tous les calculs de minimisation ont été effectués sur le support de silice amorphe maintenu rigide pour accélérer les calculs. Une prolongation naturelle du travail consistera à relâcher cette contrainte. Nous pensons toutefois que l'approximation est très raisonnable car la nanoparticule et le support sont des solides peu déformables et que l'interaction nanoparticule-silice est faible.

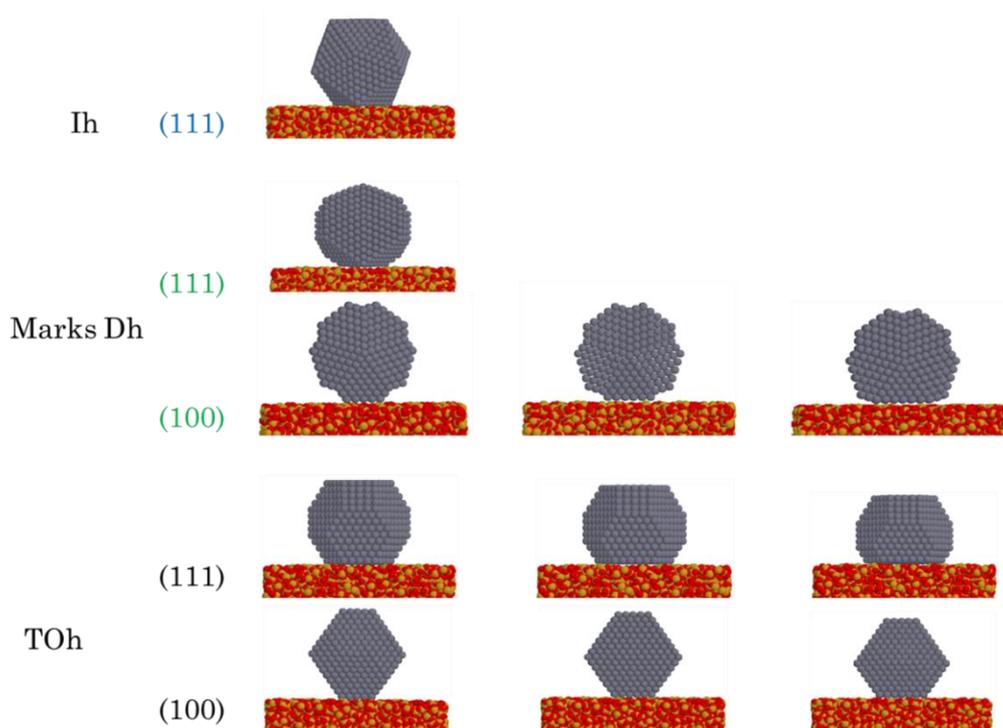


Figure 3.16: Orientation (111) et (100) de nanoparticules d'argent sur le support de silice amorphe

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus avec le potentiel argent-silice le plus faible, correspondant à une énergie d'adhésion de  $-0.04\text{eV/at}$ , obtenue par calcul DFT sur la surface de silice partiellement hydroxylée. Pour mettre en évidence la présence de tronçatures favorables nous avons pris comme exemple la structure octaèdre tronqué en orientation (111) sur la silice. La figure 3.17 présente l'excès d'énergie des nanoparticules de tailles 201, 405, 807 et 1289 et en fonction des tronçatures selon le plan (111). On observe que la structure octaèdre tronqué la plus stable est celle dont un plan atomique a été arraché (minimum de l'excès d'énergie). Lorsqu'on arrache deux ou plusieurs plans atomiques la structure devient non favorable du point de vue énergétique.

Nous avons représenté l'excès d'énergie des structures Ih, Dh et TOh, pour l'orientation et la tronçature qui minimisent l'énergie du système (figure 3.18). Nous avons observé comme dans le cas de nanoparticules libres trois zones de stabilité correspondant aux trois structures Ih, Dh et TOh.

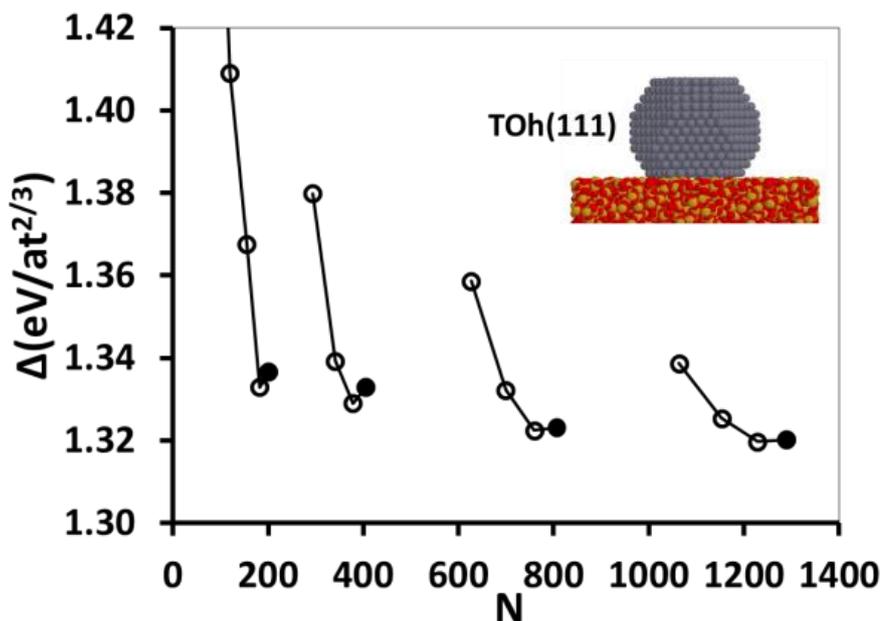


Figure 3.17: Excès d'énergies d'octaèdres tronqués en orientation (111) pour les tailles 201, 405, 807 et 1289 (points pleins) et en fonctions des troncutures (points vides).

Aux très petites tailles  $N < 150$  la structure icosaèdre en orientation (111) sur le support est la plus stable. On peut noter que pour cette intensité de l'interaction, les troncutures de l'icosaèdre ne sont pas favorables. Autour de  $N = 150$ , le décaèdre en orientation (100) devient stable avec cette fois l'apparition de troncutures favorables. La transition lh/Dh est très peu affectée par la présence du support de silice. D'autre part la structure octaèdre tronqué en orientation (111) devient stable autour de 1000 atomes. La transition Dh/TOh est significativement affectée par la présence du support de silice. Nous sommes très loin des 20000 atomes obtenus dans le cas des nanoparticules libres. Bien que l'interaction soit très faible, on peut observer une influence remarquable du support sur la stabilité structurale de nanoparticules d'argent.

Pour cette intensité de l'interaction Ag-silice ( $e_{ad} = -0.04$  eV/at), nous avons reporté les résultats dans le diagramme de stabilité obtenu plus haut (voir figure 3.19). Nous notons que seuls les traits délimitant les différentes régions de stabilité ont été représentés dans le diagramme. On observe un bon accord entre les deux résultats, ce qui signifie que l'approximation du support lisse est satisfaisante et peut être utilisée pour l'étude des nanoparticules supportées dans le cas d'un support présentant une surface plane. Cette approximation sera encore plus précise pour des grandes tailles.

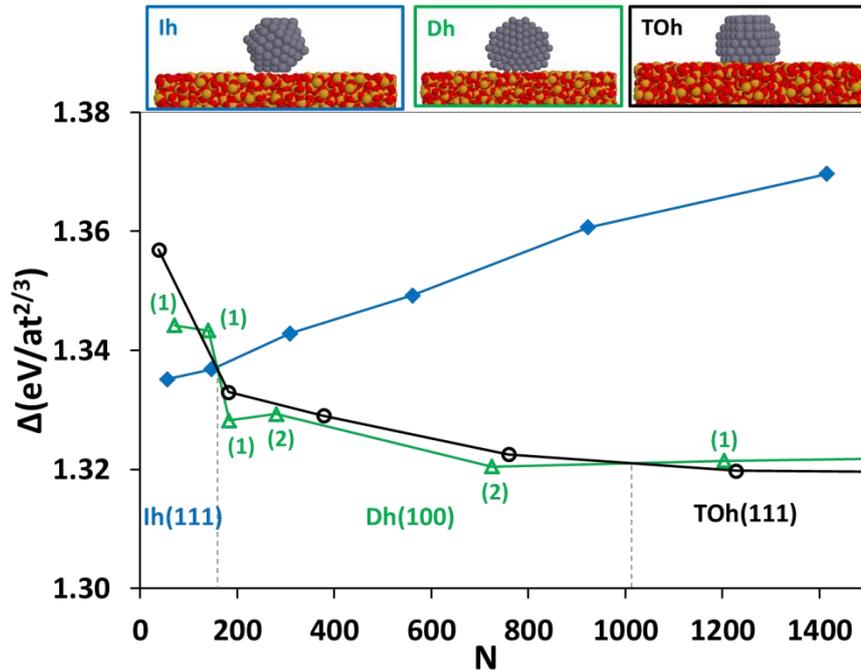


Figure 3.18: Excès d'énergie des nanoparticules d'argent supportées pour l'interaction argent-silice de  $-0.04 \text{ eV}/\text{at}$ . En bleu les icosaèdres (111) les plus stables, en noir les octaèdres tronqués les plus stables et en vert les décaèdres tronqués(100) les plus stables. Diamants pleins : Ih(111) non tronqué ; cercles vides : 1<sup>er</sup> troncature du TOh(111) et triangles : Dh(100) tronqué, le nombre de troncatures est indiqué entre parenthèses.

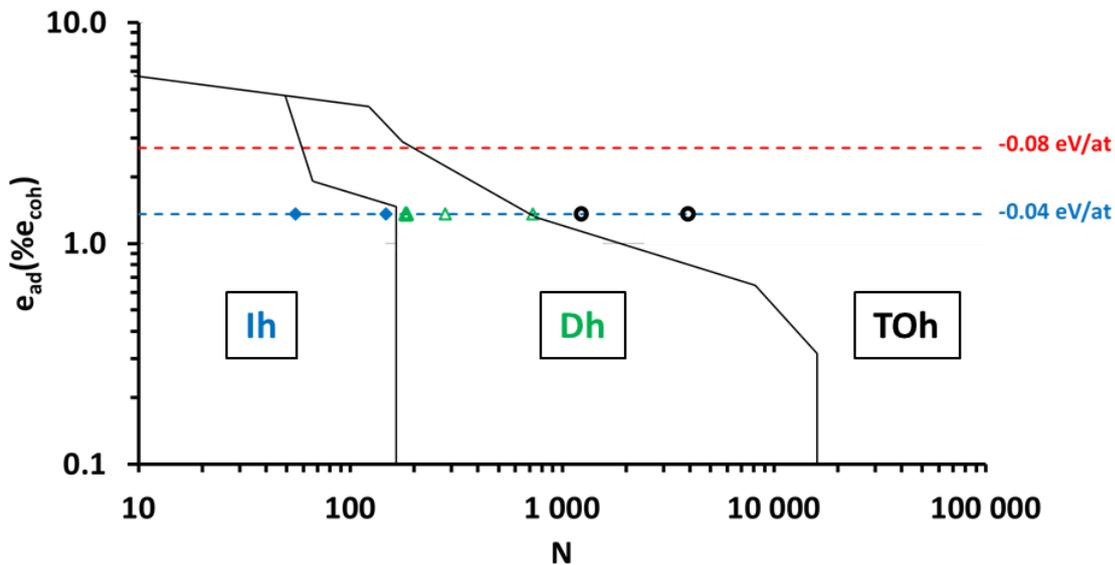


Figure 3.19: Diagramme de stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées sur la surface lisse en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support (voir figure 3.15) et résultats obtenus par minimisations d'énergies sur le support de silice plan pour  $e_{ad} = -0.04 \text{ eV}/\text{at}$  (voir figure 3.18). Diamants bleus : icosaèdres ; triangles verts : décaèdres et cercles noirs : octaèdres tronqués. Symboles pleins : nanoparticules non tronquées, symboles vides : nanoparticules tronquées où des plans d'atomes ont été arrachés à l'interface métal-support. Les traits rouges et bleu correspondent respectivement aux énergies d'adhésions obtenues par les angles de mouillages et par les calculs DFT sur la surface de silice hydroxylée.

### 3.5 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : influence de l'intensité du potentiel

Cette section est dédiée aux effets liés à l'intensité de l'interaction argent-silice. Nous allons présenter les résultats obtenus avec une interaction argent-silice deux fois plus forte, celle obtenue à partir des angles de mouillages et correspondant à une énergie d'adhésion de  $-0.08$  eV/at (voir chapitre 2).

Nous nous sommes intéressés tout d'abord aux octaèdres tronqués. Nous avons représenté leur excès d'énergie  $\Delta$  en fonction du nombre d'atomes  $N$  ( $<1500$ ) pour la structure TOh, en considérant les deux orientations (111) et (100) et les troncatures possibles (voir figure 3.20). Les couleurs noir et rouge sont utilisées respectivement pour les TOh (111) et TOh (100) où les points pleins correspondent aux TOh entiers (octaèdres de Wulff) et les points vides aux troncatures successives.

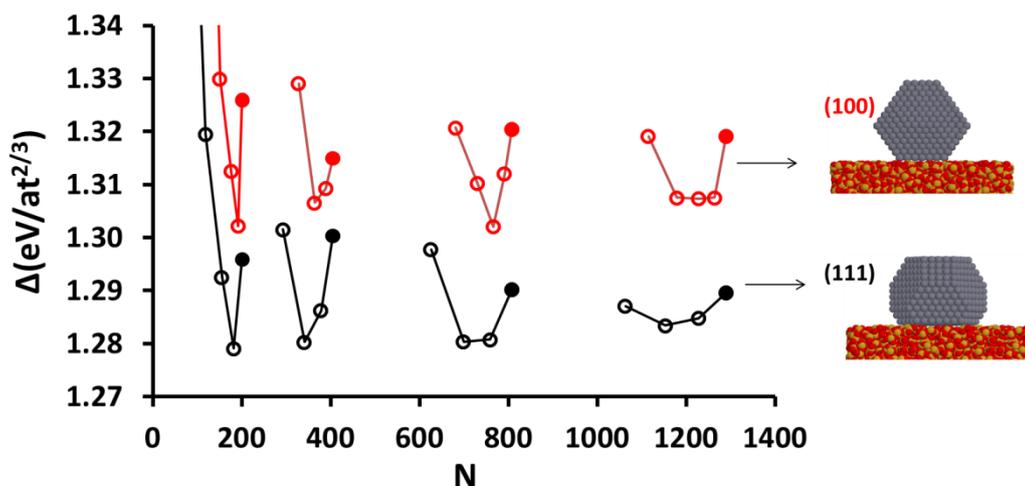


Figure 3.20: Energie d'excès des octaèdres tronqués d'argent de taille 201, 405, 807 et 1289 déposés sur le support de silice plan et diverses troncatures. En rouge : orientation (100) ; en noir : orientation (111). Cercles pleins : nanoparticule non tronquée ; cercles vides : nanoparticules tronquées à l'interface nanoparticule-support

On observe sur cette figure une stabilité de l'orientation (111) par rapport à l'orientation (100) et l'apparition de troncatures favorables. La surface (111) possède un plus grand nombre d'atomes de surface et une énergie de surface inférieure à la facette (100). Si l'on regarde la contribution argent-argent de l'excès d'énergie de surface des nanoparticules pour les deux orientations, on constate que le fait d'arracher un plan (100) est plus coûteux énergétiquement par rapport au plan (111) (voir figure 3.21 pour le cas d'un agrégat

d'argent de 1825 atomes). En l'absence d'interaction avec le support, le système aura tendance à défavoriser les troncatures sur les facettes (100) par rapport aux troncatures sur les facettes (111). On peut par ailleurs noter que les points pleins rouge et noir correspondant respectivement à l'orientation (100) et (111) du TOh entier, ne sont pas superposés. Ceci veut dire que le support impose une contrainte qui défavorise l'orientation (111) qui présente la plus large facette au support.

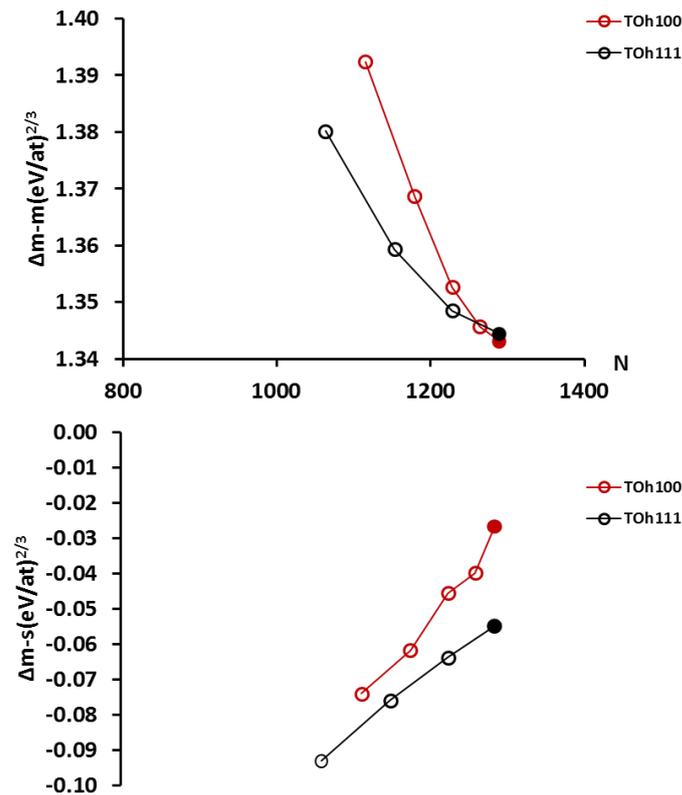


Figure 3.21: Excès d'énergie argent-argent et argent-silice pour l'octaèdre tronqué 1825 (points pleins) et ses troncatures successives (points vides) pour les orientations (100) en rouge et (111) en noir.

Si on regarde maintenant la contribution de l'interaction argent-support, on a un comportement qui va dans le même sens : l'interaction avec le support favorise l'orientation (111), ce qui est dû au fait que cette surface présente un plus grand nombre d'atomes d'argent à l'interface nanoparticule-support. Les deux contributions de l'excès d'énergie contribuent à favoriser la troncature (111). C'est ce qui explique le fait que nous avons obtenu pour la gamme de taille étudiée, une plus grande stabilité des structures TOh tronquées (111) par rapport à (100).

Nous avons présenté dans le tableau 3.2 les rapports d'aspect pour différentes tailles de nanoparticules de structures TOh(100), déterminés après minimisations d'énergies à 0K sur

le support de silice plan. On note une variation du rapport d'aspect avec la taille des nanoparticules due aux effets de taille, mais qui converge vers 0.83 pour les grandes. Pour une énergie d'adhésion de  $-0.08$  eV/at, on a un rapport d'aspect de 0.88 d'après la relation de Wulff-Kaishew  $R_w(100) = 1 - \frac{E_{ad}}{2\gamma(100)}$  avec  $\gamma(100) = 0.685$  J/m<sup>2</sup>, soit  $-0.34$  eV/at [95] l'énergie de surface de la facette (100). On obtient un bon accord avec le théorème de Wulff-Kaishew et ceci d'autant plus que la taille de la nanoparticule augmente.

Tableau 3.2 : Rapports d'aspects R des nanoparticules d'argent de tailles N = 192, 364, 766 et 1228 atomes et de structures TOh (100) obtenus sur le support de silice plan après minimisation à 0K.

N	R
192	0.83±0.12
364	0.71±0.09
766	0.85±0.07
1228	0.83±0.06

Nous nous sommes ensuite intéressés aux nanoparticules de structure icosaédrique. Les calculs ont été effectués en partant des icosaèdres parfaits correspondant aux tailles magiques 147, 309 et 1415 atomes, orientés soit sur la facette (111), soit sur la pointe (sommet) ou sur l'arrête. On a pu observer dans ces trois cas l'apparition de tronçatures favorables.

