



HAL
open science

Etude de la structure électronique des petites particules de métaux de transition

Mirta Beatriz Gordon

► **To cite this version:**

Mirta Beatriz Gordon. Etude de la structure électronique des petites particules de métaux de transition. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1978. Français. NNT: . tel-03805554

HAL Id: tel-03805554

<https://theses.hal.science/tel-03805554>

Submitted on 7 Oct 2022

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.

T0258
1978/3cc

1978.1
(048)3°c.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade
DOCTEUR DE 3^{eme} CYCLE

par

Mirta Beatriz GORDON

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

SUJET

**Etude de la structure électronique des
petites particules de métaux de transition**

Soutenu le 17 janvier 1978 devant la commission d'Examen

M. J. FRIEDEL Président

M. B.K. CHAKRAVERTY
Mme F. CYROT-LACKMANN
M. B. DREYFUS Examineurs
M. B. MUTAFTSCHIEV
M. F. PRADAL



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique généralé
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZERCWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZERCWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM. VAILLANT François
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAIN Alice
 MM. VERAIN André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELDORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBRICISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BIAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAKOWIACK Sacha
 KUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELOT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O. R. L.
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM.	MARECHAL Jean	Mécanique (IUT I)
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (IUT I)
	NEGRE Robert	Mécanique (IUT I)
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	NOUGARET Marcel	Automatique (IUT I)
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	PEFFEN René	Métallurgie (IUT I)
	PERRIER Guy	Géophysique-Glaciologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et Obstétrique
	RAMBAUD André	Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	RAPHAEL Bernard	Stomatologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie (Pharmacie)
MM	ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère habilité à être directeur de thèse)
	SCHAERER René	Cancérologie
	SHOM Jean-Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie Pathologie
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRESDE CONFERENCESASSOCIES

MM.	DEVINE Roderick	Spectro Physique
	HODGES Christopher	Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René FAUTHENET

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
MMe. SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au Groupe des Transitions de Phases du C.N.R.S. de Grenoble, dirigé par Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, à qui j'adresse ici mes remerciements.

Madame Françoise CYROT-LACKMANN a dirigé cette étude. La confiance et l'aide qu'elle m'a accordées, ainsi que le dynamisme dont elle empreint son équipe m'ont beaucoup encouragée. Je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL a bien voulu s'intéresser à mon travail et m'a fait l'honneur de présider mon jury. Je le prie d'accepter mes plus vifs remerciements.

Je remercie également Monsieur le Professeur B. DREYFUS, Monsieur B. MUTAFTSCHIEV et Monsieur F. PRADAL d'avoir accepté de participer au jury.

Cette étude a été effectuée avec l'aide constante de Marie-Catherine DESJONQUERES, qui m'a guidée de ses conseils judicieux au cours de nombreux entretiens. Qu'elle sache combien j'ai apprécié sa gentillesse et sa camaraderie.

Monsieur Chris HODGES a travaillé sur les petites particules pendant son séjour à Grenoble. Nous avons eu de nombreuses discussions très stimulantes et je l'en remercie.

Il m'est aussi très agréable d'exprimer ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont aidée au long de ce travail. Je pense surtout à Monsieur Michel CYROT et à Monsieur A. BOURRET, avec qui j'ai eu des discussions

fructueuses, et à Monsieur P. AVERBUCH qui s'est intéressé à ma situation matérielle, mais également à tous mes camarades d'études et du Groupe des Transitions de Phases.

Je suis reconnaissante aux personnels des Centres de Calcul de l'Institut Laue-Langevin et de l'Institut des Sciences Nucléaires pour leur assistance efficace et complaisante.

Je remercie également Madame DMITRIEFF et Monsieur E. BROZY qui ont fait avec beaucoup de soin les dessins de ce mémoire, Elyette LANTERME qui a effectué la frappe avec beaucoup de goût et de patience, et Madame TREVISSON, qui en a assuré le tirage.

Finalement, il me reste l'immense plaisir de remercier Mariana WEISSMANN, qui m'a initiée à la recherche.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>I. LES METAUX DE TRANSITION ET LA METHODE DES MOMENTS</u>	7
I.1 Introduction	7
I.2 Approximation des liaisons fortes	8
I.3 Densités d'états locales (DEL)	9
I.4 Méthode des moments - Fraction continue	10
I.5 Propriétés électroniques des métaux de transition dans l'approximation des liaisons fortes	14
<u>II. LES PETITES PARTICULES DES METAUX DE TRANSITION ET LA METHODE DES MOMENTS</u>	21
II.1 Introduction	21
II.2 La méthode des moments et les amas	24
II.3 La méthode des moments et la diagonalisation directe : comparaison des résultats	26
II.4 Conclusion	30
<u>III. ETATS ELECTRONIQUES DES PETITES PARTICULES DE METAUX DE TRANSITION</u>	31
III.1 Introduction	31
III.2 Cubooctaèdres et icosaèdres	33
2.a Géométrie	33
2.b Densités d'états locales (DEL)	37
2.c Discussion	44
III.3 Octaèdres tronqués	46
3.a Géométrie	46
3.b Densités d'états locales (DEL)	47
3.c Discussion	50
III.4 Conclusion	50

IV. <u>ENERGIE DE COHESION</u>	53
IV.1 Introduction	53
IV.2 Octaèdres tronqués	55
IV.3 Cubooctaèdres et icosaèdres	59
IV.4 Conclusion	65
 CONCLUSION	 67
 <u>APPENDICES</u>	 69
A.1 Nombre d'atomes et nombre de liaisons en fonction de la taille	71
A.2 Densités d'états locales. Bande s	75
 REFERENCES	 79

INTRODUCTION

L'étude approfondie de la structure électronique des petites particules devrait aider à la compréhension, à l'échelle microscopique, de phénomènes divers très importants, tels la chimisorption et la catalyse, la croissance cristalline, ... Or, si durant ces dernières années des progrès ont été faits dans la connaissance des propriétés des surfaces des métaux, on connaît encore très mal celles des petits agrégats métalliques. Intuitivement on peut prévoir que les effets de surface joueront un rôle important dans la structure électronique des petites particules, mais il est nécessaire de dégager l'influence de la forme et de la taille sur leurs propriétés.

Dans le domaine des très petites tailles, on s'attend à ce que les particules aient des propriétés différentes de celles du solide volumique, dues à la séparation finie des niveaux d'énergie électronique. En effet, si le corps étudié est fini, la densité d'états n'est pas quasi-continue, mais est formée d'une série de pics delta dont la séparation dépend de la taille et de la forme des amas. On peut estimer la taille critique à partir de laquelle la séparation des niveaux sera négligeable. C'est ainsi que pour les métaux de transition, en considérant une largeur de bande d de l'ordre de 5 eV, à la température ambiante il faut des amas de plus de 40 atomes (8 Å de diamètre environ) pour que la séparation moyenne entre niveaux soit supérieure à kT . Par contre, à $T = 1$ K, même des particules de 10 000 atomes (~ 80 Å de diamètre) présenteront des effets de taille. Du point de vue fondamental, ces effets donnent lieu à des comportements singuliers de certaines des propriétés des agrégats (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, ..) à basse température ⁽¹⁾. Les prédictions théoriques font intervenir la distribution des séparations entre les niveaux électroniques d'un ensemble d'amas, et selon qu'on la

suppose de Poisson ⁽²⁾ ou qu'on la déduise à partir de la théorie des matrices aléatoires appliquée aux hamiltoniens ⁽³⁾, on trouve des résultats contradictoires. La difficulté de comparer ces résultats aux expériences ⁽¹⁾ ne permet encore pas de trancher cette controverse.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux particules de taille assez grande pour que la séparation des niveaux joue un rôle négligeable. C'est le domaine intéressant pour les propriétés de chimisorption, intervenant entre autres dans les mécanismes de la catalyse hétérogène. En effet, les catalyseurs sont généralement plus actifs sous la forme de petits agrégats de 10 à 100 Å de diamètre, déposés sur un substrat non métallique. Expérimentalement, il est connu que la variation de l'activité catalytique spécifique, c'est-à-dire par unité de surface, avec la taille peut être positive ou négative ⁽⁴⁾, ce qui montre qu'il y a d'autres facteurs, outre la maximisation de la surface, qui y jouent un rôle. Mais la mauvaise caractérisation des catalyseurs (distribution de tailles mal connue, contamination, influence du substrat) ainsi que l'énorme complexité des processus qui se produisent (cinétique des réactions) rendent difficile l'interprétation des expériences. Des études de chimisorption, première étape de la catalyse, sont faites actuellement sur des surfaces propres dans des conditions de laboratoire contrôlables. En particulier, il a été montré que la rugosité de surface favorise certaines réactions, par comparaison de l'activité des surfaces de bas indice de Miller à celle des surfaces avec marches ⁽⁵⁾. Mais on est encore loin d'inclure la taille comme variable à considérer.