Pour l'icosaèdre supporté en orientation (111), le fait d'arracher un plan atomique contribue à minimiser son énergie et donc obtenir une structure plus stable. Pour les trois tailles que nous avons étudiées, le support de silice amorphe plan stabilise l'icosaèdre dont la première couche atomique a été arrachée, comme le montre la figure 3.22 où les diamants pleins et vides représentent respectivement les icosaèdres entiers et tronqués, déposés sur la facette (111). L'énergie perdue en arrachant un plan d'argent est compensée par l'interaction de la nanoparticule avec le support. Dans le cas de l'icosaèdre orienté sur la pointe (sommet) représenté par les diamants de couleur rouge sur la figure 3.22, nous avons également observé l'apparition de tronçatures favorables.

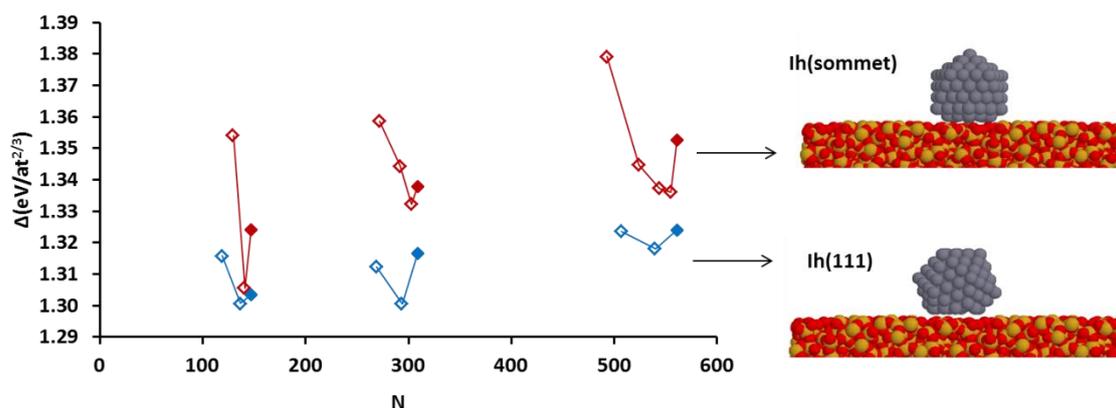


Figure 3.22: Energie d'excès des icosaèdres d'argent de taille 147, 309 et 1415 déposés sur le support de silice plan, et diverses troncatures. En rouge : orientation sommet, en bleu orientation (111). Diamants pleins : nanoparticule non tronquée ; diamants vides : nanoparticule tronquée à l'interface nanoparticule-support.

Nous avons enfin étudié le cas des décaèdres (Dh) sur la silice amorphe plane. Les calculs ont montré que les troncatures suivant l'orientation (100) sont plus favorables. Pour la gamme de taille étudiée, la deuxième troncature minimise l'énergie du système sauf pour le cas du Dh comportant 192 atomes où l'énergie minimale est obtenue lorsqu'on arrache un plan atomique (voir figure 3.23). Le support favorise la création des troncatures supplémentaires par rapport à celles obtenues par Marks dans le vide.

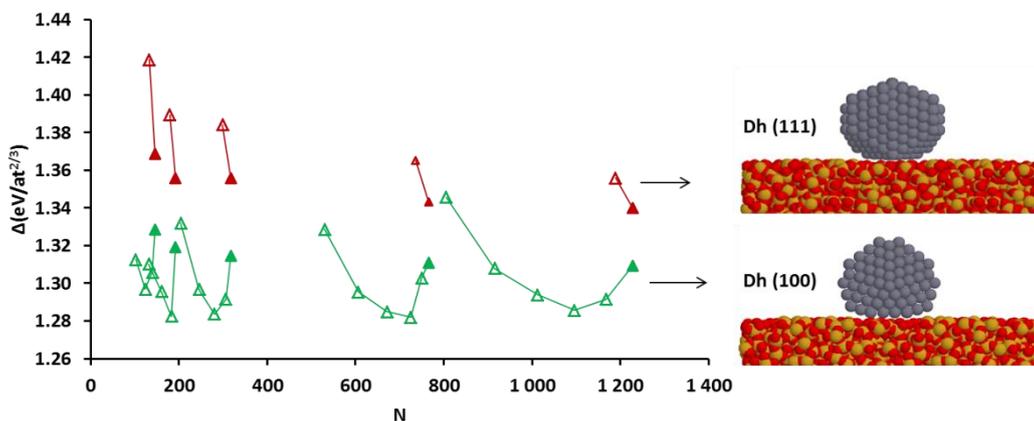


Figure 3.23: Energie d'excès des décaèdres d'argent déposés sur le support de silice plan, et diverses troncatures. En rouge : orientation (111), en bleu : orientation (100). Triangles pleins : nanoparticule non tronquée ; triangles vides : nanoparticule tronquée à l'interface nanoparticule-support.

Nous avons représenté l'excès d'énergie totale en fonction du nombre d'atomes des trois structures lh(111), Dh(100) et TOh(111) pour les orientations et les troncatures les plus stables, dans la gamme de taille de 1-3 nm (voir figure 3.24) et pour une énergie d'adhésion argent-silice de -0.08 eV/at. La figure montre que le décaèdre est déstabilisé par le support au profit de l'octaèdre tronqué dès les plus petites tailles (200 atomes) alors que le support n'a pas d'influence sur la stabilité relative de l'icosaèdre. On peut observer un effet remarquable du support qui stabilise très vite la structure octaèdre tronqué déposé sur la facette (111) contrairement au cas des nanoparticules libres où le TOh devient stable autour de 20000 atomes.

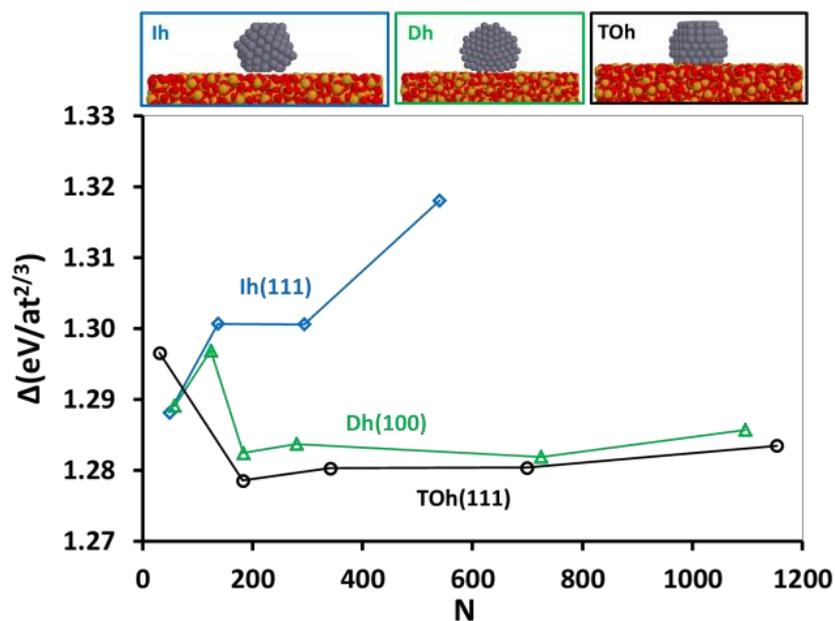


Figure 3.24: Excès d'énergie des nanoparticules d'argent supportées pour l'interaction argent-silice de -0.08 eV/at. En bleu les icosaèdres tronqués(111) les plus stables, en vert les décaèdres tronqués(100) les plus stables et en noir les octaèdres tronqués les plus stables.

Pour mieux comprendre cette stabilité de la structure TOh(111), nous avons décomposé l'excès d'énergie des nanoparticules supportées obtenu précédemment en leurs deux contributions, celle provenant de l'interaction Ag-Ag et celle associée à l'interaction Ag-silice. La première contribution représentée sur la figure 3.25, favorise la structure icosaèdre pour les plus petites tailles puis le décaèdre pour les plus grandes tailles. On observe un déplacement de la transition lh/Dh vers les petites tailles (autour de 100 atomes) par rapport au cas des nanoparticules d'argent libres où la transition a lieu autour de 200 atomes. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'arracher un plan (111) de la structure lh est plus coûteux qu'un plan (100) du Dh. En effet lorsqu'on arrache un plan (111) de l'lh, on crée une facette désordonnée moins compacte qui contribue à faire augmenter l'énergie de surface,

ce qui n'est pas le cas pour le Dh qui présente des facettes (100) bien ordonnées après une troncature.

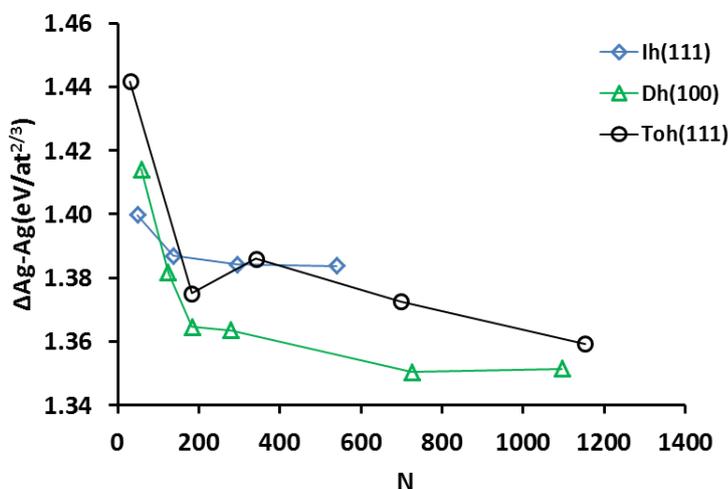


Figure 3.25: Contribution argent-argent de l'excès d'énergie totale des nanoparticules d'argent en fonction de la taille. En bleu : les icosaèdres tronqués les plus stables en orientation (111) ; en vert : les décaèdres tronqués les plus stables en orientation (100) ; en noir : les octaèdres tronqués les plus stables en orientation (111)

La contribution nanoparticule-support favorise l'octaèdre tronqué en orientation 111 sur la silice sur toute la gamme de tailles, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.26. En effet l'interaction avec le support va favoriser les interfaces comportant un plus grand nombre d'atomes d'argent pour minimiser l'énergie de surface totale. Ce terme associé à l'interaction avec le support de silice permet dans le cas de cette interaction de faire basculer les stabilités relatives des différentes structures.

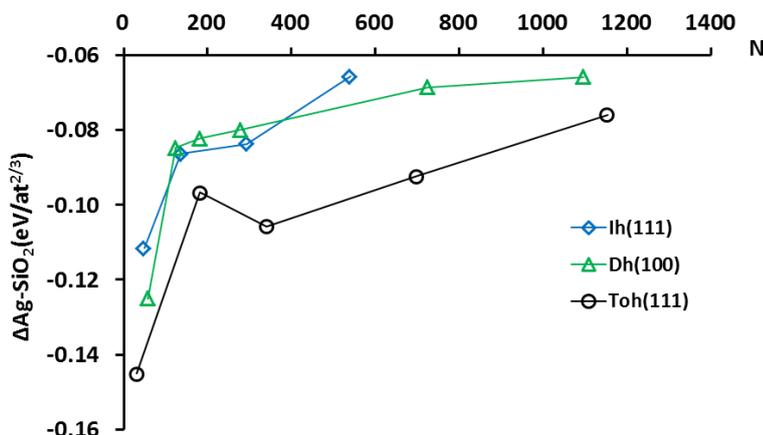


Figure 3.26: Contribution argent-silice de l'excès d'énergie totale des nanoparticules d'argent en fonction de la taille et pour l'interaction argent-silice de -0.08 eV/at. En bleu : les icosaèdres tronqués les plus stables en orientation (111) ; en vert : les décaèdres tronqués les plus stables en orientation (100) ; en noir : les octaèdres tronqués les plus stables en orientation (111).

Ces résultats permettent de mettre en évidence l'influence du support de silice amorphe, souvent négligé du fait de son interaction faible, sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent. Nous avons observé dès les petites tailles la présence d'octaèdres tronqués favorables, ce qui n'est pas le cas pour les nanoparticules libres où le décaèdre devient stable autour de 200 atomes. Le support de silice amorphe plan stabilise l'orientation en facette présentant le plus grand nombre d'atomes d'argent à l'interface agrégat-support, comme dans le cas du support lisse étudié plus haut.

Nous avons observé que le support de silice induit une diminution des écarts d'énergies entre les structures Dh(100) et TOh(111), et par conséquent diminue l'écart du paramètre d'énergie de surface  $\Delta$  entre les structures. L'écart entre le Dh et TOh devient très fin comme nous pouvons le voir pour  $e_{ad} = -0.04$  eV/at et  $e_{ad} = -0.08$  eV/at sur la figure 3.27 où nous avons représenté l'excès d'énergie des nanoparticules libre et supportées de structure Dh et TOh d'orientations (100) et (111). L'agitation thermique peut alors jouer un rôle important sur la stabilité des nanoparticules supportées.

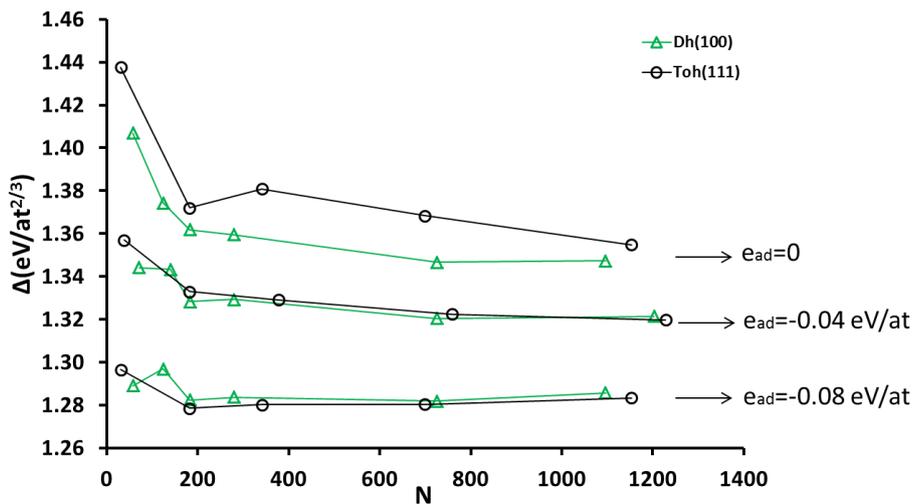


Figure 3.27: Excès d'énergie des nanoparticules d'argent de structures Dh et TOh libres (en haut) et supportées (en bas) orientées sur les facettes les plus stables (100) et (111) et pour une intensité de l'interaction argent-silice de -0.04eV/at et -0.08eV/at. Cercles noirs : TOh ; triangles verts : Dh

Comparé au cas de l'interface Ag/MgO(100), avec une énergie d'adhésion de  $380 \text{ mJ/m}^2$  (0.2 eV/at) pour le plan (100) et  $290 \text{ mJ/m}^2$  (0.13 eV/at) pour le plan (111), soit un facteur 2.5 par rapport à l'interface Ag/SiO<sub>2</sub> amorphe, les résultats montrent que le support de MgO favorise l'orientation (100) de l'octaèdre tronqué [69] alors que la silice amorphe plane favorise l'orientation (111). Ceci est dû à la cristallinité du support qui impose son orientation (001) aux nanoparticules déposées.

### 3.6 Diagramme de stabilité structurale de nanoparticules d'argent supportées : comparaison surface atomique plane / surface lisse

Nous avons reporté les résultats obtenus précédemment sur le support de silice amorphe plan dans le diagramme de stabilité structural obtenu pour la surface parfaitement lisse en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support (voir figure 3.28). Les diamants bleus, les triangles verts et les cercles noirs représentent respectivement les structures lh, Dh et TOh les plus stables obtenues par relaxation à température nulle sur le support de silice amorphe. Les traits pointillés horizontaux situent les deux énergies d'adhésion étudiés

Comme nous pouvons le constater sur le diagramme, les résultats obtenus sur support atomique sont en très bon accord avec les résultats obtenus en approximant le substrat par un potentiel moyen agissant uniquement sur la première couche d'atomes en contact avec le support. L'approximation du support lisse utilisée pour décrire l'interaction argent-silice est donc pertinente pour étudier la stabilité de nanoparticules déposées sur un support de silice amorphe présentant une surface plane. Cette approche simple permet d'obtenir facilement des résultats satisfaisants sur la stabilité structurale des nanoparticules supportées. Elle est en particulier très pertinente pour les grosses nanoparticules, puisque d'une part, l'approximation sera d'autant meilleure, et que d'autre part, les temps de calculs sur support atomique sont prohibitifs.

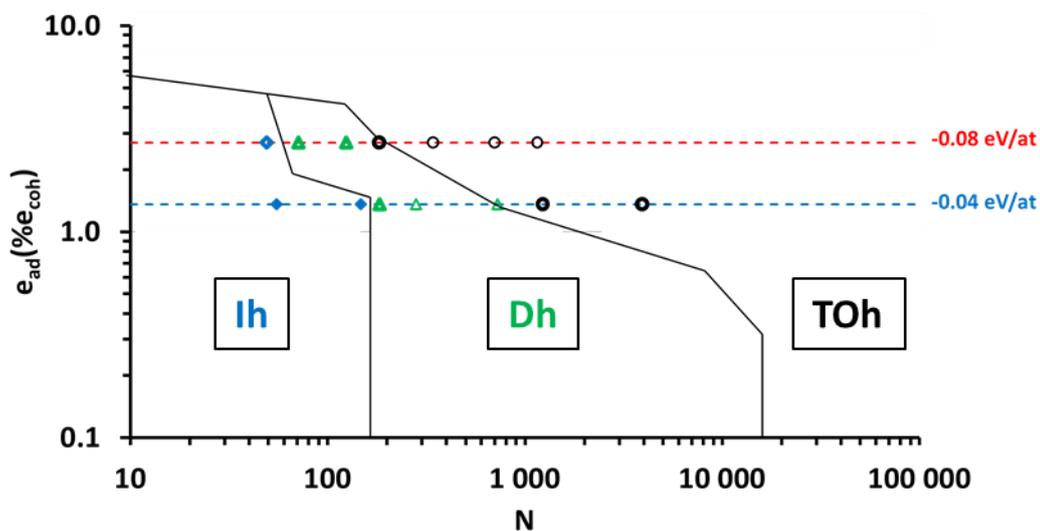


Figure 3.28: Diagramme de stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support  $e_{ad}$  et résultats obtenus par minimisations d'énergies sur le support de silice plan pour  $e_{ad} = -0.04 \text{ eV/at}$ . Diamants bleu : icosaèdres, triangles vert : décaèdres et cercles noir : octaèdres tronqués. Symboles pleins : nanoparticules non tronquées, symboles vides : nanoparticules tronquées où des plans d'atomes ont été arrachés à l'interface métal-support. Plus le symbole est vide, plus grand est le nombre de plans arrachés (ici un à deux plans). Les traits rouge et bleu correspondent respectivement aux énergies d'adhésions obtenues par les angles de mouillages et par les calculs DFT sur la surface de silice hydroxylée.

### 3.7 Stabilité structurale de nanoparticules d'argent sur support de silice amorphe : effet de la rugosité

Pour mettre en évidence les effets de rugosité de la surface, nous avons utilisé le même potentiel argent-silice que précédemment (celui obtenu à partir des angles de mouillages) et remplacé le support de silice amorphe plan par celui présentant une forte rugosité. Nous rappelons que nous avons obtenu sur cette surface rugueuse et avec ce potentiel une énergie d'adhésion de  $-0.05$  eV/at pour la lamelle d'argent (cf 3.2) soit une énergie d'adhésion plus faible (en valeur absolue) par rapport à celle obtenue sur la surface de silice plane ( $-0.08$  eV/at). Cette énergie d'adhésion est obtenue pour une surface d'argent d'extension assez grande (valeur «macroscopique»). Il est important de noter que les sites les plus attractifs de surface de la silice rugueuse («creux» localisés en surface) peuvent être accessibles aux nanoparticules de petites tailles.