D'autre part, tant du point de vue expérimental que théorique, on a essayé de caractériser les formes et les tailles des petites particules. Des dépôts de métaux cubiques à faces centrées (c.f.c.) -Ni, Pd, Au, Ag, Pt et autres- ont été observés lors de la fabrication d'une couche mince par évaporation sur un substrat non métallique ^(6,7,8,9). Des particules ayant

des formes non cristallographiques (icosaèdres, bipyramides pentagonales) de diamètre $< 50 \text{ \AA}$ prédominant et coexistent avec des petits cristaux ayant la structure du métal, dans les premières étapes de la déposition. La proportion de particules non cristallographiques diminue à mesure qu'on augmente la masse déposée, les plus grandes tailles observées étant de 200 \AA de diamètre pour de l'or ⁽⁸⁾. Cependant il n'est pas bien établi si après cette taille il y a une transformation de phase vers une structure c.f.c. ou un ralentissement sélectif de la croissance avant la coalescence ⁽⁸⁾. Il est intéressant de noter que des structures pentagonales de Fe, Au, Ag ont été observées aussi par condensation en phase gazeuse ⁽¹⁰⁾. Ceci indiquerait que la formation de ces particules n'est pas attribuable à l'interaction avec le substrat, mais qu'il s'agit de propriétés intrinsèques des métaux. Les distances interatomiques dans une petite particule n'ont pas de raison d'être égales à celles du même matériau en volume. Mais, même pour la surface libre des métaux où l'existence d'effets de relaxation est bien prouvée ⁽¹²⁾, leur détermination expérimentale est encore bien incertaine. L'observation de ces effets dans les petites particules est compliquée par deux problèmes indépendants : l'effet du substrat, dont on ne connaît pas l'influence, et le fait qu'on ait une distribution de tailles, la relaxation étant elle-même une fonction de la taille. Néanmoins, en diffraction électronique on a estimé une contraction moyenne des distances interatomiques inversement proportionnelle au diamètre de la particule, de 1 à 2 % pour les amas d'or de l'ordre de 20 \AA ⁽¹¹⁾.

Du point de vue théorique, des déterminations complètes de formes et distances d'équilibre n'ont été faites que pour les gaz rares, par diverses méthodes (minimisation de l'énergie ⁽¹³⁾, dynamique moléculaire ⁽¹⁴⁾, Monte Carlo ⁽¹⁵⁾) en supposant des interactions interatomiques de paires avec des potentiels de Lennard-Jones. C'est ainsi qu'on trouve que l'amas le plus stable de 13 atomes est l'icosaèdre. Sur les métaux, il n'existe pas encore de calcul autocohérent permettant de déterminer la position des atomes à

partir de la structure électronique. En effet, un tel calcul, abordable en principe par les méthodes développées en chimie quantique, ne peut malheureusement être envisageable que pour des amas très petits, pour des questions de coût et de stockage sur ordinateur. En général les calculs de structure électronique se font à partir d'une configuration donnée des positions des atomes. Mais, même avec cette simplification, comme nous le montrerons dans le Chapitre II, les résultats obtenus sont très différents selon que l'on emploie une ou autre méthode. L'absence de données expérimentales rend difficile la solution de ce problème, et un des critères souvent utilisé est la comparaison avec la structure électronique du solide infini. Cependant, la limitation aux tailles abordables avec les méthodes usuelles empêche d'aller au-delà de la cinquantaine d'atomes, où on est encore loin de la convergence.

Nous avons entrepris d'étudier la structure électronique de petits agrégats de métaux de transition pour des tailles croissantes, partant de 13 atomes et allant jusqu'à environ un millier d'atomes, de façon à reproduire les propriétés de volume et de surface bien connues. Le but de ce travail est de relier les facteurs géométriques à la structure électronique. Ceci est important du point de vue des propriétés chimisorptives des petites particules, car on sait que la densité d'états électroniques à la surface joue un rôle pour déterminer si un atome s'approchant de l'agrégat y restera lié ou non. Ainsi, si le niveau atomique E_0 de l'adatome se trouve près du niveau de Fermi du substrat, l'énergie de liaison est très sensible à la forme de la densité d'états locale du substrat dans la région de E_0 ⁽¹⁶⁾. Mais, il faut bien voir que l'étude des processus de chimisorption n'est qu'un pas dans la compréhension du phénomène de la catalyse car les conditions pour qu'une réaction s'accélère dépendent aussi du bilan d'énergie entre réactants et produits, ainsi que de facteurs cinétiques.

Dans le Chapitre I, nous rappellerons les propriétés des électrons de valence (électrons d) des métaux de transition, bien décrits dans l'approximation de liaisons fortes. Nous y discutons les modifications introduites sur la structure électronique par la présence de surfaces. Nous y résumons aussi les principes de la méthode des moments et fraction continue que nous avons utilisée. Celle-ci permet le calcul approché des densités d'états locales sans nécessité de diagonaliser l'hamiltonien, dans le cas des solides infinis. Nous montrerons dans le Chapitre II comment la méthode peut s'étendre pour les cas de structures finies, et nous présenterons l'excellent accord qu'on obtient avec les calculs exacts, lorsque la diagonalisation de l'hamiltonien est possible (limite des petites tailles).

Le Chapitre III concerne nos résultats sur la structure électronique de petites particules de nickel paramagnétique. Nous nous sommes donnés les positions atomiques à priori pour trois types de structures différentes : des icosaèdres, particules non cristallographiques à axes de symétrie d'ordre 5, des cubooctaèdres à structure c.f.c. ayant le même nombre d'atomes que les icosaèdres, et des octaèdres c.f.c. tronqués. Des études de densités d'états locales (DEL) sur divers sites de l'icosaèdre et du cubooctaèdre permettent de mettre en évidence le rôle de la géométrie. En particulier, et associé à leur plus faible compacité, les DEL sur les atomes de volume des icosaèdres ont un creux central plus profond que celui de la structure c.f.c. D'autre part, une étude systématique de la DEL sur des sites de surface des octaèdres tronqués a montré que les DEL des amas plus petits dépendent fortement de l'environnement lointain des atomes.

Finalement, dans le Chapitre IV, nous présentons nos calculs d'énergie de cohésion. Nous montrons d'abord qu'une approximation de la densité d'états totale par une gaussienne donne de bons résultats lorsqu'on

s'intéresse à des différences d'énergies de cohésion. Cette approximation permet des calculs analytiques. En tenant compte du terme répulsif semi-empirique, nous avons trouvé que les distances interatomiques d'équilibre sont plus courtes que celles du solide volumique, et que, pour des tailles de moins d'environ 15 Å les icosaèdres sont plus stables que les cristaux c.f.c.

I. LES METAUX DE TRANSITION ET LA METHODE DES MOMENTS

I.1 INTRODUCTION

Les métaux de transition constituent trois séries d'éléments caractérisés par le remplissage successif de la couche nd ($n = 3, 4, 5$), la population $(n+1)s$ oscillant entre 0 et 2.

Les propriétés particulières des métaux de transition ⁽¹⁷⁾ -grande rigidité, petit volume atomique, grande énergie de cohésion et, pour certains d'entre eux, une grande chaleur spécifique électronique- ont été reliées au caractère d de leurs électrons de valence ^(18,19). En effet, ces propriétés ont leurs valeurs extrêmes (maxima ou minima) pour les éléments dont la bande d est à peu près à moitié pleine. Ceci peut se comprendre par le caractère particulier des fonctions d'onde atomiques nd qui sont resserrées autour des noyaux, tandis que les $(n+1)s$ sont plus étendues. Le faible recouvrement $d-d$ dans le solide donne naissance à une bande d étroite à très forte densité d'états (elle peut accepter 10 électrons) à l'intérieur de laquelle se trouve le niveau de Fermi, tandis que les états s s'étendent sur un intervalle d'énergie plus large (Fig. I.1).

La densité d'états réelle n'est évidemment pas la superposition des deux densités schématisées : l'hybridation $s-d$ ainsi que le mélange avec les états p de plus haute énergie introduisent des modifications, qu'on peut négliger en première approximation. On peut alors étudier la bande d pure avec un modèle à un électron dans l'approximation des liaisons fortes, dont nous rappellerons les principes dans le paragraphe suivant.

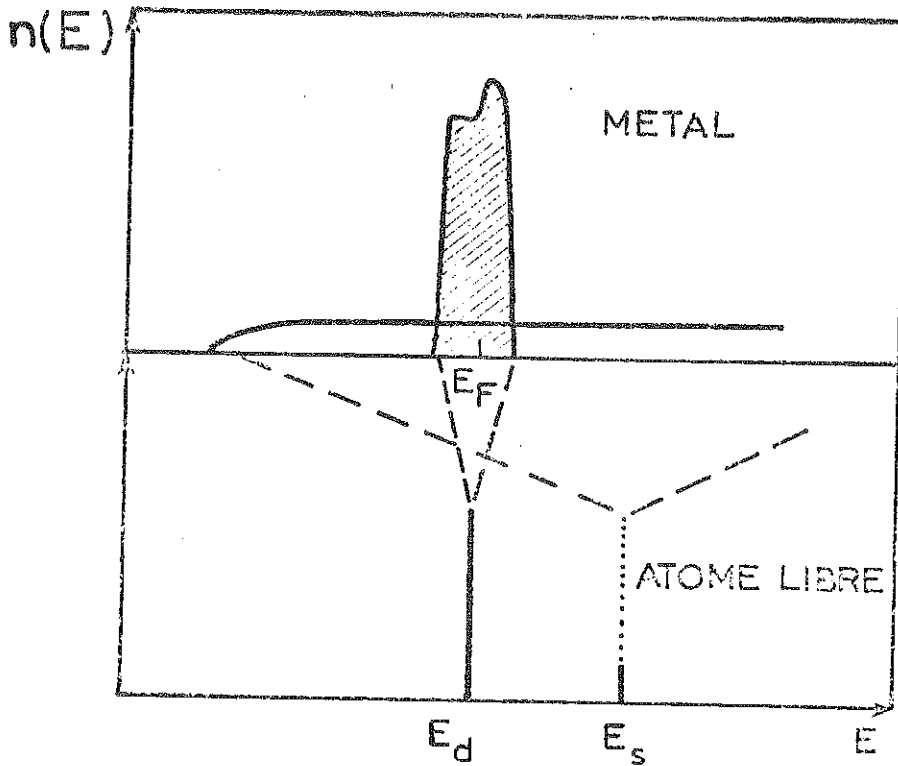


Fig. I.1 : Densité d'états d'un métal de transition (schématique).