Comme dans le cas du support de silice plan, les calculs ont été effectués par minimisations d'énergies à température nulle. Les nanoparticules ont été déposées au-dessus d'un site attractif. Nous avons étudié la stabilité des structures  $I_h$  et  $D_h$  en fonction de leurs orientations sur le support.

Comme le montre la figure 3.29, le support rugueux a tendance à favoriser les  $D_h$  entiers orientés sur la pointe par rapport aux  $D_h(100)$ . D'autre part on a observé une déstabilisation de l'orientation (111) de l'icosaèdre au profit de son orientation sur la pointe (voir figure 3.30).

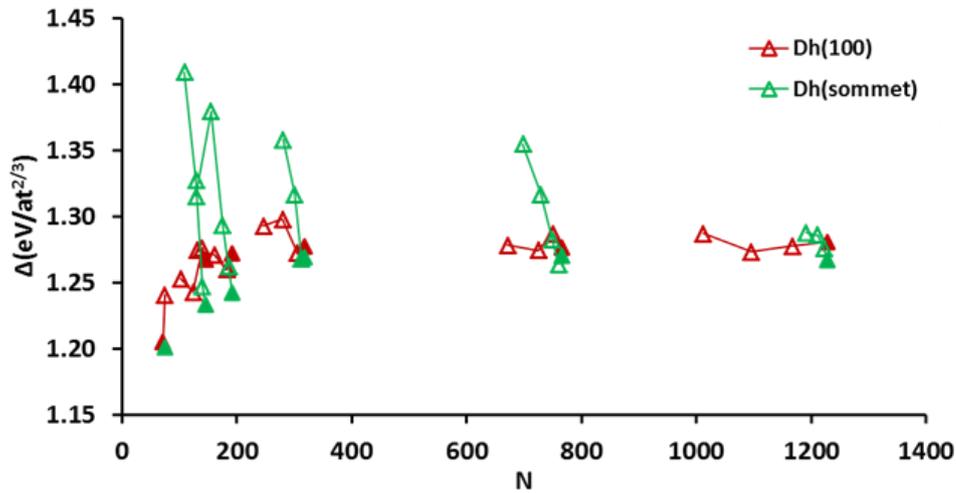


Figure 3.29: Excès d'énergie  $\Delta$  pour les nanoparticules d'argent déposées sur la silice atomique de surface rugueuse ( $e_{ad}=-0.05\text{eV/at}$ ) pour différentes tailles et en fonction des troncutures. Triangles verts : Dh orientés sur le sommet ; triangle rouge : Dh orientés sur la facette (100). Les triangles vides représentent les troncutures pour chaque orientation.

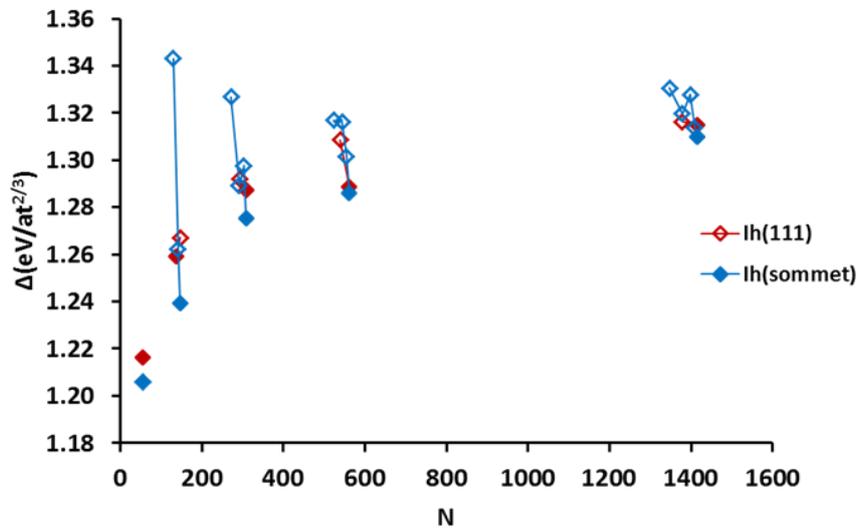


Figure 3.30: Excès d'énergie  $\Delta$  pour les nanoparticules d'argent déposées sur la silice atomique de surface rugueuse ( $e_{ad}=-0.05\text{eV/at}$ ) pour différentes tailles et en fonction des troncutures. Diamants bleus : lh orienté sur le sommet ; diamants rouges : lh orienté sur la facette (111). Les diamants vides représentent les troncutures pour chaque orientation.

Nous avons représenté l'excès d'énergie en fonction du nombre d'atomes des structures Ih, Dh et TOh pour les orientations et les troncutures les plus stables (voir figure 3.31). Les résultats montrent tout d'abord un fort abaissement de l'excès d'énergie pour les plus petites nanoparticules. Ce résultat traduit le fait que les petites structures s'accommodent plus facilement de la rugosité nanométrique. On constate par ailleurs que l'orientation est plutôt de type sommet: la nanoparticule augmente son interaction avec le support en présentant la pointe plutôt qu'une facette (effet d'insertion dans les cavités).

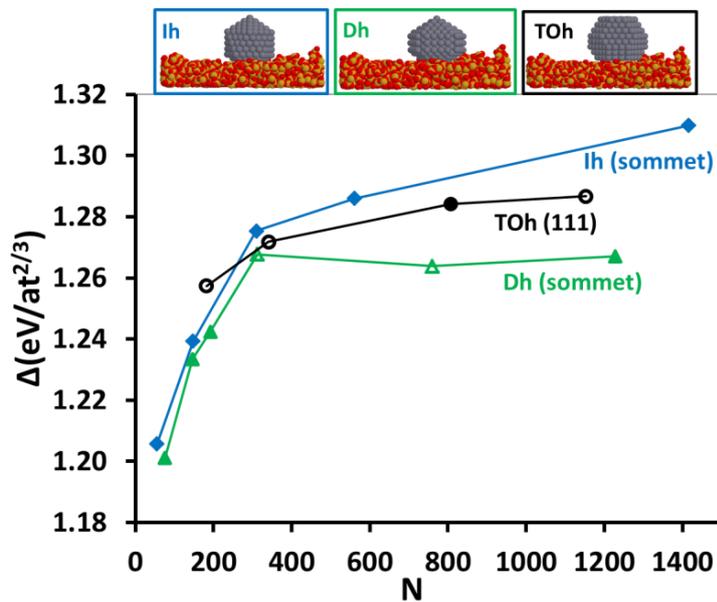


Figure 3.31: Excès d'énergie  $\Delta$  pour les orientations et les troncutures les plus stables des nanoparticules d'argent déposées sur la surface silice atomique rugueuse ( $e_{ad} = -0.05 \text{ eV/at}$ ) pour chaque taille  $N$  et chaque structure. Diamants bleus : Ih, triangles verts : Dh et cercles noirs : TOh. Les symboles vides représentent les troncutures et les symboles pleins les nanoparticules non tronquées.

Les résultats montrent aussi que la structure Dh orientée sur la pointe est la plus stable (cf. Fig. 3.31), même pour les plus petites tailles où on pourrait s'attendre a priori à avoir l'icosaèdre orienté sur la pointe. Ceci s'explique par le fait que le nombre d'atomes d'argent en interaction avec le support rugueux est plus important pour la structure décaèdre que pour la structure icosaèdre. Pour l'illustrer, nous avons considéré par exemple l'icosaèdre de 55 atomes et le décaèdre de 75 atomes (comme illustrés sur la figure 3.32). Ils possèdent respectivement 42 et 57 atomes en surface, donc la même proportion d'atomes en surface (0.76). En position sur la pointe, les nombres d'atomes de surface en interaction avec le substrat rugueux sont respectivement de 16/55 (0.29) pour l'icosaèdre et 26/75 (0.35) pour le décaèdre. Les facettes (111) du décaèdre sont plus étendues que celles de l'icosaèdre, ce qui explique que la surface en contact avec le substrat est plus importante pour la structure décaèdre.

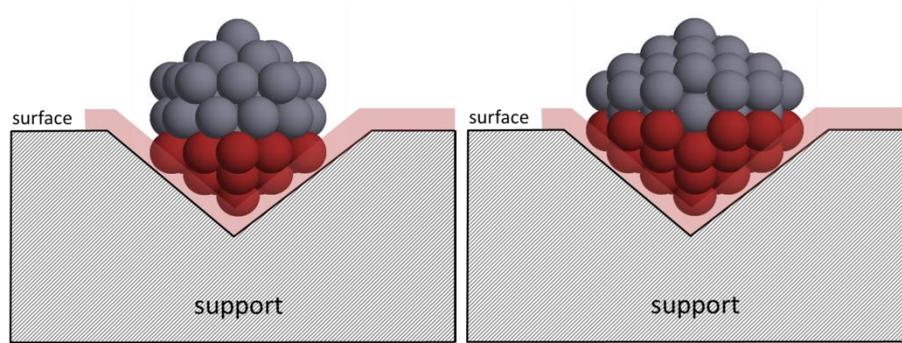


Figure 3.32: Orientation sur le sommet de l'icosaèdre de 55 atomes (à gauche) et du décaèdre de 75 atomes (à droite) en interaction avec une représentation schématique d'un creux (site attractif) de la surface de silice amorphe rugueuse. Les atomes de couleurs rouges représentent les atomes d'argent interagissant avec le support de silice rugueux situés à l'interface. Bande rouge : portée de l'interaction Ag/support.

La lecture du diagramme obtenu sur support lisse (figure 3.15) pour énergie d'adhésion de  $-0.05$  eV/at montre qu'il y a un désaccord avec les résultats obtenus : l'approximation du substrat lisse n'est clairement plus valable pour décrire une surface rugueuse, en particulier pour les petites nanoparticules qui y trouvent des configurations favorables très différentes de celles obtenues sur surface lisse.

### 3.8 Conclusion

L'hypothèse du support parfaitement lisse nous a permis d'avoir des informations sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support. Pour de très faibles interactions, nous observons que la transition lh/Dh est relativement stable, tandis que la transition Dh/TOh se déplace vers les petites nanoparticules. Lorsque l'intensité de l'interaction argent-support augmente, les transitions se rejoignent (avec disparition des structures Dh) et on a quasi simultanément la disparition des structures lh : seules les structures TOh sont alors stables et on retrouve des formes d'équilibres en bon accord avec le théorème de Wulff-Kaisew.

Pour l'intervalle de taille étudié, nous avons montré que les résultats obtenus avec cette approximation sont en bon accord avec ceux obtenus en prenant en compte une description atomique du support de silice amorphe, du moins tant que cette surface reste plane. Dès que la surface de silice devient rugueuse, la stabilité des nanoparticules d'argent est profondément modifiée, et nous avons montré que le support de silice rugueux stabilise les structures Dh orientées sur la pointe.



## **Chapitre 4 : Effet de la température : thermodynamique des nanoparticules d'argent libres et supportées.**

Dans les chapitres précédents nous avons négligé la température, c'est-à-dire que nous avons considéré le système à l'équilibre dans son état fondamental (OK). Expérimentalement, les systèmes analysés peuvent se trouver soit à l'équilibre (après recuits pour permettre la mobilité des atomes), soit dans un état métastable si la température d'élaboration est basse par rapport aux énergies d'activation du système l'empêchant d'atteindre son état d'équilibre. De plus, même lorsque le système se trouve à l'équilibre, la température peut jouer un rôle sur la structure (fusion/cristallisation) ou l'ordre chimique dans le cas d'un alliage. Dans cette étude nous ne considérerons pas les aspects cinétiques hors équilibre mais essentiellement les effets de la température sur la structure et la morphologie des nanoparticules.

Ce chapitre est donc consacré aux effets de température sur la structure des nanoparticules d'argent libres ou supportées. La première partie est consacrée à l'étude de la fusion et de la recristallisation des nanoparticules d'argent libres et supportées dans la gamme de taille de 1.5 à 3 nm. La motivation de cette étude est celle de comprendre l'influence de la température sur la structure de nanoparticules obtenues expérimentalement lors du recuit ou du refroidissement des nanoparticules. Les nanoparticules sont souvent recuites «in situ» lors du dépôt d'atomes sur le support ou «ex situ» après dépôt, pour permettre au système de se réorganiser. Cette étude a été effectuée par simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique *i.e.* à nombre d'atomes, volume et température fixés en utilisant le potentiel d'interaction argent-silice obtenu à partir des angles de mouillages obtenu précédemment au chapitre 2. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude de la stabilité structurale des nanoparticules d'argent en fonction de la température. Nous aborderons dans cette partie le calcul d'énergies libres des nanoparticules.



### 4.1 Fusion des nanoparticules d'argent libres.

Un moyen simple de déterminer la température de fusion et de recristallisation est d'examiner la variation de l'énergie potentielle ou la fonction de distribution radiale en fonction de la température. Nous présentons deux exemples de nanoparticules d'argent de structures icosaèdre et octaèdre tronqué de 309 et 405 atomes respectivement. Afin de repérer la zone de passage de l'état solide à l'état liquide, nous avons d'abord effectué des rampes de montée en température par simulation Monte Carlo ( $5 \times 10^5$  pas MC par atome) dans l'ensemble canonique partant de 300K et avec un intervalle de température de 100K. Au voisinage de la température de fusion (entre 700K et 800K), nous avons affiné les calculs en effectuant des simulations avec des pas en température plus resserrés entre 5 et 20K.

Nous pouvons identifier la transition entre la phase solide et la phase liquide soit par le changement de l'énergie potentielle (voir figure 4.1) autour de 720K pour l'icosaèdre et 740K pour l'octaèdre tronqué. Cette transition peut également être identifiée par une disparition des 2<sup>e</sup>, 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> pics de la phase solide correspondant aux distances premier, deuxième et troisième voisins respectivement et l'élargissement de pics (voir figures 4.2 et 4.3) caractéristique de la phase liquide. On obtient donc une température de fusion comprise entre 720 et 725K et entre 740 et 745K respectivement pour l'icosaèdre 309 et l'octaèdre tronqué 405. On observe une diminution de la température de fusion avec la taille mais on note toutefois qu'on peut avoir un effet lié à la structure des nanoparticules. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par C. Mottet *et al.* [7] qui ont étudié la fusion et la recristallisation de nanoparticules d'argent libres par dynamique moléculaire.

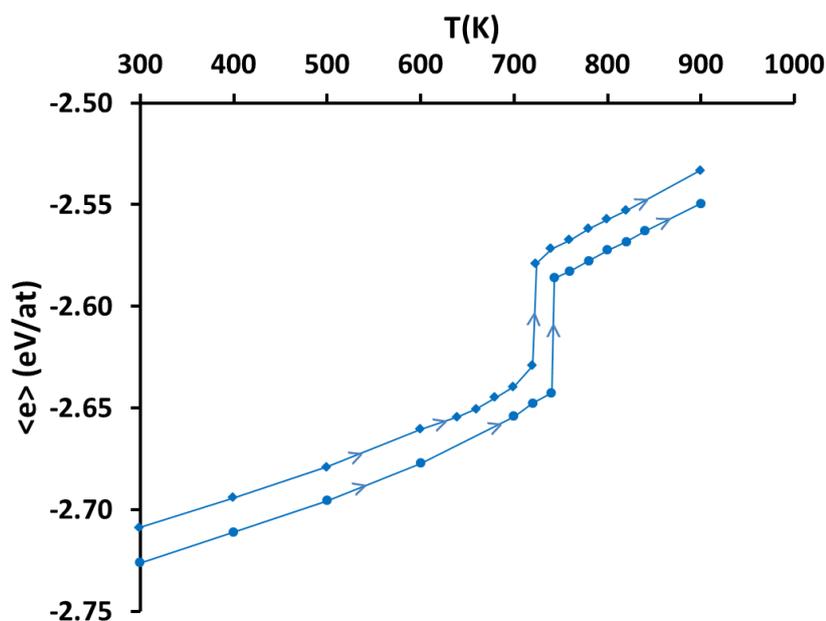


Figure 4.1: Energie moyenne en fonction de la température de l'icosaèdre 309 et de l'octaèdre 405 d'argent non supportés. Diamants : Ih ; cercles : TOh

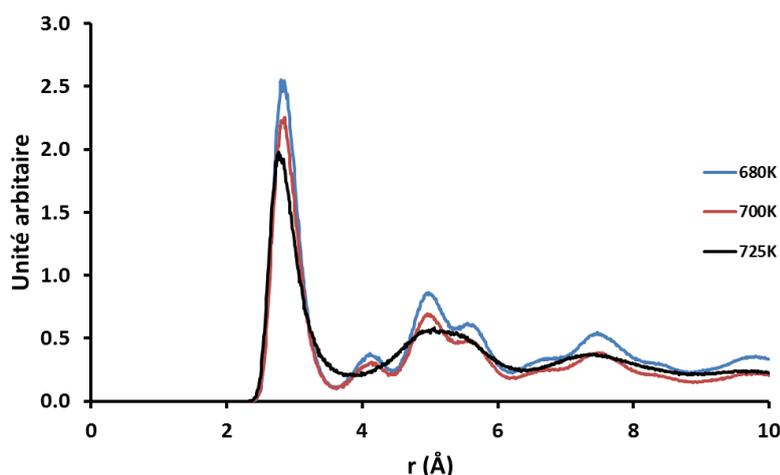


Figure 4.2: Fonction de distribution radiale de l'icosaèdre 309 libre en fonction de la température.

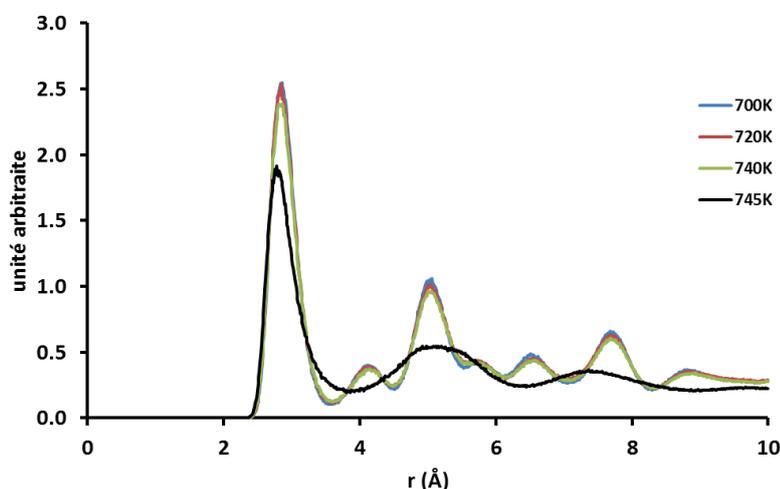


Figure 4.3: Fonction de distribution radiale de l'octaèdre tronqué 405 libre en fonction de la température.

Après avoir déterminé l'intervalle où la fusion des nanoparticules d'argent libres (Ih 309 et TOh 405) se produit, nous nous sommes intéressés à l'influence du support. Nous avons effectué des rampes de montée en température par simulation Monte Carlo pour ces deux nanoparticules déposées sur le support de silice amorphe présentant une surface plane. Pour chaque température nous avons effectué  $5 \times 10^5$  pas Monte Carlo par atome. Le support a été maintenu rigide pour des raisons de temps de calculs qui deviennent importants dû au grand nombre d'atomes du support. Toutefois nous notons que la relaxation des atomes du support à l'interface nanoparticule-support peut jouer un rôle important dans la détermination de la température de fusion des nanoparticules supportées. La figure 4.4 montre les courbes d'énergies moyennes par atome des nanoparticules libres et supportées en fonction de la température. On observe pour les deux nanoparticules, un abaissement de l'énergie interne, qui est dû à l'interaction de la nanoparticule avec le support.

Pour l'icosaèdre 309 déposé sur le support de silice plan, nous avons observé lors de la montée en température une transition entre la phase ordonnée dans l'état solide et la phase désordonnée. La transition se produit entre 700K et 705K. On note une réduction de la température de fusion de l'ordre de 20K entre l'icosaèdre libre de 309 et supporté. À 700K cette transition est initiée par une déstructuration de la nanoparticule imposée par le support de silice à l'interface. Nous pouvons voir sur la figure 4.5, qu'à la température de 700K, la nanoparticule d'argent supportée commence à se déstructurer à l'interface pendant que la partie supérieure de l'agrégat présente encore une structure icosaédrique. Par la suite la nanoparticule se déstructure complètement et passe dans un état désordonné.

Les courbes des fonctions de distributions radiales en fonction de la température (figure 4.6) confortent bien le passage de la phase solide à la phase liquide. On note une disparition du pic premier, deuxième et troisième voisins (à 700K) et l'apparition de pics plus large à 705K (courbe noire).

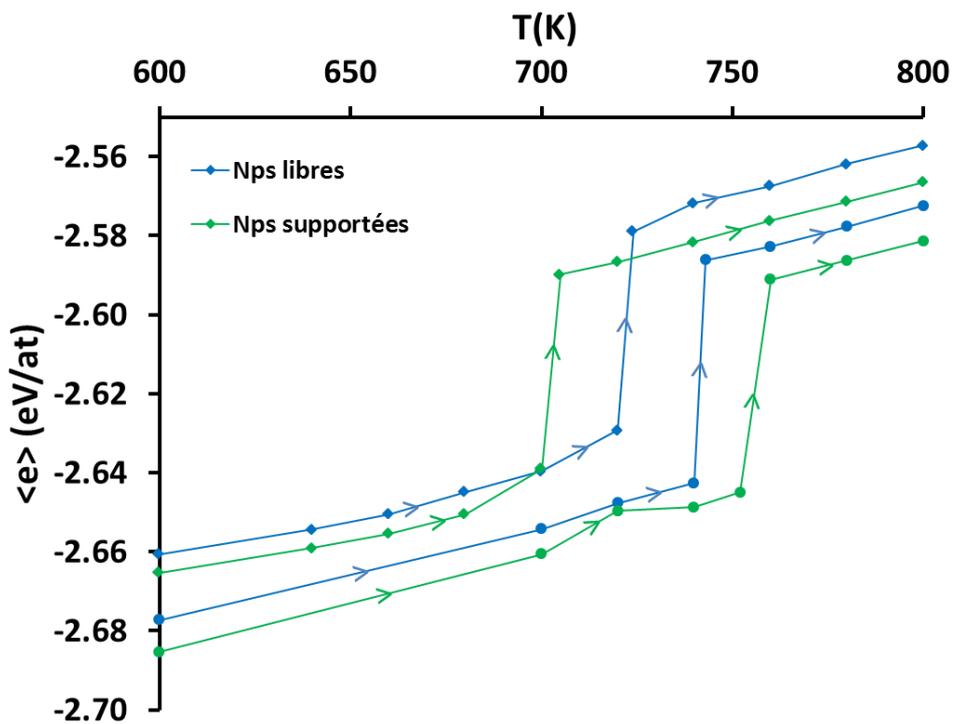


Figure 4.4: Energie moyenne en fonction de la température de l'ih309 (diamants) et du TOh405 (cercles) d'argent libres (bleu) et supportés (vert).

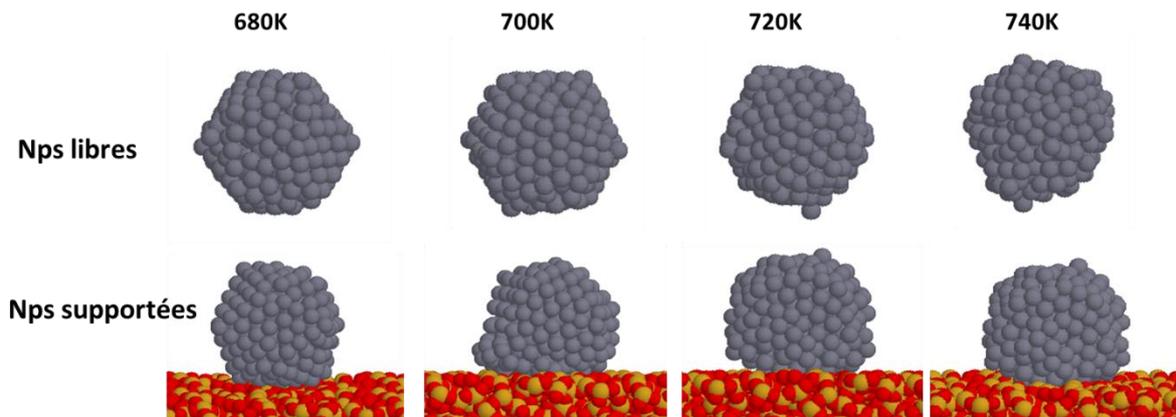


Figure 4.5: Configurations de l'icosaèdre 309 libre et supporté en fonction de la température. En haut nanoparticules libres ; en bas nanoparticules supportées.

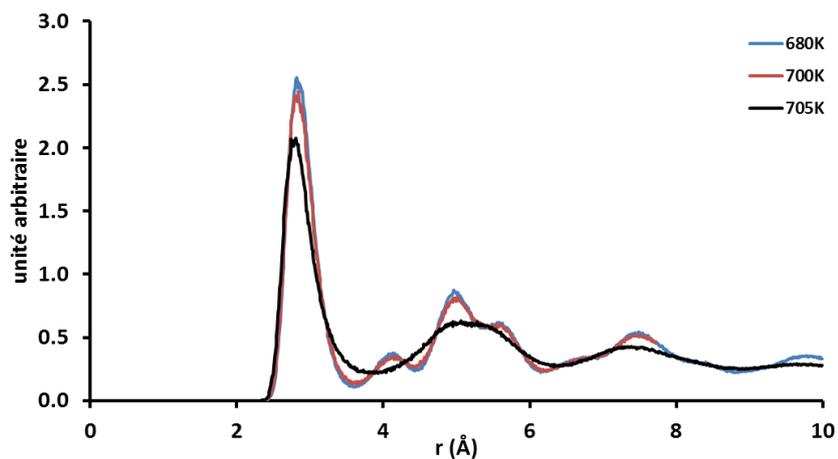


Figure 4.6: Fonction de distribution radiale de l'icosaèdre 309 supporté sur le support de silice amorphe plan en fonction de la température.

Dans le cas de l'octaèdre tronqué de 405 atomes, La température de fusion de la nanoparticule d'argent est comprise entre 740K et 745K pour la nanoparticule libre et entre 750K et 760K pour la nanoparticule supportée comme le montre la courbe d'énergie (figure 4.4) et les fonctions de distributions radiales tracées en fonction de la température (figure 4.7). Soit une différence de température de fusion de l'ordre de 10K entre la nanoparticule supportée et libre. Dans ce cas, on observe une augmentation de la température de fusion sous l'influence du support. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la nanoparticule de structure octaèdre tronqué en orientation (111) sur le support de silice, présente une interface avec un grand nombre d'atomes d'argent. Les atomes d'argent situés à l'interface

ont une mobilité réduite par rapport aux autres atomes de l'agrégat. Cette réduction du nombre de degrés de liberté des atomes à l'interface est à l'origine de l'augmentation de la température de fusion dans le cas l'octaèdre tronqué 405 supporté.

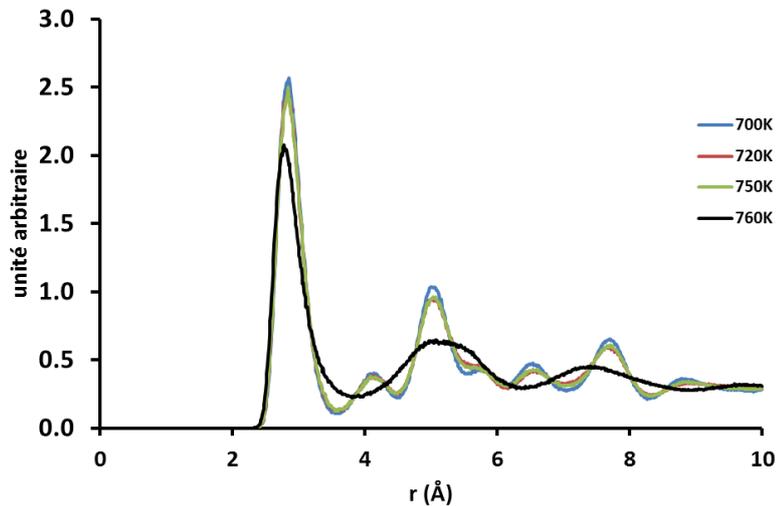


Figure 4.7: Fonction de distribution radiale de l'octaèdre 405 supporté sur le support de silice amorphe plan en fonction de la température.

Nous présentons sur la figure 4.8 quelques configurations de l'octaèdre 405 libre et supporté obtenues en fin de simulation en fonction de la température. On peut observer, dans le cas de la nanoparticule supportée une réorganisation de l'octaèdre tronqué en phase solide entre 700K et 740K. À 700K l'octaèdre tronqué est bien facetté avec la formation d'un plan atomique plus large à l'interface avec le support. A 740K nous avons observé une réorganisation de l'octaèdre tronqué avec l'apparition d'une structure plus aplatie. Cette structure présente huit plans atomiques perpendiculairement à la surface, soit un plan atomique en moins par rapport à la structure obtenue à 700K. Cette restructuration de la nanoparticule peut s'expliquer par le fait que la forme d'équilibre de l'octaèdre tronqué de 405 atomes n'est pas la plus stable lorsqu'elle est déposée sur le support de silice. On a une adaptation de la forme de l'agrégat au support ce qui a été observé à température nulle où nous avons montré l'apparition de tronçatures favorables (tronçatures à l'interface argent-silice en arrachant un ou plusieurs plans atomiques) pour la même intensité d'interaction argent-silice. A 740K le système a eu le temps de se réorganiser pour optimiser son énergie. Cette reconstruction de l'octaèdre tronqué peut s'identifier par la variation de la pente sur la courbe d'énergie moyenne entre 720K et 740K. On peut noter que cette reconstruction de l'octaèdre 405 en un autre octaèdre ne serait très certainement pas observée si on était parti de la structure la plus stable obtenue à température nulle comme configuration initiale.

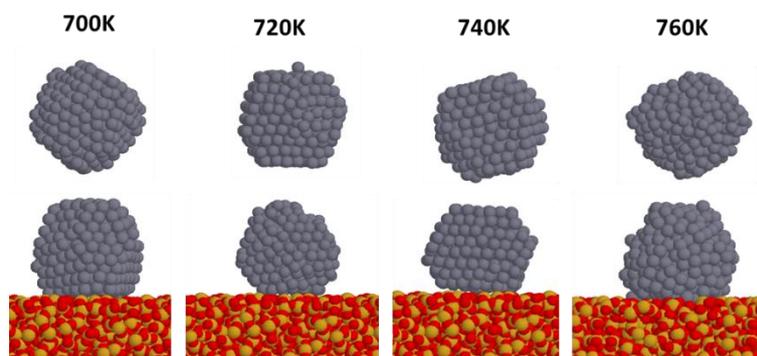


Figure 4.8: Configurations de l'octaèdre tronqué libre et supporté en fonction de la température

Nous avons observé une réorganisation structurale d'un octaèdre tronqué vers un octaèdre tronqué présentant la même forme (même rapport d'aspect) que celui à température nulle. Ce résultat montre que la structure de la nanoparticule supportée à l'équilibre à température nulle n'est pas modifiée pour une température inférieure à la température de fusion c'est-à-dire que l'on n'observe pas de transition structurale avant d'atteindre la fusion. Par ailleurs nous avons montré un faible effet du support de silice amorphe sur la température de fusion de nanoparticules d'argent. Une augmentation de la température de fusion de l'ordre de 10K dans le cas de l'octaèdre tronqué de 405 atomes supporté, et une diminution de l'ordre de 20K dans le cas de l'icosaèdre de 309 atomes. Nous n'avons pas étudié le cas de la descente en température, mais on peut s'attendre à la formation d'une hystérèse *i.e.* qu'on n'a pas une transformation réversible entre la fusion et la recristallisation des nanoparticules. L'apparition de cette hystérèse est a priori un artefact de calcul dû au temps de simulation qui n'est pas assez long puisque le système est de taille finie.

## 4.2 Recristallisation des nanoparticules d'argent supportées.

Après l'étude sur la fusion, nous nous sommes intéressés à la recristallisation des nanoparticules d'argent supportées. Pour assurer une complète fusion des nanoparticules nous avons effectué des simulations à partir de 200K au-dessus de la température de fusion. Les configurations finales de ces nanoparticules à l'état liquide ont ensuite été équilibrées pour engendrer plusieurs configurations initiales que nous avons utilisées pour l'étude de la recristallisation des nanoparticules d'argent supportées.

Notre étude a porté sur les nanoparticules d'argent de 100, 150, 200, 250 et 300 atomes dont les tailles ne correspondent pas a priori à des tailles magiques des structures icosaèdres, décaèdres et octaèdres tronqués. Le choix de ces tailles est justifié par le fait que

nous voulons voir vers quelle structure le système aurait tendance à évoluer pour un nombre d'atome quelconque. Nous avons effectué des simulations pour un temps plus long (correspondant à  $10^7$  pas Monte Carlo par atome) à une température de 50K en-dessous de la température de fusion de ces nanoparticules, où les atomes ont assez de mobilité pour permettre au système de s'organiser. Une autre manière de faire, est d'effectuer un refroidissement avec une vitesse très lente afin d'éviter les problèmes de blocages cinétiques.

Nous présentons d'abord les résultats de la recristallisation de la nanoparticule d'argent de 300 atomes qui a été effectuée sur les deux supports de silice amorphe. Sur chaque support, pour avoir une statistique, nous avons effectué des calculs en partant de cinq configurations différentes non corrélées obtenues en phase liquide à 650K. La figure 4.9 montre les configurations initiales et des configurations obtenues au cours du processus de recristallisation.

Dans le cas de la silice amorphe plane, nous avons obtenu, durant le processus de recristallisation, l'octaèdre tronqué en orientation (111) avec des défauts de structures dans la majorité des cas, soit quatre sur cinq. Ceci peut s'expliquer par le fait que la surface de silice impose sa géométrie plane à la nanoparticule, ce qui favorise la structure octaèdre tronqué qui a un nombre important d'atomes à l'interface avec le support.

Sur le support de silice amorphe rugueux, nous avons observé des structures icosaèdre, une structure constituée d'un mélange de décaèdre et d'octaèdre tronqué, et des octaèdres tronqués présentant des défauts de structure comme le montre la figure 4.9. Ceci peut s'expliquer par l'irrégularité de la surface de silice qui présente des creux où les agrégats ont tendance à s'insérer pour minimiser leurs énergies. Ceci est plus avantageux pour les structures icosaèdres et décaèdres qui peuvent s'orienter sur le sommet ou l'arrête pour accommoder la géométrie de la surface.

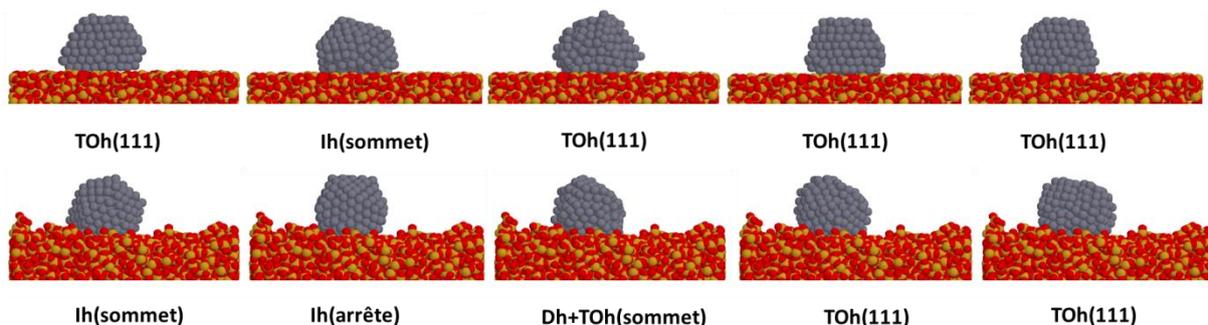


Figure 4.9: Configurations obtenues lors de la recristallisation à 650K d'une goutte d'argent de 300 atomes sur les deux supports de silice plan et rugueux.

Pour les tailles 100, 150, 200 et 250 atomes, nous avons effectué les simulations uniquement sur le support de silice rugueux. Pour  $N=100$ , nous n'avons observé que des structures icosaédriques tronquées à l'interface avec le support et orientées sur le sommet pour les cinq simulations effectuées (voir figure 4.10). Pour  $N=150$ , nous avons obtenu exclusivement des structures icosaédriques tronquées comme dans le cas précédent. Nous représentons ici sur la figure 4.11 une situation où la nanoparticule d'argent adopte une structure icosaédrique non tronquée, composée de l'icosaèdre parfait de 147 atomes plus 3 adatoms. Pour  $N=200$  atomes, nous avons observé à la fois des icosaèdres et des octaèdres tronqués présentant des défauts de structure. Nous avons observé pour les nanoparticules d'argent de 250 atomes, la formation de structures icosaèdre tronqués à l'interface avec le support de silice.

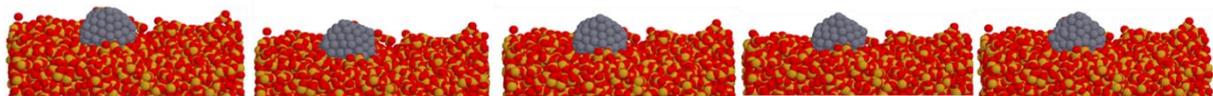


Figure 4.10: Configurations obtenues après convergence lors de la recrystallisation à 550K d'une goutte d'argent de 100 atomes sur le support de silice rugueux. Les structures sont de type icosaèdre, et se situent sur un site attractif correspondant à un creux à la surface de silice.

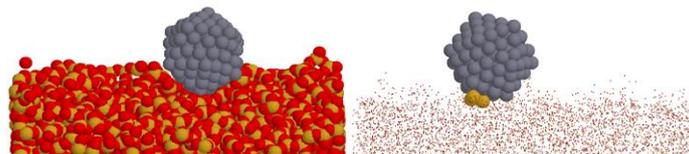


Figure 4.11: Configuration obtenue après recrystallisation à 550K d'une goutte d'argent de 150 atomes sur le support de silice rugueux. Icosaèdre parfait de 147 atomes plus 3 atomes d'argent situés à l'interface.

Un récapitulatif des résultats obtenus lors du processus de recrystallisation des nanoparticules d'argent sur le support de silice amorphe présentant une rugosité en surface est donné par le tableau 4.1 pour  $N=100$ , 150, 200, 250 et 300 atomes.

Tableau 4.1: Tableau récapitulatif des structures obtenues après recrystallisation des nanoparticules d'argent supportées de tailles  $N=100, 150, 200, 250, 300$ .

N=100 (T=550K)	N=150 (T=550K)	N=200 (T=600K)	N=250 (T=650K)	N=300 (T=650K)
lh (5)	lh (5)	lh (4) TOh fautés (1)	lh (5)	lh (2) Dh+TOh (1) TOh fautés (2)

Nous avons par ailleurs étudié le cas des nanoparticules d'argent de taille comprise entre 100 et 150 atomes sur les deux supports de silice amorphe en partant cette fois des gouttes liquides d'argent dont les nombres d'atomes correspondent aux nombres magiques des nanoparticules tronqués. Nous avons étudié trois cas, une goutte de 124 atomes qui correspondrait à un décaèdre tronqué en orientation (100), 137 atomes pour l'icosaèdre tronqué en orientation (111) et 141 atomes pour l'icosaèdre tronqué sur le sommet (voir figure 4.12).