I.2 APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES

On écrit l'hamiltonien à un électron

$$H = T + \sum_{i=1}^N V_i \quad (I.1)$$

où V_i est le potentiel centré sur le site i , dans une base de 5 orbitales atomiques d par site, qui satisfont

$$(T + V_i)|i\lambda\rangle = E_0|i\lambda\rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, \dots, N \\ \lambda = xy, yz, zx, x^2-y^2, 3z^2-r^2 \end{array} \right. \quad (I.2)$$

Nous avons choisi E_0 pour zéro d'énergie.

On suppose que les orbitales $|i\lambda\rangle$ constituent une base ortho-normée, on néglige donc leur recouvrement direct. Dans cette base, on peut construire l'hamiltonien par blocs de 5×5 : $H_{ij}^{\lambda\mu}$. Les éléments de matrice des blocs diagonaux sont les intégrales de champ cristallin (ou dérive)

$$H_{ii}^{\lambda\mu} = \alpha_i^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \sum_{j \neq i} V_j | i\mu \rangle \quad (I.3)$$

Elles décrivent le déplacement du centre de la bande, et pour une bande d'elles s'expriment en fonction de 3 intégrales indépendantes qui sont négligeables pour les structures c.f.c. (20).

Les éléments de matrice des blocs non diagonaux sont les intégrales de saut (ou de transfert)

$$H_{ij}^{\lambda\mu} = \langle i\lambda | \sum_{j \neq i} V_j | j\mu \rangle \approx \langle i\lambda | V_j | j\mu \rangle = \beta_{ij}^{\lambda\mu} \quad (I.4)$$

Elles s'expriment en fonction de 3 intégrales indépendantes qui dépendent de la distance R_{ij} entre les atomes i et j . Dans les métaux cubiques à faces centrées, qui sont ceux qui nous intéressent, les calculs en volume montrent (20) que seules sont importantes les intégrales de saut entre premiers voisins. Il y a donc à déterminer 3 intégrales de saut $dd\sigma$, $dd\pi$ et $dd\delta$.

Le calcul direct des intégrales de saut est très sensible à la forme asymptotique des fonctions d'onde atomiques et du potentiel V_i , qu'on connaît mal. Ainsi, on les considère souvent comme des paramètres déterminés soit à partir des données expérimentales, soit à partir des calculs de bande plus sophistiqués, par schémas d'interpolation.

I.3 DENSITES D'ETATS LOCALES (DEL)

Si H est l'hamiltonien (I.1) et $|n\rangle$ la fonction propre correspondante à l'énergie E_n

$$H|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (I.5)$$

on définit la DEL au point \vec{r}

$$n(E, \vec{r}) = \sum_n \langle \vec{r} | n \rangle \langle n | \vec{r} \rangle \delta(E - E_n) \quad (I.6)$$

qui est une densité d'états électroniques où chaque niveau n a un poids donné par la probabilité de présence d'un électron avec énergie E_n au point \vec{r} .

Dans l'approximation des liaisons fortes

$$\langle \vec{r} | n \rangle = \sum_{j, \lambda} a_{j\lambda}^{(n)} \langle \vec{r} | j\lambda \rangle \quad (\text{I.7})$$

et on peut définir la densité d'états locale au site i en moyennant (I.6) autour du site i

$$n_i(E) = \lim_{V_i \rightarrow \infty} \int_{V_i} n(E, \vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{I.8a})$$

$$= \frac{1}{5} \sum_{\lambda} \sum_n |a_{i\lambda}^{(n)}|^2 \delta(E - E_n) \quad (\text{I.8b})$$

$$= \frac{1}{5} \sum_{\lambda} n_{i\lambda}(E) \quad (\text{I.8c})$$

L'expression (I.8c) montre qu'on peut considérer la DEL comme superposition de densités d'états locales par orbitale. En termes de la fonction de Green du système on peut aussi écrire :

$$n_{i\lambda}(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle i\lambda | G(E + i0^+) | i\lambda \rangle = -\frac{1}{\pi} G_{i\lambda}(E + i0^+) \quad (\text{I.9})$$

Finalement, la densité d'états totale est

$$n_T(E) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(E) \equiv \sum_n \omega_n \delta(E - E_n) \quad (\text{I.10})$$

où N est le nombre total d'atomes, et ω_n la dégénérescence du niveau E_n .

I.4 METHODE DES MOMENTS - FRACTION CONTINUE

Dans l'approximation des liaisons fortes on peut calculer directement les moments de la DEL sans avoir à résoudre le problème des valeurs propres (21). Ceci a déjà permis d'étudier des solides infinis où le théorème de Bloch n'est pas valable (surfaces, impuretés, alliages désordonnés).

On définit le moment d'ordre p de $n_{i\lambda}(E)$ par rapport au centre de la bande par

$$\mu_p^{i\lambda} = \int_{-\infty}^{\infty} E^p n_{i\lambda}(E) dE \quad (\text{I.11})$$

$$= \langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle. \quad (I.12)$$

$$= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_p} H_{i\lambda, i_1} H_{i_1, i_2} \dots H_{i_p, i\lambda} \quad (I.13)$$

Si on connaît l'hamiltonien dans la base d'orbitales atomiques, on peut calculer $\mu_p^{i\lambda}$ par simple multiplication de matrices. La formule (I.13) donne une interprétation géométrique de $\mu_p^{i\lambda}$: il est la somme de termes, chacun représentant un chemin fermé qui part du site i , orbitale λ , et y revenant après p sauts, chaque saut ayant un poids donné par l'élément de matrice de H entre les sites en question.

La connaissance de tous ses moments détermine la densité d'états parce que sa transformée de Fourier $f_{i\lambda}(x)$ est déterminée par ces moments :

$$f_{i\lambda}(x) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-ix)^p}{p!} \mu_p^{i\lambda} \quad (I.14)$$

Donc

$$n_{i\lambda}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f_{i\lambda}(x) e^{iEx} dx \quad (I.15)$$

Mais, sauf dans des cas très particuliers ⁽²¹⁾, on ne peut connaître généralement qu'un nombre limité de moments. Il y a plusieurs méthodes pour reconstruire une fonction à partir de ses premiers moments ^(21,24). Nous utiliserons ici le développement en fraction continue qui donne les meilleurs résultats ^(22,23,24), et dont nous rappellerons les caractéristiques essentielles.

La fonction de Green du système peut être développée en série de puissances de H/E ayant les moments pour coefficients ⁽²³⁾

$$G_i(E) = \frac{1}{5} \sum_{\lambda} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\langle i\lambda | H^p | i\lambda \rangle}{E^{p+1}} = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\mu_p^i}{E^{p+1}} \quad (I.16)$$

où

$$\mu_p^i = \frac{1}{5} \sum_{\lambda} \mu_p^{i\lambda} \quad (\text{I.17})$$

L'expression (I.16) peut être ramenée à la forme d'une fraction continue (infinie)

$$G_i(E) = \frac{1}{E - a_1^i - \frac{b_1^i}{E - a_2^i - \frac{b_2^i}{\dots}}} \quad (\text{I.18})$$

En identifiant (I.16) et (I.18), on peut déterminer les coefficients a_p^i, b_p^i à partir des $2p$ premiers moments ; en omettant l'indice i :

$$a_p = \frac{1}{\Delta_p'} \left[\frac{\Delta_{p-1} \Delta_{p-3}'}{\Delta_{p-2}} + \frac{\Delta_{p-1}' \Delta_{p-2}}{\Delta_{p-1}} \right] \quad (\text{I.19a})$$

$$b_p = \frac{\Delta_p \Delta_{p-2}}{\Delta_{p-1}^2} \quad (\text{I.19b})$$

avec

$$\Delta_p = \begin{vmatrix} \mu_0 & \mu_1 & \dots & \mu_p \\ \mu_1 & \mu_2 & \dots & \mu_{p+1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_p & \mu_{p+1} & \dots & \mu_{2p} \end{vmatrix} ; \quad \Delta_p' = \begin{vmatrix} \mu_1 & \mu_2 & \dots & \mu_{p+1} \\ \mu_2 & \mu_3 & \dots & \mu_{p+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mu_{p+1} & \mu_{p+2} & \dots & \mu_{2p+1} \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

On peut montrer ⁽²⁴⁾ que, lorsqu'on étudie une bande, ces coefficients convergent rapidement vers des valeurs asymptotiques reliées au centre et aux bords de la bande

$$a_{\infty} = \lim_{p \rightarrow \infty} a_p = \frac{E_{\text{sup}} + E_{\text{inf}}}{2} = E_{\text{centre}} \quad (\text{I.21a})$$

$$b_{\infty} = \lim_{p \rightarrow \infty} b_p = \frac{(E_{\text{sup}} - E_{\text{inf}})^2}{16} \quad (\text{I.21b})$$

On peut alors resommer la fraction continue en posant, à partir d'un étage donné, $a_p = a_\infty$ et $b_p = b_\infty$, ou en interpolant des valeurs entre les a_p , b_p exacts et les valeurs asymptotiques.

D'autre part, la forme (I.18) de la fonction de Green correspond à une chaîne linéaire infinie dont l'hamiltonien tridiagonal est

$$H_{\text{trid}}^i = \begin{bmatrix} a_1^i & & & & & & \\ & \sqrt{b_1^i} & & & & & \\ & & a_2^i & & & & \\ & & & \sqrt{b_2^i} & & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & \ddots & \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & \ddots \\ & & & & & & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (\text{I.22})$$

On peut donc interpréter les a_p^i comme étant les dérivées, et les $\sqrt{b_p^i}$ comme étant les intégrales de saut entre premiers voisins de la chaîne.

On peut tirer des renseignements sur la forme de la DEL à partir de ses premiers moments ⁽²¹⁾. Ainsi, la valeur de μ_2 définit la largeur moyenne de la bande. Elle est donnée par l'expression

$$\mu_2^i = c_i \frac{1}{5} (dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2) \quad (\text{I.23})$$

où c_i est le nombre de coordination de l'atome i . Le rapport μ_4/μ_2^2 donne des indications sur l'importance relative des ailes de la DEL. D'autre part, à partir des premiers coefficients de la fraction continue, on peut définir des paramètres dont nous nous servirons aussi par la suite. Ainsi ^(*)

$$L = 4 \sqrt{b_2} \quad (\text{I.24a})$$

(*) Rappelons que, en fonction des moments (Eq. I.19b), on peut écrire
 $b_2 = (\mu_4\mu_2 - \mu_2^3 - \mu_3^2)/\mu_2^2$

est proportionnel à la largeur totale de la bande et,

$$C = \frac{16 \mu_2}{L^2} = \frac{\mu_2}{b_2} \quad (\text{I.24b})$$

est d'autant plus faible que les états sont ramassés autour de l'origine.

Lorsqu'on ne connaît qu'un nombre fini $2p_0$ de moments, on peut calculer les p_0 premiers coefficients a_p^i, b_p^i , qu'on extrapole jusqu'à atteindre leurs valeurs asymptotiques (I.21). On est alors ramené à calculer les niveaux discrets d'une chaîne linéaire finie (I.22), ce qui permet de trouver des pôles E_n^i avec leurs poids ω_n^i qui ne sont pas, en général, des valeurs propres de l'hamiltonien infini. Pour obtenir une DEL continue on emploie la méthode suivante ⁽²⁴⁾ : on calcule la densité d'états intégrée (approchée) à partir des pôles et poids trouvés

$$N_i^{ap}(E) = \sum_n \omega_n^i \delta(E - E_n^i) \quad (\text{I.25})$$

qui est une fonction en escalier. On sait que la vraie densité d'états intégrée $N_i(E)$ coupe p_0 fois les sauts de $N_i^{ap}(E)$ ⁽²⁵⁾, ce qui donne des bornes supérieures et inférieures d'erreur pour $N_i^{ap}(E)$. On lisse $N_i^{ap}(E)$ et on détermine par dérivation la DEL.

Dans le cas où le nombre de niveaux est fini, du fait de la finitude du système étudié, la fraction continue est coupée à partir d'un étage donné. Nous montrerons par la suite comment on peut exploiter dans ce cas la méthode de reconstruction de la DEL à partir des coefficients a_p^i, b_p^i .

I.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES DES METAUX DE TRANSITION DANS L'APPROXIMATION DES LIAISONS FORTES

Nous donnons ici un bref aperçu du comportement de certaines propriétés des métaux de transition qui nous serviront de référence par la

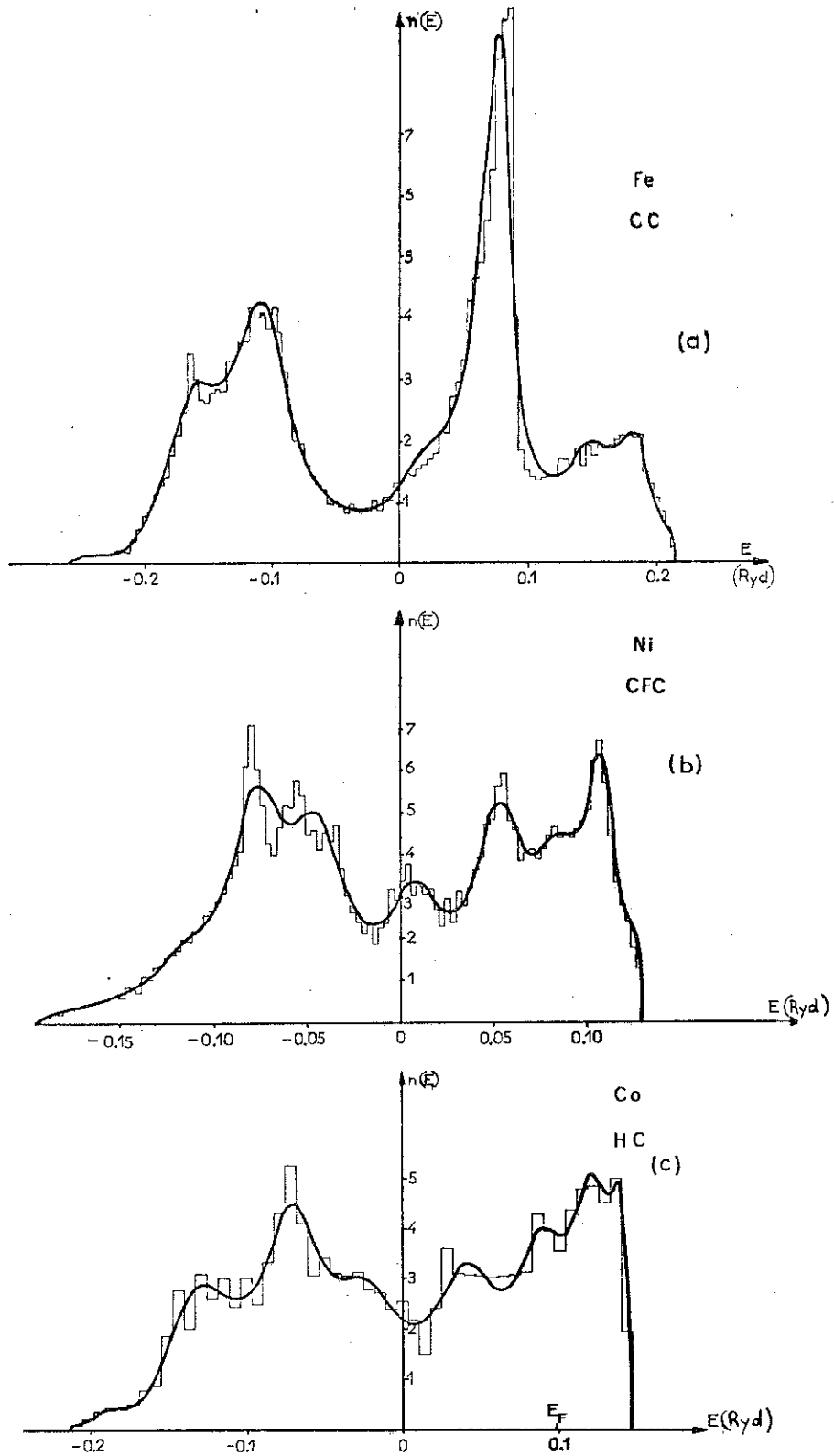


Fig. I.2 : Densités d'états électroniques des trois structures cristallines des métaux de transition (25)

a) Fe (c.c.), b) Ni (c.f.c.) et c) Co (h.c.)

suite, lorsque nous étudierons l'influence de la taille et la géométrie sur les densités d'états des petites particules.

Rappelons d'abord les principaux résultats en volume (20,25,26, 27,28) :

- les densités d'états électroniques des trois structures cristallines des métaux de transition (c.c., c.f.c. et h.c.) sont très irrégulières comme l'indique la variation des valeurs expérimentales de chaleur spécifique le long d'une série. Le creux au milieu de la bande est beaucoup plus profond pour la structure c.c. que pour les structures compactes (Fig. I.2).

- la contribution d à l'énergie de cohésion E_B , en fonction du remplissage de la bande (donc, le long d'une série) est une courbe régulière avec un maximum au milieu de série : la plus grande stabilité correspond aux bandes à demi pleines, lorsque seuls les états de basse énergie sont occupés. L'accord avec les valeurs expérimentales est bon qualitativement, mais les valeurs calculées sont en général trop grandes pour les métaux c.c. de milieu de série et trop petites pour les métaux de début et fin de série. Ce dernier effet est probablement dû aux effets de l'hybridation s-d, et, pour la première série, aux termes magnétiques négligés.

Les effets de surface sur les DEL pour différents plans de clivage ont été étudiés en détail par la méthode des moments (27,28,29). Les principaux résultats montrent que

- la DEL sur un site en surface est rétrécie par rapport à la DEL de volume à cause de la perte de voisins. Ce rétrécissement de la bande est responsable d'une redistribution de charges, et induit un potentiel perturbateur à la surface. Celui-ci est faible et a pour effet de déplacer légèrement les pics de la DEL vers les hautes énergies pour les métaux de fin de série, et vers les basses énergies pour ceux de début de série (Fig. I.3).

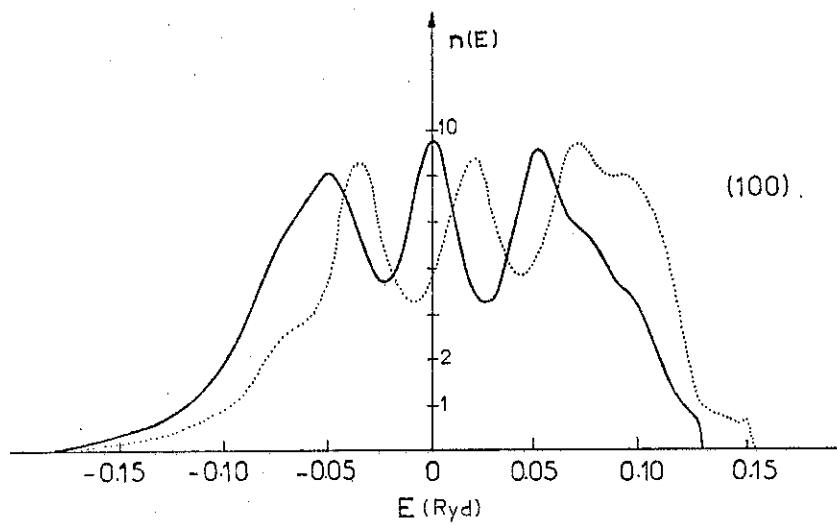


Fig. I.3 : Densité d'états locale sur une surface (100) de Ni paramagnétique (27)

— sans potentiel perturbateur à la surface
.. avec potentiel perturbateur.