Figure 4.12: Structures des nanoparticules d'argent tronquées : sur la facette (100) (décaèdre 124), sur la facette (111) (icosaèdre 137) et sur le sommet (icosaèdre 141)

Nous avons effectué des simulations à 550K sur les deux supports de silice amorphe (en dessous de la température de fusion), pour 124, 137 et 141 atomes en partant d'une goutte liquide comme configuration initiale. Nous avons obtenu une structure icosaédrique pour 124 atomes d'argent sur les deux supports de silice. Pour  $N=137$  atomes, nous avons observé lors du processus de recristallisation la formation de structure décaèdre sur les deux supports de silice amorphe. Sur le support de silice plan nous avons observé la formation d'un décaèdre présentant un défaut de structure.

Dans le cas du support de silice rugueux, nous avons obtenu un décaèdre constitué de 124 atomes du décaèdre parfait tronqué et 13 atomes supplémentaires localisés à l'interface comme l'illustre la figure 4.13 où les 13 atomes sont représentés en couleur jaune. Pour 141 atomes, nous avons obtenu une structure icosaédrique tronquée sur le sommet sur les deux supports de silice amorphe. Sur le support plan on observe la structure de l'icosaèdre 147 parfait tronqué sur la pointe obtenue en arrachant 6 atomes. Ces résultats permettent de mettre en évidence un effet de la proximité du nombre d'atomes par rapport aux nombres d'atomes magiques (nombres d'atomes correspondant à des structures parfaites tronquées). On a observé cela pour l'icosaèdre 141 et pour le décaèdre 137. On ne retrouve pas toujours la structure attendue c'est-à-dire celle correspondant à un nombre d'atomes d'une structure parfaite tronquée.

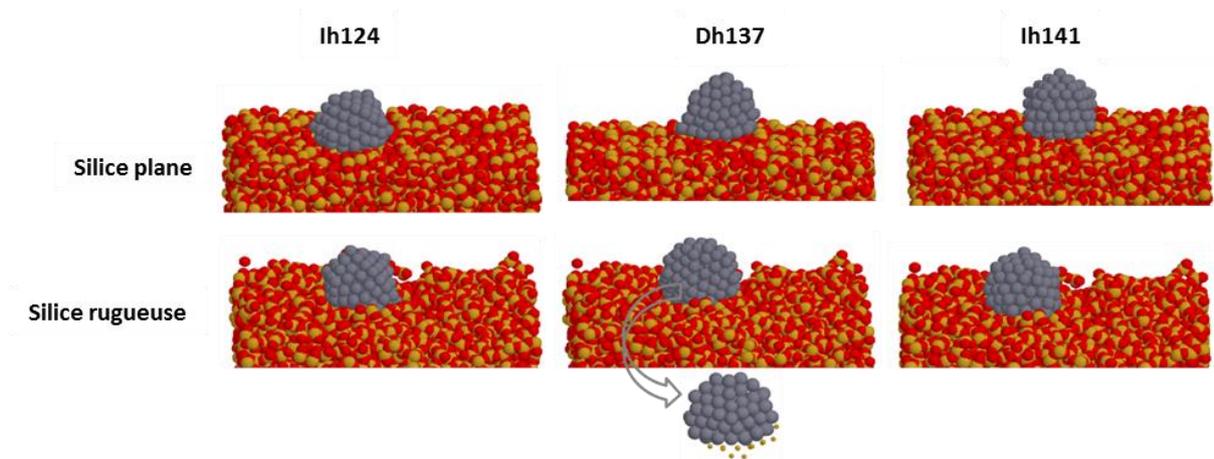


Figure 4.13: Configurations des nanoparticules d'argent supportées sur le support de silice amorphe lisse et rugueuse obtenues à 550K à partir d'une goutte liquide.

Durant le processus de recristallisation en partant de la phase liquide et pour des nombres d'atomes choisis de façons arbitraire (100, 150, 200, 250 et 300 atomes) , nous avons observé la formation de structures majoritairement de type icosaédriques sur le support de silice rugueux à température élevée (juste en dessous de la température de fusion). Ces résultats vont dans le même sens que les résultats obtenus par Doye et Calvo [56] pour les nanoparticules libres avec le potentiel Sutton-Chen. Ils ont observé un déplacement vers les grandes tailles de la transition Ih/Dh avec la température. Nous pouvons dire que la température aide à la formation des structures icosaèdres sur le support de silice amorphe lors de la recristallisation. On note que la rugosité du support peut également jouer un rôle non négligeable à l'interface nanoparticule-support, initiant ainsi la formation de la structure icosaèdre.

En plus des effets de température et du support, la proximité du nombre d'atomes par rapport aux nombres d'atomes magiques et le chemin suivi lors du processus de recristallisation sont des facteurs qui peuvent influencer sur la structure des nanoparticules supportées. Il faudrait faire une étude systématique avec une plus grande statistique pour pouvoir tirer une conclusion sur la prédominance d'une structure par rapport à une autre sur support. Bien que cette étude sur la fusion et la recristallisation ne permet pas d'étudier la stabilité structurale des nanoparticules en température, elle permet toutefois de mieux comprendre les structures de nanoparticules souvent observées expérimentalement lors du recuit ou du refroidissement.

### 4.3 Calculs d'énergie libre : cas de l'argent massif.

Après l'étude des effets de la température sur la structure des nanoparticules d'argent supportées par fusion/recristallisation, il est intéressant d'étudier la stabilité structurale des nanoparticules libres et supportées en température.

A température non nulle, la structure d'équilibre est celle qui minimise l'enthalpie libre du système. Les pressions de vapeur des métaux étant négligeables, l'enthalpie libre de Gibbs (notée  $G$ ) à pression nulle, est en fait identique à l'énergie libre de Helmholtz (notée  $F$ ). Un problème des simulations numériques (dynamique moléculaire ou Monte Carlo) est qu'elles ne permettent pas d'accéder de façon directe à l'énergie libre d'un système. En effet l'énergie libre  $F$  est proportionnelle au logarithme de la fonction de partition du système, qui est directement reliée au volume de l'espace des phases. La difficulté réside dans l'évaluation de cette fonction de partition qui varie très vite pour un système dont les particules sont en interaction. Cependant, la différence d'énergie libre entre deux états peut être déterminée numériquement, par une méthode d'intégration thermodynamique.

La méthode d'intégration thermodynamique consiste à déterminer l'énergie libre du système à partir de l'énergie libre d'un état de référence qui est parfaitement connue. Le formalisme utilisé pour calculer cette différence d'énergie libre est la méthode du paramètre de couplage de Kirkwood [127]. L'idée est de faire basculer progressivement le système d'énergie potentielle  $U_\lambda$ , de l'état connu (état de référence) dont le potentiel d'interaction est  $U_h$  vers l'état réel du système où les interactions entre atomes sont décrites par le potentiel d'interaction  $U$ . Ce passage du système de l'état de référence vers l'état réel peut être contrôlé par un paramètre de couplage  $\lambda$ . Pour  $\lambda = 0$ ,  $U_\lambda$  correspond à l'énergie potentielle du système de référence et pour  $\lambda = 1$ , on retrouve l'énergie potentielle du système réel :

$$U_\lambda = (1 - \lambda)U_h + \lambda U \quad (1)$$

La relation importante de cette méthode est donnée par la dérivée de l'énergie libre  $F$  par rapport au paramètre  $\lambda$  :

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{dU_\lambda}{d\lambda} \right\rangle_\lambda = \langle U - U_h \rangle_\lambda \quad (2)$$

où  $\langle \rangle_\lambda$  représente la moyenne d'ensemble pour le système d'énergie potentielle  $U_\lambda$ . Elle doit être évaluée avec le potentiel d'interaction  $U_\lambda$ . L'intégration de la relation (2) permet d'obtenir la différence d'énergie libre  $\Delta F_1$  entre le système réel et le système de référence.

$$F_{\lambda=1} - F_{\lambda=0} = \Delta F_1 = \int_0^1 \langle U - U_h \rangle_\lambda d\lambda \quad (3)$$

où  $F_{\lambda=0}$  est l'énergie libre du système de référence et  $F_{\lambda=1}$  l'énergie libre du système réel. L'importance de cette relation est que la différence d'énergie libre est exprimée comme la somme de moyennes d'ensembles, pouvant être calculées directement par simulation. En principe l'intégration thermodynamique peut être effectuée en utilisant n'importe quelle forme de potentiel d'interaction  $U_\lambda$  tant que ce potentiel est dérivable et satisfait les conditions aux limites c'est-à-dire en  $\lambda = 0$  et  $\lambda = 1$  [93]. Cependant l'interpolation linéaire est pratique parce que dans ce cas on connaît le signe de la dérivée seconde de F. La dérivée par rapport à  $\lambda$  de la relation (2) nous donne :

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial^2 \lambda} \right) = -k_B T \left\{ \langle (U - U_h)^2 \rangle_\lambda - \langle U - U_h \rangle_\lambda^2 \right\} \leq 0 \quad (4)$$

C'est à dire que  $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$  ou  $\langle U - U_h \rangle_\lambda$  décroît lorsque  $\lambda$  augmente.

Dans un solide, le choix usuel de l'état de référence est le cristal d'Einstein (*i.e.* un système d'oscillateurs harmoniques indépendants centrés sur les positions moyennes des atomes dans l'ensemble correspondant au potentiel U) dont l'expression de l'énergie libre est connue. Le potentiel d'interaction du cristal d'Einstein est donnée par  $U_h = U_0 - \frac{1}{2} m \omega^2 \sum_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{i0})^2$ , où les  $\vec{r}_{i0}$  sont les positions des atomes dans le cristal parfait,  $m$  la masse de chaque atome,  $U_0$  l'énergie du cristal parfait et  $\omega$  la fréquence des oscillations. L'énergie libre du cristal d'Einstein à la température T peut être calculée analytiquement par la relation (5) [93].

$$F_{\lambda=0} = U_0 - 3Nk_B T \ln\left(\frac{T}{T_E}\right) \quad (5)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T_E = h\omega/2\pi k_B$  est la température d'Einstein et  $h$  la constante de Planck.

L'énergie libre du système peut alors être calculée à une température donnée par la relation (3). Nous avons déterminé l'énergie libre du système pour trois températures 300K, 750K et 1200K, choisies dans la phase solide du cristal d'argent.

Pour prendre en compte l'expansion thermique du volume du cristal d'Einstein, nous avons effectué des simulations Monte Carlo à pression nulle dans l'ensemble NPT (*i.e.* à nombre d'atome, pression et température constante) sur un cristal cfc d'argent de 256 atomes aux trois températures.  $2 \times 10^4$  pas Monte Carlo par atome par bloc (avec 500 blocs MC pour chaque température) où les  $10^4$  premiers sont utilisés pour équilibrer le système et les  $10^4$

suivants pour le calcul du volume moyen du cristal. Nous avons obtenu respectivement pour les trois températures, des paramètres de maille 4.11Å, 4.16Å et 4.23Å.

Une série de simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique permet de déterminer les moyennes d'ensemble  $\langle U - U_h \rangle_\lambda$  pour différentes valeurs de  $\lambda$  comprises entre 0 et 1. Nous avons effectué les calculs pour chacune des trois températures.

Le choix de  $w$  a été effectué en faisant l'approximation harmonique du potentiel subi par un atome dans le cristal réel. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.14 pour des amplitudes de déplacement inférieures ou égales en valeur absolue à 0.1 Å (amplitude de déplacement d'un atome dans le cristal à 300K) le potentiel subi par un atome dans le cristal et son approximation harmonique sont superposés. Nous avons obtenu  $w = 14.85 \times 10^{12}$  rad/s ce qui correspond à une valeur de  $T_E = 108$  K. Pour les températures de 750K et 1200K nous avons obtenu respectivement  $w = 12.83 \times 10^{12}$  rad/s ( $T_E = 98$  K) et  $w = 10.87 \times 10^{12}$  rad/s ( $T_E = 83$  K).

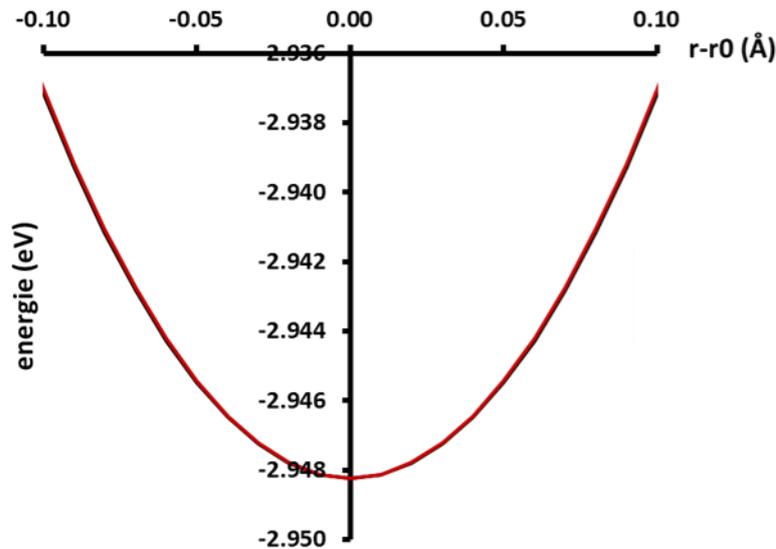


Figure 4.14: Potentiel subi par un atome dans le cristal d'argent (en noir) ; approximation harmonique du potentiel d'un atome dans le cristal (en rouge)

Les valeurs de  $\Delta F$  ont été obtenues en intégrant les courbes  $\langle U - U_h \rangle$  de la figure 4.15. Nous avons utilisé la méthode d'intégration de Gauss-Legendre avec six points en  $\lambda$  compris entre 0 et 1. Cette méthode permet d'approcher numériquement la valeur d'une intégrale définie. L'intégrale est remplacée par une somme pondérée prise en un certain nombre de points du domaine d'intégration où les  $n$  points sont les racines du  $n$ ème polynôme de

Legendre. Cette méthode d'intégration permet d'obtenir de bons résultats avec un nombre de points assez réduit, pourvu que la fonction à intégrer ne présente pas de trop grandes variations.

Des simulations Monte Carlo à volume constant dans l'ensemble canonique ont été effectuées pour chacune des températures 300K, 750K et 1200K dans la phase solide, en appliquant les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Pour chaque température nous avons effectué  $2 \times 10^4$  pas Monte Carlo par atome par bloc (avec 500 blocs MC pour chaque température) où les  $10^4$  premiers sont utilisés pour équilibrer le système et les  $10^4$  suivants pour déterminer les moyennes d'ensemble de  $\langle U - U_h \rangle_\lambda$ .

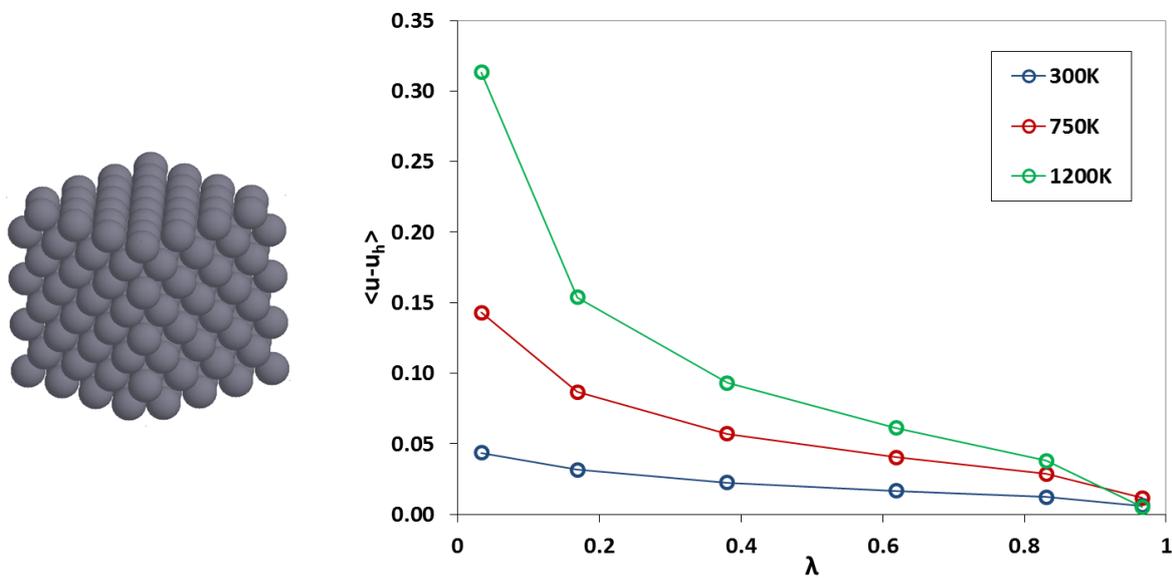


Figure 4.15: Valeur moyenne de  $U - U_h$  par atome à 300K, 750K et 1200K en fonction du paramètre  $\lambda$

On obtient une diminution de  $\langle U - U_h \rangle$  en fonction de  $\lambda$  comme attendu d'après la relation (4). Pour  $\lambda$  faible, l'énergie potentielle du système  $U_\lambda$  est essentiellement décrite par l'approximation harmonique du potentiel  $U_h$ , qui augmente avec la température. Lorsque  $\lambda$  se rapproche de 1, le système est gouverné par le potentiel d'interaction du métal d'argent (potentiel TBSMA). L'énergie libre du cristal d'Einstein  $f_E$ , la différence d'énergie libre entre l'état réel du système et l'état de référence  $\Delta f$  et l'énergie libre du système réel  $f$ , pour les trois températures de  $T_0$  sont données dans le tableau 4.2 en eV/at pour un cristal d'argent.  $f$ ,  $\Delta f$  et  $f_E$  représentent des énergie libres par atomes.

Cette méthode permet de déterminer l'énergie libre du système à une température donnée. Il existe ensuite un moyen rapide permettant de déterminer l'évolution en température de l'énergie libre.

Tableau4.2: Energie libre par atome du cristal d'argent pour les températures 300K, 750K et 1200K.  $f$  énergie libre du cristal réel,  $f_E$  énergie libre du cristal d'Einstein,  $\Delta f$  la différence d'énergie libre entre le cristal réel et le cristal d'Einstein.

argent cfc	$f_E(T_0)$ (eV/at)	$\Delta f(T_0)$ (eV/at)	$f(T_0)$ (eV/at)
$T_0 = 300K$	-3.03	0.02	-3.01
$T_0 = 750K$	-3.24	0.06	-3.18
$T_0 = 1200K$	-3.50	0.1	-3.40

L'énergie libre  $F$  à la température  $T$ , est reliée à l'énergie interne  $U$  et à l'entropie  $S$  du système par la relation

$$F = U - TS \quad (6)$$

En remplaçant dans la relation (6) l'entropie du système qui est donnée par la relation

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) \quad (7)$$

On peut déterminer l'énergie libre du système à toute température  $T$  par la relation thermodynamique (8)

$$\frac{F(T)}{T} - \frac{F(T_0)}{T_0} = - \int_{T_0}^T \frac{U(\tau)}{\tau^2} d\tau \quad (8)$$

où  $T_0$  est la température de référence,  $f=F/N$  et  $u=U/N$  sont respectivement l'énergie libre et l'énergie interne par atome du système.

Pour calculer l'énergie libre du système en fonction de la température, il nous reste donc à déterminer l'expression analytique de l'énergie interne qui sera ensuite injectée dans le terme de droite de l'équation (8). La courbe de l'énergie interne par atome du cristal d'argent en température  $\langle u(T) \rangle$  a été paramétrée sur un polynôme d'ordre trois à partir des énergies obtenues par des simulations dans l'ensemble NPT à pression nulle, pour sept températures comprises entre 300K et 1200K dans la phase solide (voir figure 4.16).

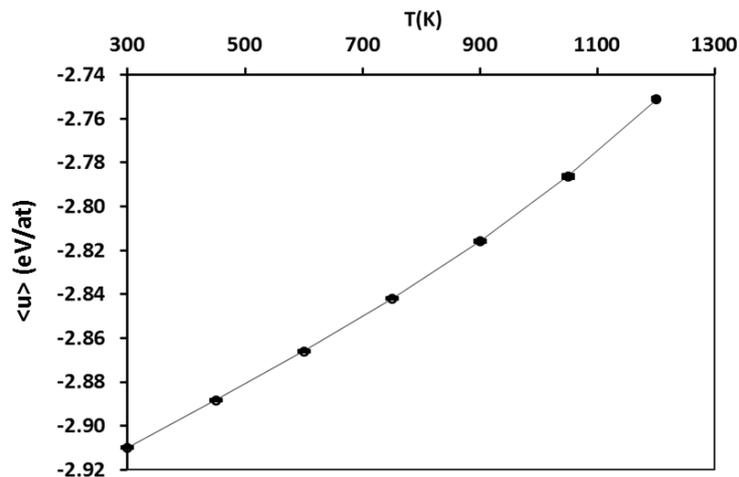


Figure 4.16 : Energie interne par atome du cristal d'argent en fonction de la température : points résultats obtenus par simulation MC et la courbe le polynôme d'ordre 3 ajusté sur les résultats de simulations  $u(T)=a_0+a_1T+a_2T^2+a_3T^3$  avec  $a_0=-2.96$  eV/at  $a_1=1.71 \times 10^{-4}$  eV/at.K,  $a_2=-1.91 \times 10^{-5}$  eV/at.K<sup>2</sup> et  $a_3=4.82 \times 10^{-6}$  eV/at.K<sup>3</sup>

La figure 4.17 montre la courbe d'énergie libre du cristal d'argent en fonction de la température. On note une diminution de l'énergie libre avec l'augmentation de la température ce qui est dû à l'augmentation de la contribution entropique lorsque la température du système augmente. Nous avons reporté sur la courbe les points correspondant aux résultats obtenus à 300K, 750K et 1200K à partir de l'état de référence. On observe une bonne cohérence thermodynamique dans le calcul de l'énergie libre du cristal d'argent (moins de 1% d'écart).

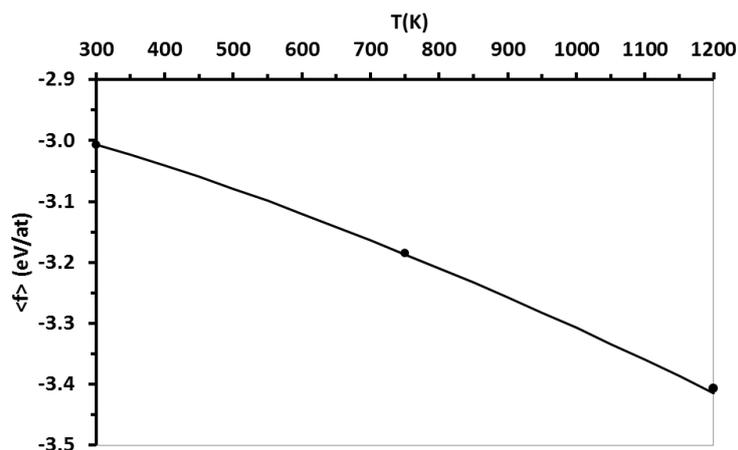


Figure 4.17: Energie libre du cristal d'argent en fonction de la température dans la phase solide. Les points représentent les valeurs de l'énergie libre obtenues par intégration en  $\lambda$  et le trait plein la courbe d'énergie libre obtenue par intégration thermodynamique en température.

#### 4.4 Calcul d'énergie libre : cas de la surface d'argent

L'énergie libre de surface présente une grande contribution dans le calcul de l'énergie libre totale des nanoparticules. Elle correspond à l'énergie libre par unité de surface qu'il faut pour créer deux surfaces d'aire égales à partir d'un cristal massif. L'énergie libre de surface est donc donnée par :

$$\gamma^{surf} = \frac{F_{lamelle} - F_{massif}}{2A_s} \quad (8)$$

où  $F_{lamelle}$  est l'énergie libre de la lamelle,  $F_{massif}$  est l'énergie libre du cristal et le facteur 2 compte pour les deux surfaces libres créées. Nous avons déterminé l'énergie libre de la lamelle en utilisant la même démarche que celle du massif. Nous avons étudié le cas des surfaces (111) et (100) qui présentent les énergies de surfaces les plus faibles.

Pour prendre en compte l'expansion thermique des lamelles, nous avons effectué des simulations Monte Carlo à pression nulle dans l'ensemble NPT pour les deux lamelles d'argent (100) et (111) comportant respectivement 256 et 336 atomes à la température 300K. La lamelle (100) présente une épaisseur de huit plans atomiques de dimension 16.36 Å x 16.36 Å et la lamelle (111) six plans atomiques et une surface de 20.24 Å x 20.44 Å. Dans les deux cas, on peut considérer que les lamelles sont suffisamment épaisses pour rendre compte de la contribution volumique. Les calculs ont été effectués en appliquant les conditions aux limites périodiques dans les deux directions du plan perpendiculaires aux surfaces des lamelles. Les dimensions moyennes de lamelles obtenues par simulation sont respectivement 16.25Å x 16.25Å pour la lamelle (100) et 20.03Å x 20.23Å pour la lamelle (111). Elles sont proches à celles obtenues dans le massif.

Comme dans le cas du cristal d'argent, nous avons calculé la différence d'énergie libre  $\Delta F$  entre la lamelle réelle et la lamelle d'Einstein par simulations Monte Carlo dans l'ensemble canonique, à la température de référence 300K. A partir des dimensions des deux lamelles (100) et (111) et pour  $\omega = 14.85 \times 10^{12}$  rad/s (valeur obtenue dans le cas du massif), les calculs ont été effectués en appliquant les conditions aux limites périodiques dans les deux directions du plan des lamelles.  $10^4$  pas Monte Carlo par atomes et par bloc ont été effectués dont la première moitié pour équilibrer le système et la seconde pour évaluer la moyenne d'ensemble de  $U - U_h$ . Les valeurs de  $\Delta F$  ont été obtenues en intégrant les courbes  $\langle U - U_h \rangle$  de la figure 4.18.

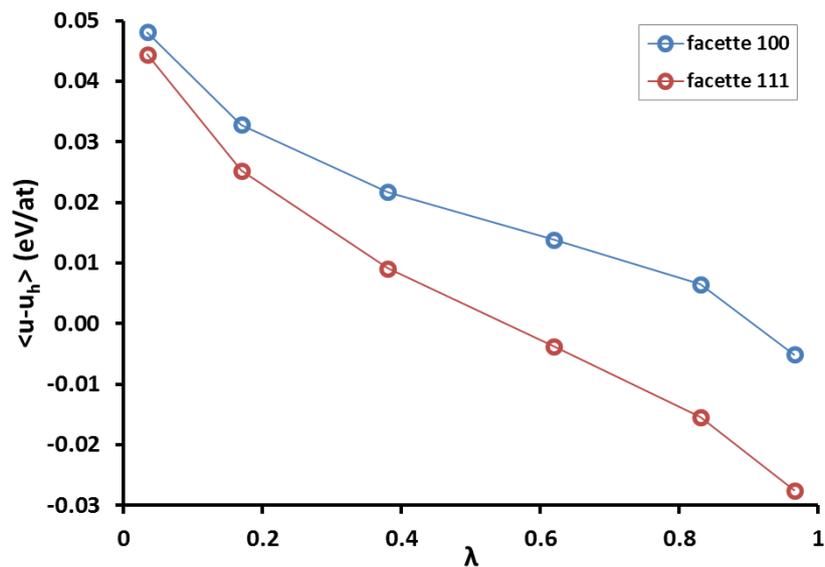


Figure 4.18: Valeur moyenne de  $u-u_i$  à 300K en fonction du paramètre  $\lambda$ . bleu : lamelle (100) ; rouge : lamelle (111).

Pour déterminer la dépendance en température de l'énergie interne des deux lamelles, des simulations dans l'ensemble NPT à pression nulle ont également été effectuées pour des températures comprises entre 300 K et 750 K dans la phase solide. Les valeurs des énergies moyennes par atomes obtenues ont été ajustées sur un polynôme d'ordre 3 comme dans le cas du massif (voir figure 4.19 pour les lamelles (100) et (111)). On observe que l'énergie moyenne par atome de la lamelle (100) est plus faible que celle de la lamelle (111). Ce qui est étonnant puisque la facette (111) est plus dense et présente un grand nombre de liaisons et donc on s'attend a priori à une énergie moyenne par atome plus faible. Ce résultat s'explique par le fait que nous avons utilisé une lamelle (111) dont le rapport volume sur surface est moins important que celle de la lamelle (100).

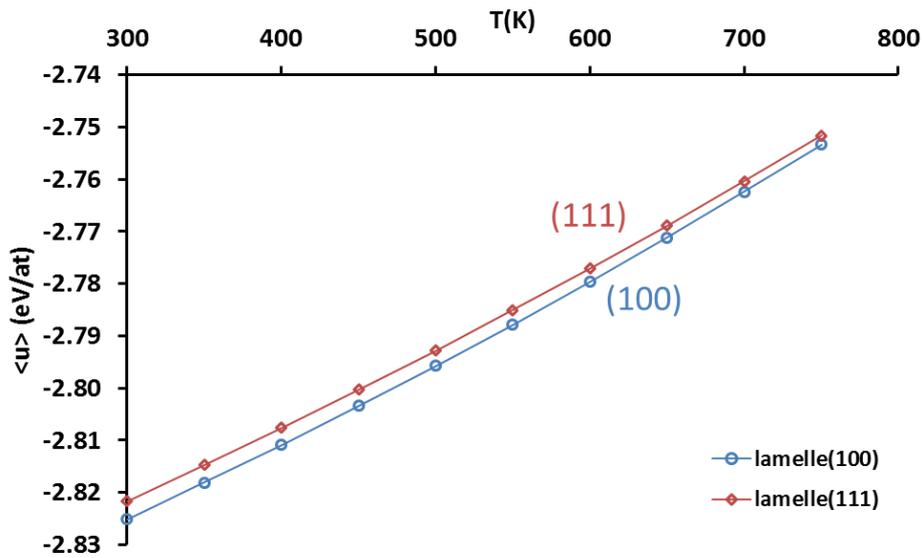


Figure 4.19: Energie interne par atome des lamelles (100) et (111) d'argent en fonction de la température. Points : résultats obtenus par simulation MC ; traits : polynôme d'ordre 3 ajusté sur les résultats de simulations  $u(T)=a_0+a_1T+a_2T^2+a_3T^3$  avec  $a_0=-2.87$  eV/at,  $a_1=1.29 \times 10^{-4}$  eV/at.K,  $a_2=-1.36 \times 10^{-6}$  eV/at.K<sup>2</sup>, et  $a_3=2.67 \times 10^{-6}$  eV/at.K<sup>3</sup> pour la facette (100) et  $a_0=-2.86$  eV/at,  $a_1=1.28 \times 10^{-4}$  eV/at.K,  $a_2=-1.34 \times 10^{-6}$  eV/at.K<sup>2</sup>, et  $a_3=2.33 \times 10^{-6}$  eV/at.K<sup>3</sup>

L'énergie libre de la lamelle réelle  $f$ , l'énergie libre de la lamelle d'Einstein  $f_E$  et la différence d'énergie libre par atome entre la lamelle d'Einstein et la lamelle réelle  $\Delta f$  à la température de référence 300K sont données dans le tableau 4.3 pour les deux surfaces.

Tableau 4.3: Energie libre par atome des lamelles (100) et (111) à la température de référence  $T_0=300$ K.  $f$  énergie libre de la lamelle réelle,  $f_E$  énergie libre de la lamelle d'Einstein,  $\Delta f$  la différence d'énergie libre entre la lamelle réelle et la lamelle d'Einstein. Pour  $\omega = 14.85 \times 10^{12}$  rad/s

$T_0 = 300$ K	$f_E(T_0)$ (eV/at)	$\Delta f(T_0)$ (eV/at)	$f(T_0)$ (eV/at)
(100)	-2.9435	0.0191	-2.9244
(111)	-2.9254	0.0045	-2.9209

L'intégration en température nous permet de déterminer l'énergie libre des lamelles en fonction de la température  $T$ . La figure 4.20 présente l'énergie libre par atome des lamelles (100) et (111) dans la phase solide où on observe une diminution de l'énergie libre lorsque la température augmente. Ce qui est dû à l'augmentation de l'entropie du système avec la température. Pour des même raisons mentionné dans le cas de l'énergie interne on a une énergie libre par atome de la lamelle (100) plus faible que celle de la lamelle (111).

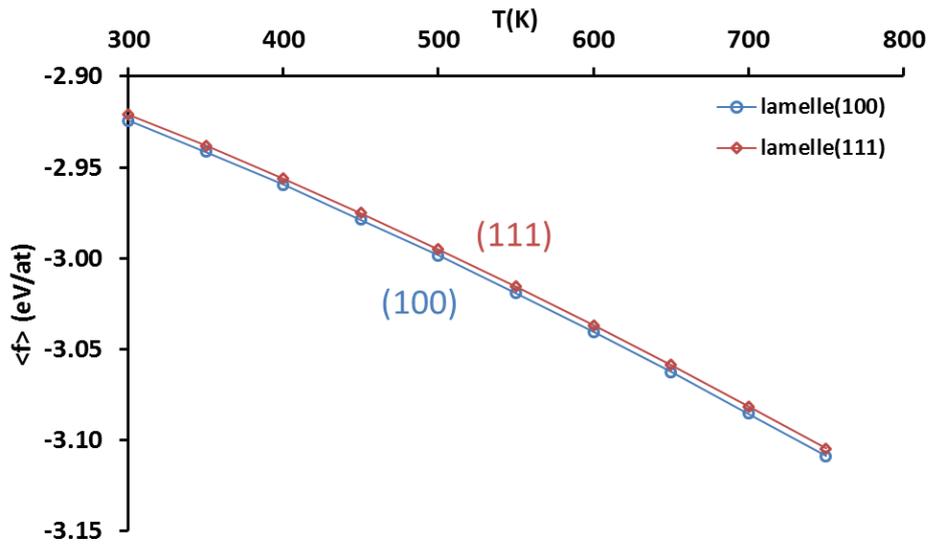


Figure 4.20: Energie libre par atome des lamelles (100) et (111) en fonction de la température; en bleu : facette (100), en rouge : facette (111)

A partir de l'énergie libre de volume et des énergies libres des lamelles, nous avons déterminé l'énergie libre de surface des facettes en fonction de la température. La figure 4.21 montre l'évolution avec la température de l'énergie de surface (en  $J/m^2$ ) des facettes (100) et (111). Nous avons également inséré la valeur de l'énergie libre à température nulle (cercle plein à 0K) sur la figure 4.21). On observe une décroissance de l'énergie libre de surface avec la température. Comme à température nulle, l'énergie de surface de la facette (111) est plus faible que celle de la facette (100) lorsque la température augmente ceci est dû au fait que la facette (111) présente un nombre de liaisons plus important Ag-Ag que celle de la facette (100).

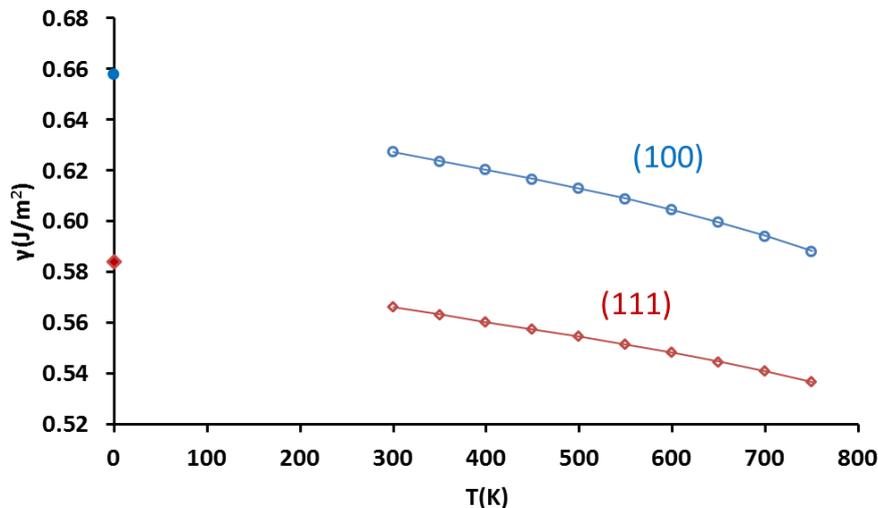


Figure 4.21: Energie libre de surface des facettes (100) et (111) en  $J/m^2$  en fonction de la température. Cercle plein à 0K ; en bleu : facette (100), en rouge : facette (111)

## 4.5 Calcul d'énergie libre : cas des nanoparticules d'argent

Nous nous sommes enfin intéressés au calcul d'énergie libre des nanoparticules d'argent libres de structure icosaèdre, décaèdre et octaèdre tronqué en fonction de la taille et de la température par intégration thermodynamique comme nous l'avons fait dans le cas du cristal d'argent. Nous avons déterminé les énergies libres pour les icosaèdres parfaits de 55, 147, 309 et 561 atomes, pour les décaèdres de 75, 146, 192, 318 et 766 atomes et pour les octaèdres tronqués de 405 et 807 atomes correspondant aux tailles magiques des différentes structures.

Les nanoparticules étant de dimensions finies, tous les calculs ont été effectués dans l'ensemble canonique. Nous avons pris une boîte assez grande pour éviter les effets de conditions aux limites périodiques. Nous avons utilisé une boîte cubique de dimension 50Å pour toutes les tailles. Nous avons effectué des simulations Monte Carlo pour déterminer les moyennes d'ensemble  $\langle U - U_h \rangle_\lambda$  pour chaque valeur de  $\lambda$  et pour chacune des nanoparticules d'argent à la température de référence 300K. Nous avons présenté sur la figure 4.22 le cas des nanoparticules de structures icosaédriques. L'intégration de  $\langle U - U_h \rangle_\lambda$  permet de déterminer la différence d'énergie libre  $\Delta F$  entre l'état réel et l'état de référence, pour toutes les tailles et structures à la température de référence. L'énergie libre par atome d'une nanoparticule  $f$ , l'énergie libre par atome d'une nanoparticule d'Einstein  $f_E$  et la différence d'énergie libre par atome entre une nanoparticule d'Einstein et la nanoparticule réelle  $\Delta f$ , sont données dans le tableau 4.4 pour les trois structures et pour différentes tailles. Nous notons que les simulations ont été effectuées pour une même fréquence des oscillations  $\omega$  obtenue dans le cas du massif.

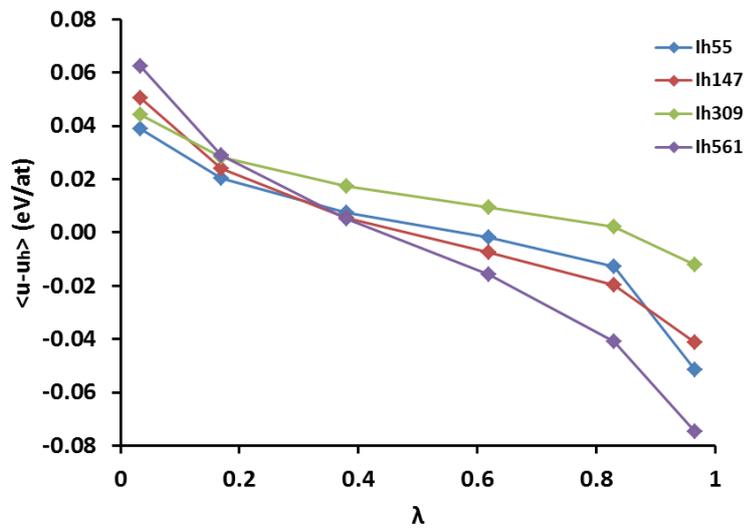


Figure 4.22: Valeur moyenne de  $u-uh$  à 300K en fonction du paramètre  $\lambda$  pour les structures icosaédres de 55, 147, 309 et 561 atomes.