- les DEL sur les surfaces les plus denses sont similaires à celles du volume (Fig. I.4) mais sur des surfaces moins denses (Fig. I.3) il

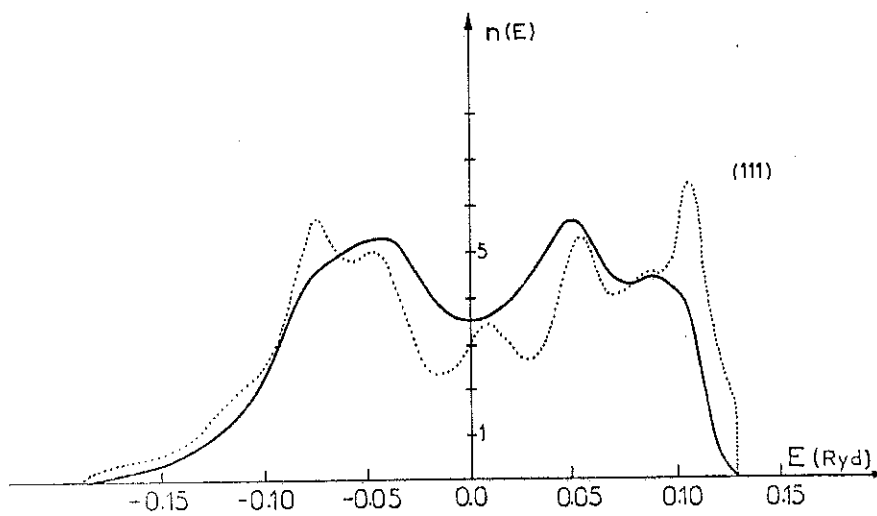


Fig. I.4 : — Densité d'états locale sur une surface (111) du Ni paramagnétique (28)

... Densité d'états du Ni en volume (27).

Il y a apparition d'un pic central. Ce pic a été interprété comme étant dû à un effet d'élargissement des états d des atomes de surface par résonance avec le reste du cristal ⁽³⁰⁾. Cependant, lorsque la surface présente des marches (Fig. I.5), l'effet est beaucoup moins prononcé (Fig. I.6) car les atomes les

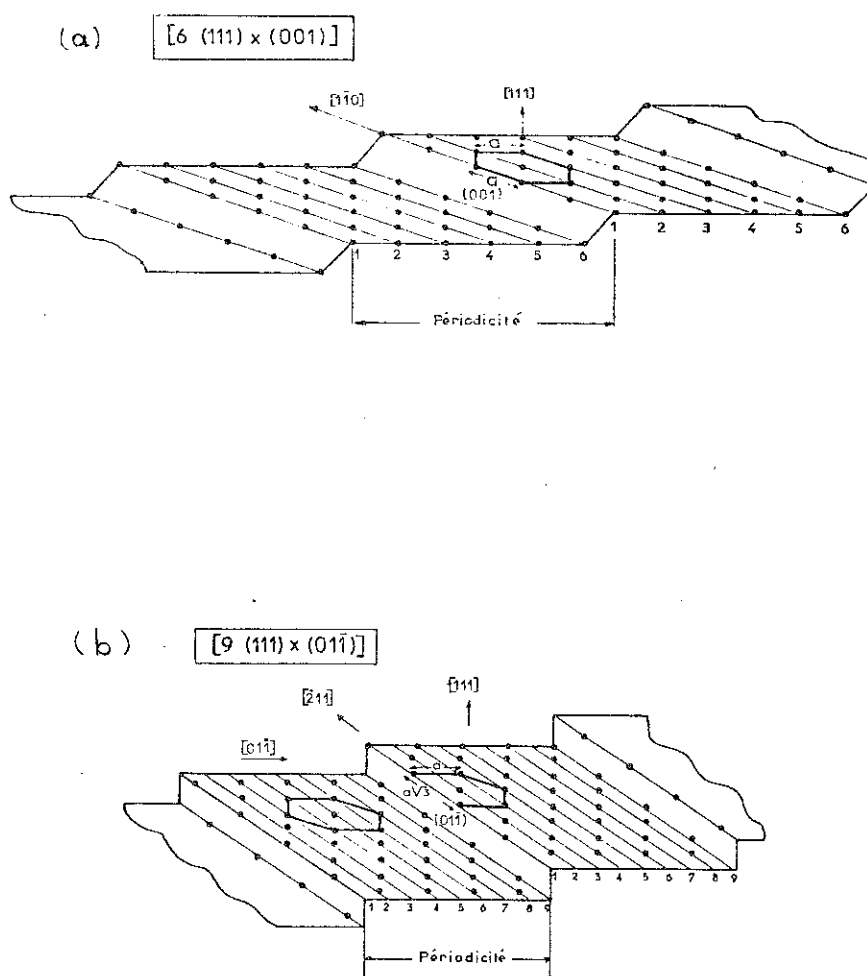


Fig. I.5 : Représentation schématique des surfaces avec marches
(a = distance interatomique)

a) $6(111) \times (001)$; b) $9(111) \times (01\bar{1})$

plus saillants se couplent alors à des atomes dont la DEL, très perturbée par rapport au volume, peut ne pas présenter de creux central. Par contre,

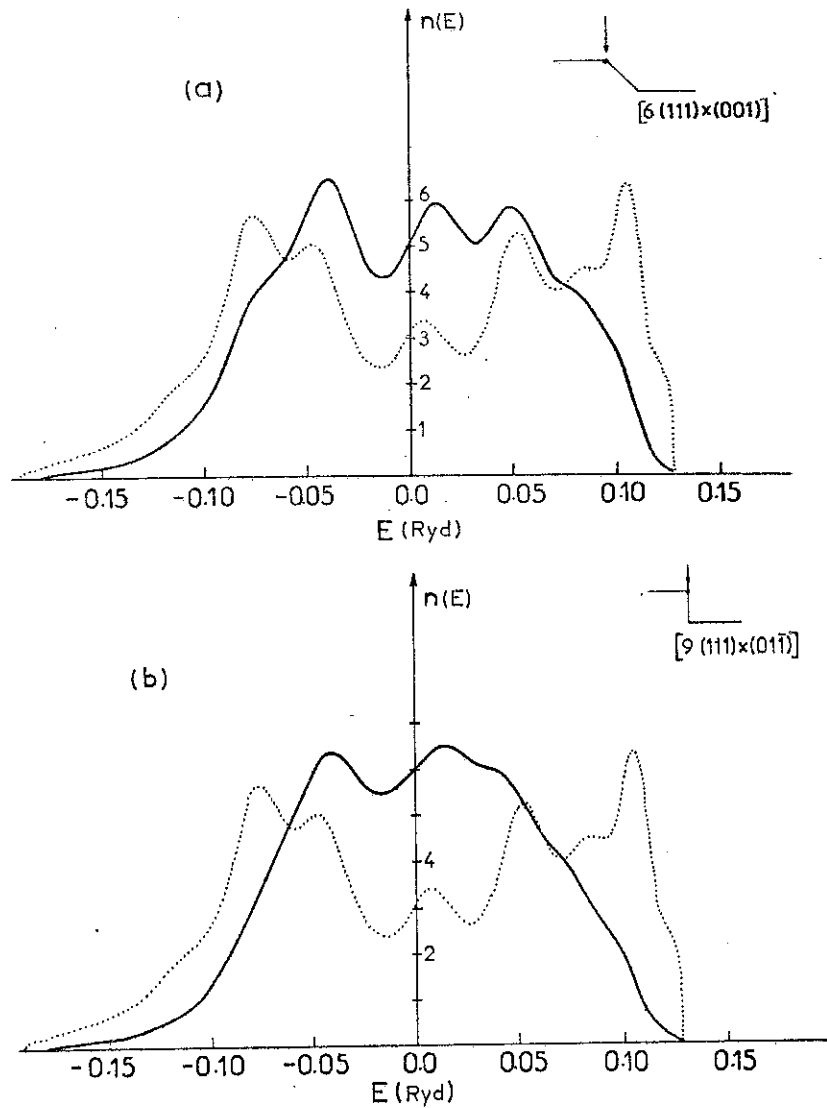


Fig. I.6 : Densités d'états locales sur l'arête des marches (—) et en volume (...) pour le nickel, pour deux types de marches différentes (31).
a) $6(111) \times (001)$; b) $9(111) \times (001)$

si on introduit le couplage spin orbite (cas du Pt), la densité d'états de volume présente un creux très profond, et dans ce cas l'état résonant sur l'atome de l'arête saillante des marches est très prononcé (28). On s'attend donc à ce que l'existence de pics résonants soit difficilement prévisible dans les DEL sur les arêtes et les coins des petites particules.

II. LES PETITES PARTICULES DE METAUX DE TRANSITION

ET LA METHODE DES MOMENTS

II.1 INTRODUCTION

L'étude de la structure électronique de petits agrégats d'atomes présente des difficultés liées au fait que ni les méthodes théoriques de la physique du solide, ni celles de la chimie quantique ne sont bien adaptées.

En effet, les méthodes usuelles de la physique du solide sont basées sur deux approximations fondamentales : on suppose les électrons indépendants se déplaçant dans un potentiel ayant la symétrie du réseau, et on considère le solide infini. La première hypothèse ramène le problème de N corps à un problème à 1 corps. La deuxième hypothèse permet de considérer le potentiel du réseau comme périodique, et d'utiliser donc le théorème de Bloch pour réduire la taille des matrices à diagonaliser. Cette dernière hypothèse n'est évidemment pas valable pour les petites particules, et on se trouve confronté au même problème que dans les calculs de chimie quantique : celui de la diagonalisation de très grandes matrices. Par exemple, pour un amas de 38 atomes de transition dans la base des orbitales d , l'hamiltonien est une matrice de 190×190 . La taille des agrégats pouvant être étudiés ainsi est donc limitée par la capacité et le coût de l'ordinateur. L'absence de symétrie de translation pose encore deux autres problèmes : des effets de relaxation des distances interatomiques par rapport à celles du réseau cristallin sont possibles, ainsi que des transferts de charge interatomiques, tous les atomes n'étant plus équivalents.