Table 4.4 : Energie libre par atome des nanoparticules d'argent à la température de référence  $T_0=300K$ .  $f$  énergie libre réelle,  $f_E$  énergie libre d'Einstein,  $\Delta f$  la différence d'énergie libre réelle et d'Einstein.

Structure	Taille (atomes)	$f_E$ (eV/at)	$\Delta f$ (eV/at)	$f$ (eV/at)
lh	55	-2.67	0.0016	-2.6684
lh	147	-2.77	0.012	-2.758
lh	309	-2.83	0.014	-2.816
lh	561	-2.86	-0.005	-2.885
Dh	75	-2.70	-0.013	-2.687
Dh	146	-2.77	-0.013	-2.783
Dh	192	-2.79	-0.014	-2.804
Dh	318	-2.83	0.016	-2.814
Dh	766	-2.89	-0.003	-2.893
TOh	405	-2.80	0.007	-2.793
TOh	807	-2.88	0.012	-2.868

Nous avons ensuite effectué l'intégration en température pour déterminer les valeurs d'énergies libres des nanoparticules. La figure 4.24 montre l'énergie libre des nanoparticules d'argent de structures icosaèdres, décaèdres et octaèdre tronqué à la température de 300K. On observe des énergies libres très proches entre les structures. Les barres d'erreurs sont assez larges et montrent que pour pouvoir tirer une conclusion claire sur la stabilité structurale des nanoparticules à cette température. Il faudrait effectuer les simulations sur un temps plus long.

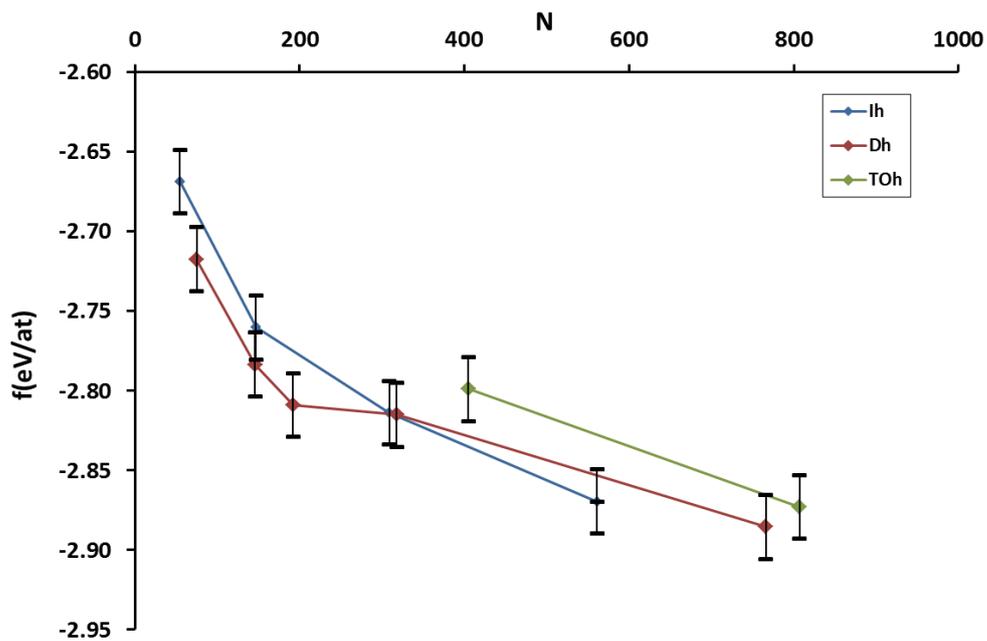


Figure 4.24: Energie libres par atomes des structures icosaèdre, décaèdre et octaèdre tronqué en fonction du nombre d'atome à 300K. En bleu : Ih ; en rouge : Dh ; en rouge : TOh.

## 4.6 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence une transition structurale au cours de la fusion de nanoparticules d'argent supportées. Dans le cas de l'octaèdre tronqué de 405 atomes nous avons noté une restructuration de l'agrégat vers une structure présentant un rapport d'aspect plus faible (structure stable à température nulle) pour minimiser son énergie. Ce résultat montre que la structure de la nanoparticule supportée à l'équilibre à température nulle n'est pas modifiée pour une température inférieure à la température de fusion c'est-à-dire que l'on n'observe pas de transition structurale avant d'atteindre la fusion. Nous avons obtenu une augmentation de la température de fusion de l'ordre de 10K pour l'octaèdre tronqué. Par contre, nous avons obtenu une diminution de la température de fusion de l'ordre de 20K pour l'icosaèdre 309 supporté. L'étude sur la recristallisation des nanoparticules supportées a montré une formation majoritaire des structures icosaédres pour des tailles allant jusqu'à 300 atomes. Cette étude sur la fusion et la recristallisation permet de comprendre la variété des structures de nanoparticules pouvant être observées expérimentalement lors du recuit ou du refroidissement. Selon qu'on monte où que l'on descend en température, on peut obtenir des structures différentes du fait que le chemin suivi n'est pas le même. Pour pouvoir discriminer les différentes structures, en termes de stabilité à température non nulle, le calcul d'énergie libre a été effectué dans un premier temps sur les nanoparticules libres à 300K. Les résultats ont montré que nous n'avons pas assez de précision pour discriminer les différentes structures. D'où la nécessité d'effectuer des simulations sur des temps plus long pour réduire le bruit thermique et avoir des valeurs plus précises de l'énergie libre des nanoparticules.

## Conclusion générale

La problématique de ce travail visant à étudier l'influence du support de silice sur la structure des nanoparticules en particulier l'argent qui a fait l'objet de notre étude s'est composée en trois aspects. L'écriture d'un code fortran et de sa validation sur les résultats connus de la littérature sur les nanoparticules libres, la détermination de potentiel interatomique permettant de décrire l'interaction argent-silice et enfin l'utilisation d'un tel potentiel pour l'étude de la stabilité structurale des nanoparticules à température nulle et non nulle.

Dans un premier temps nous avons fait une approximation forte en supposant que le support de silice amorphe pouvait être considéré comme un support lisse dont l'interaction avec la nanoparticule déposée est décrite par un puits carré où seuls les atomes de la première couche interagissent avec le support. Cette hypothèse du support parfaitement lisse nous a permis d'avoir des informations sur la stabilité structurale des nanoparticules d'argent en fonction de l'intensité de l'interaction argent-support. Pour de très faibles interactions, nous avons observé que la transition Ih/Dh est relativement stable, tandis que la transition Dh/TOh se déplace vers les petites nanoparticules. Par contre lorsque l'intensité de l'interaction argent-support augmente, les transitions se rejoignent (avec disparition des structures Dh) et on a quasi simultanément la disparition des structures Ih : seules les structures TOh en orientation (111) sur le support sont alors stables et on retrouve des formes d'équilibres en bon accord avec le théorème de Wulff-Kaishew.

Nous avons par la suite cherché à décrire de façon plus réaliste le support en déterminant l'intensité de l'interaction argent-silice. Nous avons attaqué le problème de deux manières, d'une part en utilisant les calculs quantiques pour avoir un ordre de grandeur de l'interaction argent-silice. Et d'autre part sur la base de données expérimentale d'angles de mouillages de nanoparticules d'argent sur le support de silice. Nous avons aussi trouvé dans la littérature un calcul d'énergie d'adsorption d'un atome d'argent au-dessus d'une surface de quartz. Ces résultats nous ont permis dans un premier temps d'ajuster un potentiel d'interaction simple de type Lennard-Jones permettant de décrire l'interaction argent-silice. Afin d'affiner les résultats nous avons effectué des calculs DFT pour un atome et pour un plan d'argent au-dessus de la surface de cristobalite (polymorphe de silice cristalline ayant la même densité que la silice amorphe) pour différents degrés d'hydroxylation de la surface.

Les résultats obtenus montrent que l'interaction argent-silice est relativement faible si on se place dans la situation où la surface est totalement ou partiellement hydroxylée. L'ordre de

grandeur de cette interaction confirme clairement que la partie importante de l'interaction proviendrait des forces de dispersions que nous n'avons pas prises en compte. Dans le cas de la surface non hydroxylée nous avons observé une énergie d'adhésion élevée due à la formation des liaisons iono-covalentes Ag-O à l'interface argent-silice. À partir de ces jeux de données nous avons déterminé les paramètres du potentiel argent-silice correspondant à chaque situation. Afin de pouvoir prendre en compte, du moins de façon effective les termes de dispersions nous avons utilisé les résultats d'angles de mouillages en phase liquide tirés de la littérature et ceux déterminés en phase solide au sein du laboratoire. Nous avons obtenu une nouvelle échelle d'énergie d'adhésion deux fois plus grande que celle obtenue par calcul DFT dans le cas de la silice partiellement hydroxylée. Cette étude a permis de déterminer un ordre de grandeur de l'interaction argent-silice en fonction de l'état de la surface dans la description atomique et dans la description macroscopique.

Nous avons par la suite utilisé ces potentiels pour l'étude de la stabilité des nanoparticules d'argent sur deux supports de silice amorphe. Une présentant une surface plane et l'autre avec une rugosité de surface assez marquée qui nous semble plus réaliste pour décrire la silice amorphe. Pour l'intervalle de taille étudié, nous avons montré que les résultats obtenus dans l'approximation du support lisse sont en bon accord avec ceux obtenus en prenant en compte une description atomique du support de silice amorphe de surface plane. Pour la surface rugueuse, la stabilité des nanoparticules d'argent est profondément modifiée, et nous avons montré que le support de silice rugueux stabilise les structures décaèdres orientées sur la pointe.

Une étude préliminaire sur les effets de la température a également été abordée. Dans le cas de l'octaèdre tronqué de 405 atomes nous avons noté à 700K durant le processus de fusion une restructuration de l'agrégat vers une structure présentant le même rapport d'aspect que la structure d'équilibre obtenue à température nulle. Cette structure est conservée jusqu'à la fusion. On n'observe pas de transition structure avant la fusion. Nous avons également noté l'influence faible du support sur la température de fusion des nanoparticules d'argent sur le support de silice supposé rigide. L'étude sur la recristallisation des nanoparticules supportées a montré une formation majoritaire des structures icosaèdres pour des tailles allant jusqu'à 300 atomes. Cette étude sur la fusion et la recristallisation permet de comprendre la variété des structures de nanoparticules pouvant être observées expérimentalement lors du recuit ou du refroidissement. Le calcul d'énergie libre des nanoparticules pour l'étude de la stabilité des nanoparticules à température non nulle a également été effectué. Les résultats ont montré que nous n'avons pas assez de précision pour discriminer les différentes structures, il serait intéressant d'affiner les résultats sur des temps de simulations plus long ou de rechercher une autre méthode permettant de déterminer les énergies libres des nanoparticules.

## Perspectives

Comme perspective à ce travail, il serait très intéressant de compléter l'étude sur le calcul d'énergie d'adhésion effectué par calcul DFT en prenant en compte les forces de dispersions de l'interaction Ag-silice dans le cas des surfaces totalement ou partiellement hydroxylées afin de pouvoir comparer à l'énergie d'adhésion obtenue expérimentalement. Dans l'étude de la stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées sur les deux surfaces atomiques de silice amorphe plane et rugueuse, nous avons négligé la mobilité des atomes du support dont nous pensons qu'elle ne joue pas un rôle important. Cependant la mobilité du support peut aider à optimiser la forme d'équilibre des nanoparticules sur le support. Le cas du support rugueux pourrait être plus intéressant à étudier car il présente des sites attractifs («creux») en surface accessibles aux nanoparticules de petites tailles. Dans le cas des études en température nous avons négligé la mobilité du support pour des raisons de temps de calculs. Elle devrait en toute rigueur être prise en compte car elle peut jouer un rôle important sur la structure et la morphologie des nanoparticules lors des processus de fusion et de recristallisation que nous avons abordé au chapitre 4.

La stabilité structurale des nanoparticules libres et supportées en température pourra faire l'objet d'une étude plus fine et aider à la compréhension des diverses structures souvent observées expérimentalement. Il serait également intéressant d'étudier la croissance des nanoparticules d'argent sur le support de silice et enfin le cas d'autres métaux de transitions ou des alliages supportés sur le support de silice à 0K et à température non nulle pourrait faire l'objet d'études futures dans le domaine des nanosciences.



## Bibliographie

- [1] M. C. Fromen, J. Morillo, M. J. Casanove, et P. Lecante, « Structure and chemical order in Co–Rh nanoparticles », *EPL*, vol. 73, n° 6, p. 885, mars 2006.
- [2] M. E. Gruner, G. Rollmann, A. Hucht, et P. Entel, « Structural and Magnetic Properties of Transition Metal Nanoparticles from First Principles », in *Advances in Solid State Physics*, P. D. R. Haug, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 117-128.
- [3] I. O. Sosa, C. Noguez, et R. G. Barrera, « Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 26, p. 6269-6275, juill. 2003.
- [4] Z.-J. Jiang, C.-Y. Liu, et L.-W. Sun, « Catalytic Properties of Silver Nanoparticles Supported on Silica Spheres », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 5, p. 1730-1735, févr. 2005.
- [5] P. Buffat et J.-P. Borel, « Size effect on the melting temperature of gold particles », *Phys. Rev. A*, vol. 13, n° 6, p. 2287-2298, juin 1976.
- [6] M. Asoro, J. Damiano, et P. Ferreira, « Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: In-Situ TEM Observations », *Microscopy and Microanalysis*, vol. 15, n° Supplement S2, p. 706–707, juill. 2009.
- [7] C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando, et G. Treglia, « Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics », *Phase Transitions*, vol. 77, n° 1-2, p. 101-113, janv. 2004.
- [8] C.-L. Kuo et P. Clancy, « Melting and Freezing Characteristics and Structural Properties of Supported and Unsupported Gold Nanoclusters », *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n° 28, p. 13743-13754, juill. 2005.
- [9] W. Luo, W. Hu, et S. Xiao, « Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 7, p. 2359-2369, févr. 2008.
- [10] H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, et Y. Zhou, « Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 23, p. 12289-12298, juin 2013.
- [11] M. Haruta, « Novel catalysis of gold deposited on metal oxides », *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 1, n° 1, p. 61-73, mars 1997.
- [12] G. Wulff, « XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 34, n° 1, p. 449-530, 1901.
- [13] A. L. Mackay, « A dense non-crystallographic packing of equal spheres », *Acta Crystallographica*, vol. 15, n° 9, p. 916-918, sept. 1962.
- [14] S. Ino, « Stability of Multiply-Twinned Particles », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 27, n° 4, p. 941-953, oct. 1969.
- [15] L. D. Marks, « Surface structure and energetics of multiply twinned particles », *Philosophical Magazine A*, vol. 49, n° 1, p. 81-93, juill. 1984.
- [16] T. P. Martin, « Shells of atoms », *Physics Reports*, vol. 273, n° 4, p. 199-241, août 1996.
- [17] L. D. Marks, « Experimental studies of small particle structures », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 57, n° 6, p. 603, juin 1994.
- [18] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, et C. Mottet, « Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, n° 9, p. 3856-3863, mars 2002.
- [19] C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, et R. L. Whetten, « Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 10, p. 1873-1876, sept. 1997.

- [20] C. L. Cleveland, U. Landman, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, et R. L. Whetten, « Structural evolution of larger gold clusters », *Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 40, n° 1, p. 503-508, avr. 2014.
- [21] C. Mottet, *Etude par simulation numérique d'agrégats libres mono- et bi-métalliques*. Université Aix-Marseille 2, 1997.
- [22] D. Bochicchio et R. Ferrando, « Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles », *Phys. Rev. B*, vol. 87, n° 16, p. 165435, avr. 2013.
- [23] K. Laasonen, E. Panizon, D. Bochicchio, et R. Ferrando, « Competition between Icosahedral Motifs in AgCu, AgNi, and AgCo Nanoalloys: A Combined Atomistic-DFT Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 49, p. 26405-26413, déc. 2013.
- [24] J. A. Ascencio, M. Pérez, et M. José-Yacamán, « A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles », *Surface Science*, vol. 447, n° 1-3, p. 73-80, févr. 2000.
- [25] L. D. Marks et D. J. Smith, « High resolution studies of small particles of gold and silver: I. Multiply-twinned particles », *Journal of Crystal Growth*, vol. 54, n° 3, p. 425-432, sept. 1981.
- [26] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, et R. Monot, « Size-Dependent Icosahedral-to-fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 8, p. 1459-1462, août 1997.
- [27] R. Kaishe, *Arbeitstagung Fetkörper Physik*, vol. 81, 1852.
- [28] C. R. Henry, « Morphology of supported nanoparticles », *Progress in Surface Science*, vol. 80, n° 3-4, p. 92-116, 2005.
- [29] P. Müller et R. Kern, « Equilibrium nano-shape change induced by epitaxial stress: effect of surface stress », *Applied Surface Science*, vol. 164, n° 1-4, p. 68-71, sept. 2000.
- [30] C. Mottet et J. Goniakowski, « Influence of Epitaxial Strain on Supported Metal Cluster Shapes via Atomistic Simulations », *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 4, n° 2, p. 326-334, avr. 2007.
- [31] J. Goniakowski, « Electronic structure of MgO-supported palladium films: Influence of the adsorption site », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 3, p. 1935-1941, janv. 1998.
- [32] J. Goniakowski, « Adsorption of palladium on the MgO(100) surface: Dependence on the metal coverage », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 3, p. 1189-1192, juill. 1998.
- [33] J. Goniakowski et C. Noguera, « Characteristics of Pd deposition on the MgO(111) surface », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 23, p. 16120-16128, déc. 1999.
- [34] J. Goniakowski, « Transition metals on the MgO(100) surface: Evolution of adsorption characteristics along the 4d series », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 16, p. 11047-11052, avr. 1999.
- [35] G. Pacchioni, « Electronic interactions and charge transfers of metal atoms and clusters on oxide surfaces », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 6, p. 1737-1757, janv. 2013.
- [36] Q. Fu et T. Wagner, « Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces », *Surface Science Reports*, vol. 62, n° 11, p. 431-498, nov. 2007.
- [37] I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman, et N. Rösch, « Systematic Density Functional Study of the Adsorption of Transition Metal Atoms on the MgO(001) Surface », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 15, p. 2786-2792, avr. 1997.
- [38] K. M. Neyman, C. Inntam, A. V. Matveev, V. A. Nasluzov, et N. Rösch, « Single d-Metal Atoms on F<sub>s</sub> and F<sub>s</sub><sup>+</sup> Defects of MgO(001): A Theoretical Study across the Periodic Table », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 33, p. 11652-11660, août 2005.
- [39] G. Pacchioni et N. Rösch, « Supported nickel and copper clusters on MgO(100): A first-principles calculation on the metal/oxide interface », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 18, p. 7329-7337, mai 1996.
- [40] Z. Łodziana et J. K. Nørskov, « Adsorption of Cu and Pd on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces with different stoichiometries », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n° 24, p. 11261-11267, déc. 2001.
- [41] K. Nagao, J. B. Neaton, et N. W. Ashcroft, « First-principles study of adhesion at Cu/SiO<sub>2</sub> interfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 12, p. 125403, sept. 2003.