Pratiquement, tous les calculs de structure électronique ont

été faits jusqu'à présent avec les méthodes de chimie quantique. On peut classer ces méthodes en deux groupes : les méthodes semiempiriques, basées généralement sur un développement en combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, telles Hückel, Hückel étendue (EHT) ⁽³²⁾ et CNDO ("complete neglect of differential overlap") ⁽³³⁾, et les méthodes ab initio, telles SCF-X α -SW ⁽³⁴⁾. Les plus grands agrégats de métaux de transition étudiés avec des méthodes semiempiriques sont de 55 atomes (Pd) en EHT ⁽⁴³⁾ et avec des méthodes ab initio, de 13 atomes (Ni) en SCF-X α -SW ^(35,42).

Mais les résultats obtenus par ces méthodes sur de très petits agrégats de métaux de transition ne semblent pas entièrement satisfaisants. Il y a, en effet, une très grande dispersion suivant la méthode, et il n'existe actuellement pas de consensus sur la méthode la mieux adaptée. Une des causes de cette disparité est peut-être la difficulté de traiter les transferts de charge, importants pour ces petites tailles. Par exemple, nous présentons dans le Tableau II.1 un résumé comparatif du transfert de charge

TABLEAU II.1

TRANSFERTS DE CHARGE DANS LE CUBOCTAEDRE Ni₁₃

Méthodes	Charge sur l'atome central (en unités de e)	Charge par atome de surface
EHT (39)	+ 2.54	- 0.21
EHT (40)	- 0.29	+ 0.02
EHT (41)	- 0.17	+ 0.01
EHT (35)	+ 2.73	- 0.23
SCF-X α -SW (42)	- 0.72	+ 0.06

obtenu par différents auteurs pour le cubooctaèdre (*) de Ni₁₃ entre l'atome central et un atome de surface. En particulier, la discordance entre les résultats obtenus avec la méthode EHT vient des fonctions d'onde de base et des potentiels d'ionisation atomiques 4s, 4p et 3d utilisés.

Les mêmes difficultés se retrouvent dans les calculs des géométries stables. Ceux-ci ont été surtout réalisés avec les méthodes EHT et CNDO pour des amas de Ag et Pd (36), Ti, Cr, Fe et Ni (37), et Ni (38) et, ici aussi, les résultats dépendent de la méthode. Dans le Tableau II.2, nous résumons quelques résultats concernant le Ni.

TABLEAU II.2

GEOMETRIES LES PLUS STABLES POUR DES AGREGATS DE Ni

AGREGAT	GEOMETRIE PLUS STABLE	
	EHT (37)	CNDO (38)
Ni ₂	(Chaîne) (1.07eV, 2.5 Å)	(Chaîne) (0.20eV, 2.5 Å)
Ni ₃	Triangle équilatéral (1.10eV, 2.6 Å)	Triangle équilatéral (0.45eV, 2.5 Å)
Ni ₄	Carré (1.15eV, 2.6 Å)	—
Ni ₅	Pentagone (1.32eV, 2.7 Å)	Carré centré (0.39eV, 2.5 Å)
Ni ₆	Hexagone (1.33eV, 2.6 Å)	Octaèdre (1.23eV, 2.5 Å)
Ni ₇	—	Hexagone centré (1.17eV, 2.5 Å)
Ni ₁₃	—	Cubooctaèdre (1.34eV, 2.5 Å)

(Entre parenthèses, l'énergie de liaison par atome et la distance interatomique d'équilibre).

(*) Il est constitué par un atome central entouré de sa couche de 12 premiers voisins dans la structure c.f.c. Tous les atomes de "surface" sont équivalents (cf. Chapitre III).

Cette diversité de résultats est due fondamentalement au fait que les méthodes employées ont été élaborées pour des systèmes spécifiques (chimie du carbone : EHT, petites molécules : CNDO et SCF-X α) et beaucoup de travail reste à faire pour les adapter au problème des petites particules : recherche des fonctions de base appropriées, potentiels, etc.. En outre, la sérieuse limitation au nombre d'atomes qu'on peut traiter empêche de faire des études systématiques en fonction de la taille pour voir les tendances vers les propriétés de volume et de surface connues, ce qui permettrait de faire un test des calculs.

Nous avons choisi d'étudier la variation des propriétés électroniques des petites particules de métaux de transition en fonction de la taille et la forme des amas, dans l'approximation des liaisons fortes qui s'est avérée correcte dans les calculs de volume et de surface (cf. Chapitre I). Pour cela, nous utiliserons la méthode des moments, employée jusqu'à présent seulement pour des solides infinis (volume et surfaces), et dans ce chapitre nous montrerons comment l'adapter aux systèmes finis de taille quelconque. Elle nous permettra donc de faire des études systématiques sur l'évolution des propriétés électroniques des métaux de transition en fonction de la taille, ce qui n'est pas possible avec les méthodes usuelles de la chimie quantique. Dans le paragraphe II.2, nous présenterons le problème qui se pose lorsque l'amas est fini, qui se traduit par l'annulation des coefficients de la fraction continue à partir d'un certain niveau. Dans le paragraphe II.3, nous comparerons les résultats de la méthode des moments à une diagonalisation exacte de l'hamiltonien.

II.2 LA METHODE DES MOMENTS ET LES AMAS

Dans le cas d'une particule de taille finie, assez petite pour que la notion de pseudocontinuum ne s'applique pas, les densités d'états élec-

troniques ont la forme d'une série de pics delta.

Lorsque le nombre de niveaux est fini, soit ν , il faut connaître 2ν quantités pour déterminer la DEL sur un site donné : les ν énergies et leurs ν poids. Ceci veut dire que la fraction continue doit s'annuler à un étage donné pour que la fonction de Green ait exactement ν pôles, alors, l'hamiltonien tridiagonal H_{trid} (équation I.21) est une matrice $\nu \times \nu$, ce qui impose les conditions

$$b_{\nu} = 0 \quad ; \quad a_{\nu+1} = 0 \quad (\text{II.1})$$

Nous avons vu (équation I.19) que les coefficients étaient fonction de déterminants de moments, et la condition (II.1) exige que

$$\Delta_{\nu} = 0 \quad ; \quad \Delta'_{\nu} = 0 \quad (\text{II.2})$$

ce qui entraîne que les moments d'ordre $\nu, \nu+1, \dots, 2\nu$ peuvent s'écrire comme des combinaisons linéaires des moments d'ordre inférieur avec les mêmes coefficients α_k :

$$\mu_{\nu+p} = \sum_{k=0}^{\nu-1} \alpha_k \mu_{k+p} \quad (p = 1, 2, \dots, \nu) \quad (\text{II.3})$$

Donc, pour calculer la DEL, il suffit en principe de connaître les $2\nu-1$ premiers moments ; les moments d'ordre plus élevé sont redondants : ils sont complètement déterminés par les moments d'ordre inférieur et ne contiennent pas d'information supplémentaire.

Mais, en général, on ne connaît pas à l'avance le nombre de niveaux d'un amas, et on n'en a qu'une limite supérieure ($5N$ niveaux d pour des amas à N atomes). Les amas que nous avons étudiés, en particulier, sont très symétriques et le nombre de niveaux est bien inférieur à $5N$. Pourtant, malgré l'absence de contraintes au nombre de moments qu'on peut atteindre dans ce cas, il est inutile d'en calculer plus que environ 40. En effet, par des

problèmes de précision dans le passage des moments aux coefficients (équations I.19), nous ne pouvons pas aller au-delà de a_{20} , b_{20} . Nous avons le problème opposé à celui qui se pose pour un solide infini où la limite supérieure de l'ordre de 26 moments que l'on peut calculer est liée à la capacité de stockage de l'ordinateur (28).

Nous nous sommes limités à 38 moments dans tous nos calculs. Si le nombre de niveaux ayant un poids non nul sur un site i ne dépasse pas 19, nous pouvons déterminer la DEL exactement. Si le nombre de niveaux est supérieur à 19, nous pouvons néanmoins déterminer une DEL très bien approchée en extrapolant les coefficients de la fraction continue vers zéro par une branche d'hyperbole, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant. On obtient ainsi une DEL continue, qui néglige la séparation entre niveaux.

II.3 LA METHODE DES MOMENTS ET LA DIAGONALISATION DIRECTE : COMPARAISON DES RESULTATS (31)

Nous avons étudié les densités d'états locales et totales d'amas de 13 et 38 atomes, par la méthode des moments et par diagonalisation directe de l'hamiltonien.

Tous nos calculs ont été faits avec les paramètres du nickel paramagnétique (27) déterminés de façon à reproduire les courbes de dispersion du Ni en volume, soit

$$\begin{aligned} d\delta\sigma &= - 0.0417 \text{ Ryd} ; d\delta\pi = 0.0188 \text{ Ryd} ; \\ d\delta\delta &= - 0.0023 \text{ Ryd} \end{aligned} \tag{II.4}$$

Tout d'abord, nous allons présenter des cas où le nombre de niveaux est inférieur à 19. Nous pouvons alors déterminer la position et le poids de chaque niveau. Les coefficients de la fraction continue tendent vers zéro et s'annulent à partir d'un certain étage (Fig. II.1).

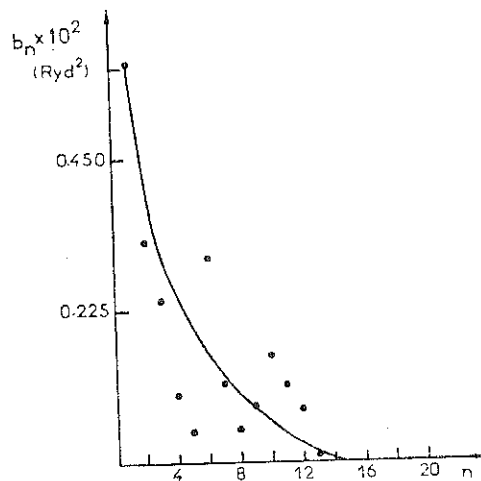


Fig. II.1 : Coefficients b_n de la fraction continue pour un cas à 14 niveaux : centre de l'icosaèdre à 55 atomes (voir Chapitre III).

Les résultats du calcul des DEL sur un amas icosaédrique de 13 atomes (nous le décrirons dans le Chapitre III) montrent que les énergies sont mieux déterminées que leurs poids. Le même problème existe lors d'une diagonalisation exacte : les valeurs propres sont déterminées avec plus de précision que les fonctions propres. La précision de la méthode des moments est plus faible que celle de la diagonalisation : son pouvoir de résolution est $\Delta E \approx 10^{-4} d\sigma$ (celui de la diagonalisation étant $\Delta E \approx 10^{-6} d\sigma$).

Pour comparer les DEL obtenues par la méthode des moments, avec les DEL exactes, nous avons étudié un octaèdre tronqué de 38 atomes (décrit dans le Chapitre III) dont la taille permet encore une diagonalisation exacte mais dont le nombre de niveaux est 79, donc inatteignable exactement avec la méthode des moments. L'hamiltonien est une matrice de 190 x 190.

Dans la Fig. II.2, on voit les coefficients de la fraction continue et la façon dont nous les avons extrapolés par analogie avec les cas exacts (Fig. II.1). Nos résultats sont très peu sensibles aux prolongements essayés.

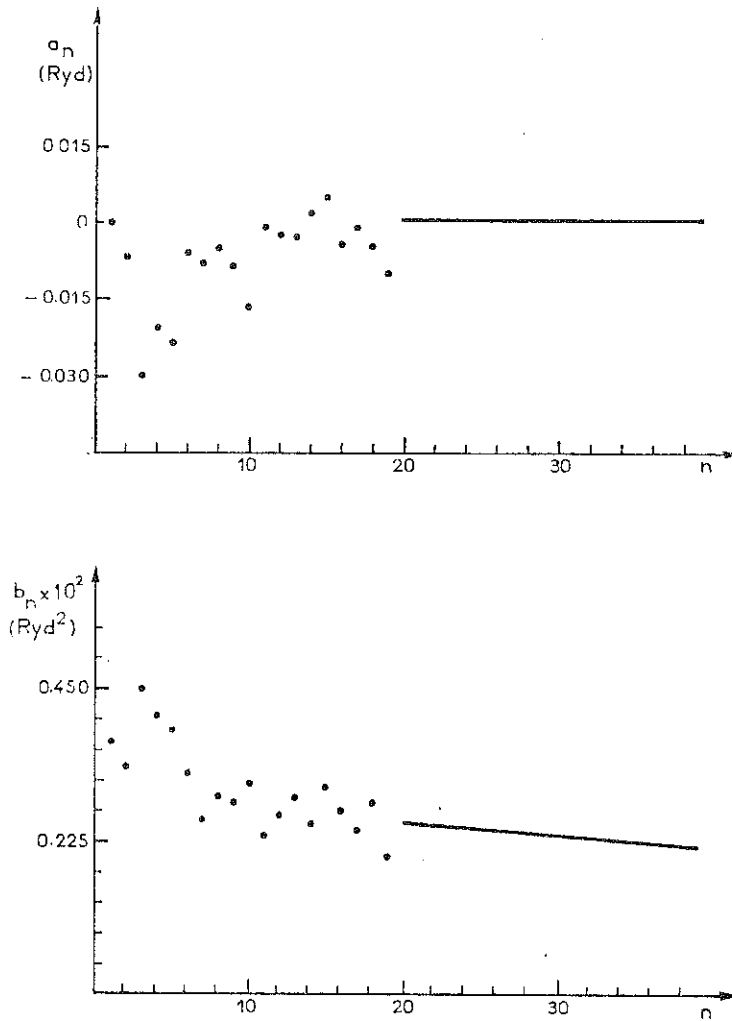


Fig. II.2 : Coefficients a_n , b_n au coin de l'octaèdre tronqué à 38 atomes. Pour $n \leq 19$: valeurs exactes. Pour $n > 19$: extrapolation.

Pour faciliter la comparaison, nous avons élargi les niveaux obtenus par diagonalisation, et nous avons obtenu une DEL continue en remplaçant chaque pic delta par une gaussienne, la DEL est alors

$$n_i(E) = \sum_{n=1}^{190} \frac{\omega_n}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(E-E_n)^2}{2\sigma^2}} \quad (\text{II.5})$$

et $\omega_n = \sum_{\lambda=1}^5 |\langle n|i\lambda \rangle|^2$ est le poids au site i , de la fonction propre à énergie

E_n . Nous avons pris $\sigma = 0.003$ Ryd.

Dans la Fig. II.3, nous avons porté les DEL pour un site de surface (le coin) calculées par la méthode des moments et par la formule (II.5) à partir de la diagonalisation. La Fig. II.4 montre la densité d'états totale. On voit que l'accord est excellent.

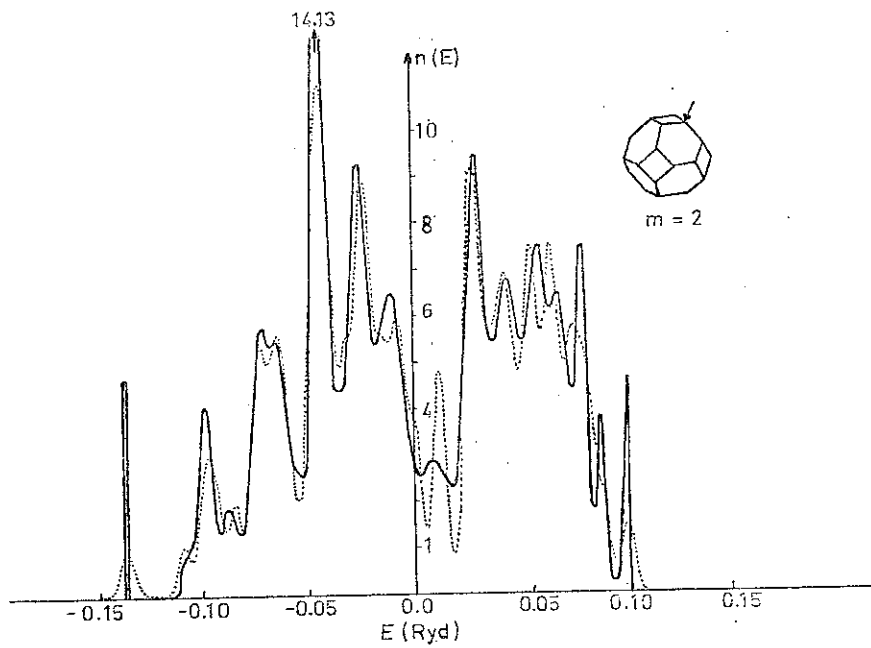


Fig. II.3 : DEL sur le coin de l'octaèdre tronqué à 38 atomes.

- ... Niveaux exacts élargis
- Résultats de la méthode des moments.

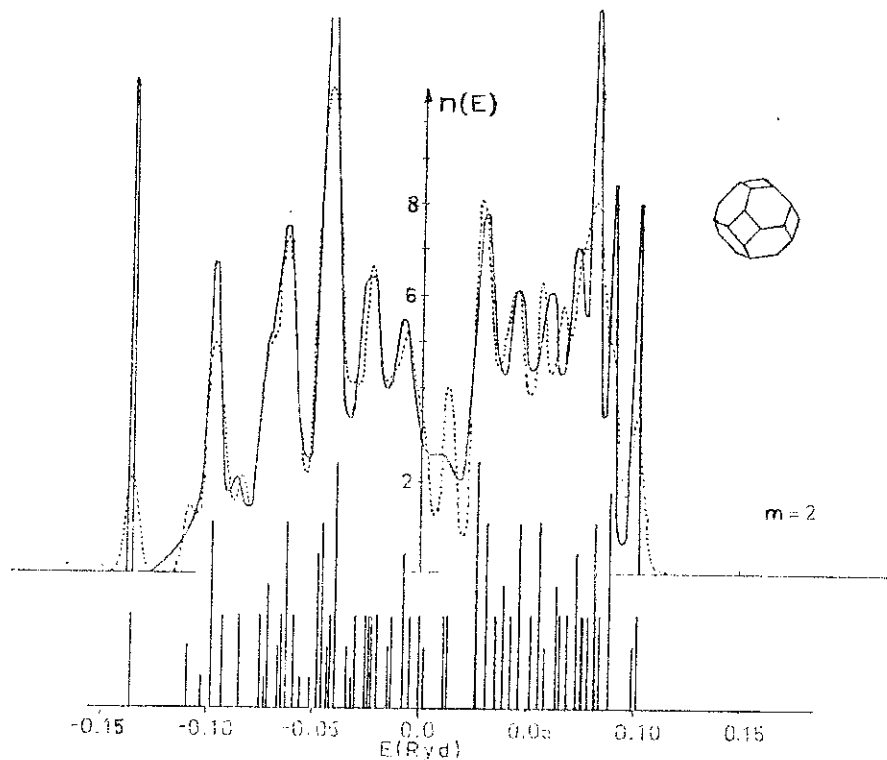


Fig. II.4 : Densité d'états totale pour l'octaèdre tronqué à 38 atomes. Niveaux exacts (lignes verticales) avec une hauteur proportionnelle à la dégénérescence (une seule ligne a été dessinée pour les niveaux non séparables à l'échelle du dessin).

... Niveaux exacts élargis,
— Résultat de la méthode des moments.