- [42] X.-G. Wang, J. R. Smith, et M. Scheffler, « Effect of hydrogen on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu interfacial structure and adhesion », *Phys. Rev. B*, vol. 66, n° 7, p. 073411, août 2002.
- [43] Q. Fu, T. Wagner, et M. Rühle, « Hydroxylated  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 0 1) surfaces and metal/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 0 0 1) interfaces », *Surface Science*, vol. 600, n° 21, p. 4870-4877, nov. 2006.
- [44] N. Lopez, F. Illas, et G. Pacchioni, « Adsorption of Cu, Pd, and Cs Atoms on Regular and Defect Sites of the SiO<sub>2</sub> Surface », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, n° 4, p. 813-821, févr. 1999.
- [45] L. Giordano, C. Di Valentin, J. Goniakowski, et G. Pacchioni, « Nucleation of Pd Dimers at Defect Sites of the MgO(100) Surface », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 9, p. 096105, mars 2004.
- [46] A. Bogicevic et D. R. Jennison, « Effect of oxide vacancies on metal island nucleation », *Surface Science*, vol. 515, n° 2-3, p. L481-L486, sept. 2002.
- [47] G. Pacchioni, N. Lopez, et F. Illas, « Cu atoms and clusters on regular and defect sites of the SiO<sub>2</sub> surface. Electronic structure and properties from first principle calculations », *Faraday Discussions*, vol. 114, p. 209-222, 1999.
- [48] J. B. Zhou, H. C. Lu, T. Gustafsson, et E. Garfunkel, « Anomalously weak adsorption of Cu on SiO<sub>2</sub> and MgO surfaces », *Surface Science Letters*, vol. 293, n° 3, p. L887-L892, août 1993.
- [49] J. Goniakowski et C. Mottet, « Simulation of the growth of metal nanoclusters on the MgO(100) surface », *Phys. Rev. B*, vol. 81, n° 15, p. 155443, avr. 2010.
- [50] C. R. Henry, « Surface studies of supported model catalysts », *Surface Science Reports*, vol. 31, n° 7-8, p. 231-325, 1998.
- [51] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, et R. Monot, « Size-Dependent Icosahedral-to-fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 8, p. 1459-1462, août 1997.
- [52] D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, et R. Monot, « Unsupported nanometer-sized copper clusters studied by electron diffraction and molecular dynamics », *Phys. Rev. B*, vol. 58, n° 8, p. 4917-4926, août 1998.
- [53] B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, et J.-P. Borel, « Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction », *Phys. Rev. B*, vol. 43, n° 5, p. 3906-3917, févr. 1991.
- [54] A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran, et M. José-Yacamán, « Nanoparticle stability from the nano to the meso interval », *Nanoscale*, vol. 2, n° 3, p. 335-342, mars 2010.
- [55] Z. Kataya, *Effets de température sur les nanoparticules de CoAg : structure et effets de ségrégation*. Orléans, 2013.
- [56] J. P. K. Doye et F. Calvo, « Entropic Effects on the Size Dependence of Cluster Structure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, n° 16, p. 3570-3573, avr. 2001.
- [57] A. P. Sutton et J. Chen, « Long-range Finnis–Sinclair potentials », *Philosophical Magazine Letters*, vol. 61, n° 3, p. 139-146, mars 1990.
- [58] H. Bulou, F. Scheurer, C. Goyhenex, V. Speisser, M. Romeo, B. Carrière, N. Moreau, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, J. Lagoute, S. Rousset, E. Otero, et P. Ohresser, « Thermodynamics versus kinetics in a morphology transition of nanoparticles », *Physical Review B*, vol. 87, n° 15, avr. 2013.
- [59] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, et J. Y. Lee, « Monodisperse Icosahedral Ag, Au, and Pd Nanoparticles: Size Control Strategy and Superlattice Formation », *ACS Nano*, vol. 3, n° 1, p. 139-148, janv. 2009.
- [60] P. M. Ajayan et L. D. Marks, « Quasimelting and phases of small particles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, n° 7, p. 585-587, févr. 1988.
- [61] F. Baletto, C. Mottet, et R. Ferrando, « Microscopic mechanisms of the growth of metastable silver icosahedra », *Phys. Rev. B*, vol. 63, n° 15, p. 155408, mars 2001.
- [62] F. Baletto, C. Mottet, et R. Ferrando, « Reentrant Morphology Transition in the Growth of Free Silver Nanoclusters », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 24, p. 5544-5547, juin 2000.
- [63] H.-S. Nam, N. M. Hwang, B. D. Yu, et J.-K. Yoon, « Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n° 27, p. 275502, déc. 2002.

- [64] Y. G. Chushak et L. S. Bartell, « Melting and Freezing of Gold Nanoclusters<sup>†</sup> », *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, n° 47, p. 11605-11614, nov. 2001.
- [65] K. Koga, H. Takeo, T. Ikeda, et K. Ohshima, « In situ grazing-incidence x-ray-diffraction and electron-microscopic studies of small gold clusters », *Phys. Rev. B*, vol. 57, n° 7, p. 4053-4062, févr. 1998.
- [66] K. Koga, T. Ikeshoji, et K. Sugawara, « Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 11, p. 115507, mars 2004.
- [67] B. Pauwels, G. Van Tendeloo, W. Bouwen, L. Theil Kuhn, P. Lievens, H. Lei, et M. Hou, « Low-energy-deposited Au clusters investigated by high-resolution electron microscopy and molecular dynamics simulations », *Phys. Rev. B*, vol. 62, n° 15, p. 10383-10393, oct. 2000.
- [68] P. M. Ajayan et L. D. Marks, « Experimental evidence for quasimelting in small particles », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, n° 3, p. 279-282, juill. 1989.
- [69] R. Ferrando, G. Rossi, A. C. Levi, Z. Kuntová, F. Nita, A. Jelea, C. Mottet, G. Barcaro, A. Fortunelli, et J. Goniakowski, « Structures of metal nanoparticles adsorbed on MgO(001). I. Ag and Au », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, n° 17, p. 174702, mai 2009.
- [70] C. Revenant, G. Renaud, R. Lazzari, et J. Jupille, « Growth of Ag on MgO(0 0 1) studied in situ by grazing incidence small angle X-ray scattering », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 246, n° 1, p. 112-117, mai 2006.
- [71] O. Robach, G. Renaud, et A. Barbier, « Structure and morphology of the Ag/MgO(001) interface during in situ growth at room temperature », *Phys. Rev. B*, vol. 60, n° 8, p. 5858-5871, août 1999.
- [72] F. Silly et M. R. Castell, « Growth of Ag icosahedral nanocrystals on a SrTiO<sub>3</sub>(001) support », *Applied Physics Letters*, vol. 87, n° 21, p. 213107, nov. 2005.
- [73] B. Q. Li et J. M. Zuo, « Structure and shape transformation from multiply twinned particles to epitaxial nanocrystals: Importance of interface on the structure of Ag nanoparticles », *Phys. Rev. B*, vol. 72, n° 8, p. 085434, août 2005.
- [74] J. Penuelas, P. Andreazza, C. Andreazza-Vignolle, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, et C. Mottet, « Controlling Structure and Morphology of CoPt Nanoparticles through Dynamical or Static Coalescence Effects », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n° 11, p. 115502, mars 2008.
- [75] P. Andreazza, C. Mottet, C. Andreazza-Vignolle, J. Penuelas, H. C. N. Tolentino, M. De Santis, R. Felici, et N. Bouet, « Probing nanoscale structural and order/disorder phase transitions of supported Co-Pt clusters under annealing », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 15, p. 155453, oct. 2010.
- [76] J. Penuelas, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, A. Ouerghi, et N. Bouet, « Temperature effect on the ordering and morphology of CoPt nanoparticles », *Surface Science*, vol. 602, n° 2, p. 545-551, janv. 2008.
- [77] S. M. Levine et S. H. Garofalini, « Molecular dynamics simulation of Pt on a vitreous silica surface », *Surface Science*, vol. 163, n° 1, p. 59-66, nov. 1985.
- [78] S. M. Levine et S. H. Garofalini, « Molecular dynamics simulation of atomic O on Pt(111) », *Surface Science*, vol. 167, n° 1, p. 198-206, mars 1986.
- [79] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964.
- [80] W. Kohn et L. J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, p. A1133-A1138, nov. 1965.
- [81] P. E. Blöchl, « Projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 24, p. 17953-17979, déc. 1994.
- [82] G. Kresse et D. Joubert, « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method », *Phys. Rev. B*, vol. 59, n° 3, p. 1758-1775, janv. 1999.
- [83] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996.
- [84] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, et B. I. Lundqvist, « Van der Waals Density Functional for General Geometries », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, n° 24, p. 246401, juin 2004.

- [85] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth, « Higher-accuracy van der Waals density functional », *Phys. Rev. B*, vol. 82, n° 8, p. 081101, août 2010.
- [86] A. Tkatchenko, R. A. DiStasio, R. Car, et M. Scheffler, « Accurate and Efficient Method for Many-Body van der Waals Interactions », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, n° 23, p. 236402, juin 2012.
- [87] C. Wagner, N. Fournier, V. G. Ruiz, C. Li, K. Müllen, M. Rohlfing, A. Tkatchenko, R. Temirov, et F. S. Tautz, « Non-additivity of molecule-surface van der Waals potentials from force measurements », *Nat Commun*, vol. 5, nov. 2014.
- [88] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. New York, NY, USA: Clarendon Press, 1989.
- [89] D. W. Heermann, *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1990.
- [90] L. Verlet, « Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 159, n° 1, p. 98-103, juill. 1967.
- [91] H. C. Andersen, « Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, n° 4, p. 2384-2393, févr. 1980.
- [92] D. Frenkel et B. Smit, Éd., « Preface to the Second Edition », in *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*, San Diego: Academic Press, 2002, p. xiii-xiv.
- [93] D. Frenkel, B. Smit, et M. A. Ratner, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, vol. 50. 1997.
- [94] V. Rosato, M. Guillope, et B. Legrand, « Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model », *Philosophical Magazine A*, vol. 59, n° 2, p. 321-336, févr. 1989.
- [95] A. Jelea, C. Mottet, J. Goniakowski, G. Rossi, et R. Ferrando, « Canonical molecular dynamics simulations for crystallization of metallic nanodroplets on MgO(100) », *Phys. Rev. B*, vol. 79, n° 16, p. 165438, avr. 2009.
- [96] M. Schaible, « Empirical Molecular Dynamics Modeling of Silicon and Silicon Dioxide: A Review », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 24, n° 4, p. 265-323, déc. 1999.
- [97] Y. Guissani et B. Guillot, « A numerical investigation of the liquid–vapor coexistence curve of silica », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 19, p. 7633-7644, mai 1996.
- [98] P. Vashishta, R. K. Kalia, J. P. Rino, et I. Ebbsjö, « Interaction potential for SiO<sub>2</sub>: A molecular-dynamics study of structural correlations », *Phys. Rev. B*, vol. 41, n° 17, p. 12197-12209, juin 1990.
- [99] A. Pedone, « Properties Calculations of Silica-Based Glasses by Atomistic Simulations Techniques: A Review », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 49, p. 20773-20784, déc. 2009.
- [100] D. C. Athanasopoulos et S. H. Garofalini, « Molecular dynamics simulations of the effect of adsorption on SiO<sub>2</sub> surfaces », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, n° 5, p. 3775-3780, sept. 1992.
- [101] J. M. Stallons et E. Iglesia, « Simulations of the structure and properties of amorphous silica surfaces », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n° 14, p. 4205-4216, juill. 2001.
- [102] A. Roder, W. Kob, et K. Binder, « Structure and Dynamics of amorphous Silica Surfaces », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 17, p. 7602, 2001.
- [103] G. Hummer, « The numerical accuracy of truncated Ewald sums for periodic systems with long-range Coulomb interactions », *Chemical Physics Letters*, vol. 235, n° 3-4, p. 297-302, mars 1995.
- [104] I.-C. Yeh et M. L. Berkowitz, « Ewald summation for systems with slab geometry », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, n° 7, p. 3155-3162, août 1999.
- [105] B. P. Feuston et S. H. Garofalini, « Water-induced relaxation of the vitreous silica surface », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n° 9, p. 4830-4836, nov. 1990.
- [106] B. Vessal, M. Amini, D. Fincham, et C. R. A. Catlow, « Water-like melting behaviour of SiO<sub>2</sub> investigated by the molecular dynamics simulation technique », *Philosophical Magazine Part B*, vol. 60, n° 6, p. 753-775, déc. 1989.

- [107] J. Du et A. N. Cormack, « Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Hydroxylation of Silica Glass Surfaces », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, n° 9, p. 2532-2539, sept. 2005.
- [108] A. A. Hassanali et S. J. Singer, « Model for the Water–Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface », *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, n° 38, p. 11181-11193, sept. 2007.
- [109] A. A. Hassanali, H. Zhang, C. Knight, Y. K. Shin, et S. J. Singer, « The Dissociated Amorphous Silica Surface: Model Development and Evaluation », *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 6, n° 11, p. 3456-3471, nov. 2010.
- [110] J. Sauer, « Molecular structure of orthosilicic acid, silanol, and  $\text{H}_3\text{SiOH}\cdot\text{AlH}_3$  complex: models of surface hydroxyls in silica and zeolites », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 9, p. 2315-2319, avr. 1987.
- [111] M. D. Allendorf, C. F. Melius, P. Ho, et M. R. Zachariah, « Theoretical Study of the Thermochemistry of Molecules in the Si-O-H System », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 41, p. 15285-15293, oct. 1995.
- [112] P. S. Baram et S. C. Parker, « Atomistic simulation of hydroxide ions in inorganic solids », *Philosophical Magazine Part B*, vol. 73, n° 1, p. 49-58, janv. 1996.
- [113] N. I. Vakula, G. M. Kuramshina, et Y. A. Pentin, « Molecular simulation of interactions between silver clusters and an  $\alpha$ -quartz surface », *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 87, n° 2, p. 296-302, janv. 2013.
- [114] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, et R. Jullien, « Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations », *Eur. Phys. J. B*, vol. 13, n° 4, p. 631-636, févr. 2000.
- [115] F. Tielens, C. Gervais, J. F. Lambert, F. Mauri, et D. Costa, « Ab Initio Study of the Hydroxylated Surface of Amorphous Silica: A Representative Model », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 10, p. 3336-3344, mai 2008.
- [116] X. Rozanska, F. Delbecq, et P. Sautet, « Reconstruction and stability of  $\beta$ -cristobalite 001, 101, and 111 surfaces during dehydroxylation », *Phys Chem Chem Phys*, vol. 12, n° 45, p. 14930-14940, déc. 2010.
- [117] I.-S. Chuang et G. E. Maciel, « A Detailed Model of Local Structure and Silanol Hydrogen Bonding of Silica Gel Surfaces », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 16, p. 3052-3064, avr. 1997.
- [118] L. T. Zhuravlev, « The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, n° 1-3, p. 1-38, nov. 2000.
- [119] M. E. Bartram, T. A. Michalske, et J. W. Rogers, « A reexamination of the chemisorption of trimethylaluminum on silica », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 11, p. 4453-4463, mai 1991.
- [120] J. Puibasset et R. J.-M. Pellenq, « Water adsorption on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates: A grand canonical Monte Carlo simulation study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, n° 12, p. 5613-5622, mars 2003.
- [121] J. Puibasset et R. J.-M. Pellenq, « Grand canonical Monte Carlo simulation study of water structure on hydrophilic mesoporous and plane silica substrates », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 17, p. 9226-9232, nov. 2003.
- [122] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, et J. G. Ángyán, « Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations », *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, n° 19, p. 3833, mai 1999.
- [123] J. Goniakowski, F. Finocchi, et C. Noguera, « Polarity of oxide surfaces and nanostructures », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 71, n° 1, p. 016501, 2008.
- [124] N. Eustathopoulos et B. Drevet, « Interfacial bonding, wettability and reactivity in metal/oxide systems », *Journal de Physique III*, vol. 4, n° 10, p. 17, 1994.
- [125] R. Sangiorgi, M. L. Muolo, D. Chatain, et N. Eustathopoulos, « Wettability and Work of Adhesion of Nonreactive Liquid Metals on Silica », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 71, n° 9, p. 742-748, sept. 1988.
- [126] N. I. Vakula, G. M. Kuramshina, L. G. Gorb, F. Hill, et J. Leszczynski, « Adsorption and diffusion of a silver atom and its cation on  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (0 0 1): Comparison of a pure surface with a surface containing an Al defect », *Chemical Physics Letters*, vol. 567, p. 27-33, avr. 2013.
- [127] J. G. Kirkwood, « Statistical Mechanics of Fluid Mixtures », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, n° 5, p. 300-313, mai 1935.





**Alain Cabrel NGANDJONG**

## **Modélisation structurale des clusters d'alliages supportés : effet du support de silice et effet de taille**

Les simulations numériques ont négligé jusqu'ici l'influence du support de silice amorphe sur la structure des nanoparticules métalliques déposées car l'interaction métal-silice amorphe est faible. Toutefois les études expérimentales montrent un effet de troncature sur la structure des nanoparticules. L'idée de ce travail a donc été d'étudier l'influence de ce support sur la structure et la morphologie des nanoparticules d'argent au moyen de la modélisation moléculaire (Monte Carlo et dynamique moléculaire).

L'objectif de ce travail a été tout d'abord de déterminer le potentiel interatomique permettant de décrire l'interaction argent-silice. Ce potentiel a été obtenu sur la base des données expérimentales d'angles de mouillages en phase liquide et en phase solide. D'autre part, l'intensité d'interaction argent-silice a été déterminée par calculs DFT sur la cristobalite qui est un polymorphe de la silice cristalline présentant la même densité que la silice amorphe. Les énergies d'adhésions obtenues ont ainsi permis d'ajuster les paramètres du potentiel argent-silice de type Lennard-Jones. L'étude de la stabilité structurale des nanoparticules d'argent supportées à température nulle a été effectuée pour trois degrés d'approximation du support. (1) : un support parfaitement lisse décrit par un puits carré dont la profondeur est reliée à l'énergie d'adhésion, (2) : un support atomique de silice amorphe de surface plane et (3) : un support atomique de silice amorphe présentant une rugosité de surface. L'influence de la température sur la structure a été étudiée par fusion et recristallisation des nanoparticules d'argent sur les deux supports de silice amorphe. Afin d'étudier la stabilité structurale des nanoparticules en température, le calcul d'énergie libre des nanoparticules a été abordé.

Mots clés : nanoparticules supportées, stabilité structurale, Monte Carlo, dynamique moléculaire, interaction métal-support, nanoparticule d'argent, silice amorphe, calculs DFT

## **Structural modeling of supported alloys clusters: effect of silica substrate and size effect**

Numerical simulations have so far neglected the influence of amorphous silica substrate on the structure of metallic nanoparticles due to its relatively weak interaction with deposited nanoparticles. However, experimental studies have often shown a truncation effect on the structure of nanoparticles. The idea of this work was to study the influence of this substrate on the structure of silver nanoparticles using molecular modeling (Monte Carlo and molecular dynamics)

The objective of this work was firstly to determine silver-silica interatomic potential. This was achieved using experimental data of wetting angles in solid and liquid phase. On the other hand, silver-silica interaction intensity was determined by DFT calculations on cristobalite which is a polymorph of crystalline silica having the same density as amorphous silica. The adhesions energies obtained were used to fit the Lennard-Jones parameters for the silver-silica interaction. The study of the structural stability of silver nanoparticles supported at zero temperature was performed for three levels of approximation of the support. (1): the smooth wall approximation where the support is described by a square-well whose depth is related to the adhesion energy of the nanoparticle, (2): an atomistic model of flat amorphous silica, (3): an atomistic model of rough amorphous silica. The influence of the temperature on the structure was investigated by melting and recrystallization of the silver nanoparticles deposited on the two silica supports. In order to study the temperature stability of the nanoparticles the free energy calculation of the nanoparticles was discussed.

Keywords: supported nanoparticles, structural stability, Monte Carlo, molecular dynamics, metal-support interaction, silver nanoparticle, amorphous silica, DFT calculations.



**Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures**  
**CNRS-Université d'Orléans**  
**1b rue de la Férollerie,**  
**CS 40059,**  
**45071 ORLEANS CEDEX 2**