II.4 CONCLUSION

Nous avons pu montrer que, dans le cas d'une structure finie, les coefficients de la fraction continue tendent vers zéro. L'accord entre des DEL calculées par la méthode des moments et par une diagonalisation de l'hamiltonien est très bon, et peu sensible à la façon dont on extrapole les coefficients. Par la suite, nous avons adopté des prolongements en branche d'hyperbole, et nous avons vérifié la stabilité des résultats pour plusieurs prolongements plausibles dans chaque cas particulier.

III. ETATS ELECTRONIQUES DES PETITES PARTICULES

DE METAUX DE TRANSITION

III.1 INTRODUCTION

Nous présentons dans ce chapitre les résultats de notre étude systématique, avec la méthode des moments, de la structure électronique de particules de trois formes différentes, octaèdres tronqués, cubooctaèdres et icosaèdres, pour des tailles croissantes entre 13 et 2089 atomes.

Le choix de ces trois structures géométriques est lié à leur intérêt particulier. En effet, expérimentalement on a observé des agrégats de petite taille de métaux de transition et nobles, ayant des structures non cristallographiques, tels l'icosaèdre (6,7,8,9,10). Ce type de structures, qui ont des axes de symétrie d'ordre 5, existent jusqu'à des tailles de 200 Å de diamètre (8) (cas de l'or), mais au-delà, la structure cristalline est cubique à faces centrées, tels le cubooctaèdre et l'octaèdre tronqué.

La forme la plus stable pour une structure cristallographique donnée est, d'après le théorème de Wulff, celle qui minimise la tension superficielle. Le polyèdre de Wulff correspondant à la structure c.f.c. (*), au moins pour les tailles supérieures à 50 Å de diamètre (45), est l'octaèdre tronqué. C'est une des formes étudiées dans une recherche systématique (46) sur la variation de la proportion de sites de surface à géométrie donnée, en fonction de la taille. Ce type d'étude considère des formes possibles adoptées

* si $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$, et $\gamma_{110}/\gamma_{111} \geq \sqrt{3}/2$, ce qui est le cas pour les métaux c.f.c. de transition

par des catalyseurs très finement divisés et suppose que la variation d'activité catalytique avec la taille des particules est liée à la proportion de certains sites actifs. L'hypothèse de base est que les propriétés des atomes de surface sont déterminées par le nombre et la disposition de ses proches voisins, et qu'on peut négliger l'influence des atomes plus éloignés. Nos résultats montrent que cette hypothèse est loin d'être vérifiée par les électrons d pour des amas de petite taille. Nous avons, en effet, mis en évidence l'existence d'un pic ou d'un creux dans la DEL en surface, liée à la parité de l'agrégat, donc, à l'environnement non local du site en question. Ceci a une influence non négligeable sur les propriétés chimisorptives des petites particules ⁽¹⁶⁾. En effet, si le niveau atomique E_0 de l'adatome se place dans un pic de la DEL du substrat, et près du niveau de Fermi, l'énergie d'adsorption sera grande et on aura la formation d'une molécule de surface. Par contre, si E_0 coïncide avec un creux de la DEL, l'interaction adsorbat-substrat sera faible (Fig. III.1). Ces deux régimes différents peuvent donc donner lieu

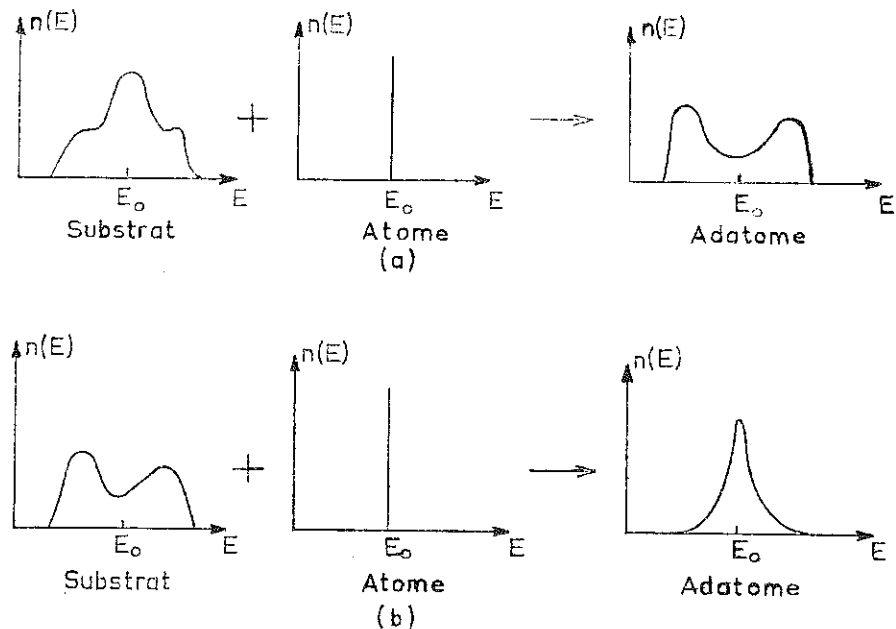


Fig. III.1 : Processus d'adsorption schématique ; E_0 est le niveau atomique de l'adatome.

- a) E_0 se trouve dans un pic de la DEL du substrat,
- b) E_0 se trouve dans un creux de la DEL du substrat.

à une sélection possible des sites d'adsorption.

D'autre part, le fait qu'on puisse construire des icosaèdres et des cubooctaèdres de même nombre d'atomes nous a permis de dégager l'influence de la symétrie sur les DEL. En particulier, nous avons trouvé que la transformation cubooctaèdre \rightarrow icosaèdre, dans une approximation de boules dures, a tendance à ouvrir un creux au centre de la bande d, relié à la diminution de compacité produit par cette transformation.

Finalement, nous avons suivi l'évolution de la DEL sur l'atome du centre et les atomes des surfaces (111) et (100) du cubooctaèdre pour déterminer à partir de quelle taille on retrouvait les densités d'états de volume et des surfaces, respectivement, des solides infinis. En général, un amas d'un millier d'atomes présente la plupart des caractères essentiels de la structure électronique du métal macroscopique.

Nous présentons dans le paragraphe III.2 nos résultats concernant les cubooctaèdres et les icosaèdres, précédés d'une description de leur géométrie. Dans le paragraphe III.3, après avoir rappelé la géométrie des octaèdres tronqués, nous présentons notre étude de leur structure électronique.

III.2 CUBOOCTAEDRES ET ICOSAEDRES (47)

III.2.a Géométrie

La Fig. III.2 montre un schéma de la structure du cubooctaèdre et de l'icosaèdre.

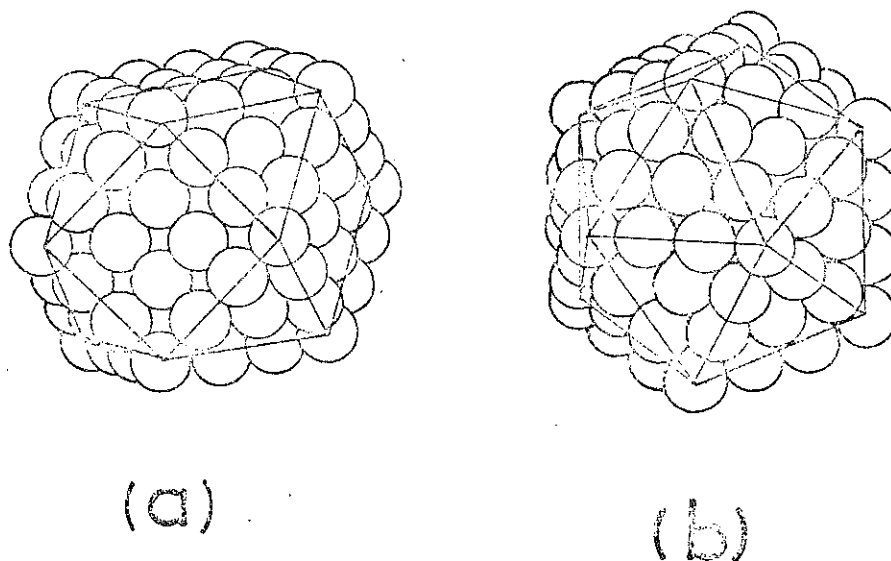


Fig. III.2 : a) Cubooctaèdre, b) Icosaèdre
à 147 atomes ($m = 4$)

Des études comparatives de la structure électronique de ces deux corps, qui ont le même nombre d'atomes, permettent de mettre en évidence l'influence de la géométrie sur la DEL, et de comprendre le rôle des électrons d dans la stabilité des structures non cristallographiques.

Le plus petit cubooctaèdre a 13 atomes, et il est construit à partir d'un atome central qu'on entoure de sa couche de 12 premiers voisins dans la structure c.f.c. Une deuxième couche d'atomes, placés de façon compacte sur la première permet d'obtenir le cubooctaèdre suivant, à 55 atomes, et toute une série peut être ainsi bâtie par superposition de couches successives. Ces cubooctaèdres ont six faces carrées d'orientation (100) et huit faces triangulaires (111). Ils ont 12 coins équivalents, et 24 arêtes équivalentes entre les faces (100) et (111). Le nombre m d'atomes le long d'une arête est égal au nombre de couches concentriques (l'atome central est considéré comme étant la couche 1), et il permet d'identifier la taille du cubooctaèdre. Le nombre de coordination des atomes de volume est 12, et leur envi-

ronnement est c.f.c. Dans le Tableau III.1, nous présentons le nombre d'atomes en volume et en surface des particules étudiées (voir Appendice A.1) ainsi que leur degré de dispersion et leur diamètre.

TABLEAU III.1

STATISTIQUE D'ATOMES DES CUBOCTAEDRES ET ICOSAEDRES

m	$\phi(\text{\AA})$	$N_{\text{tot.}}$	N_{vol}	N_{surf}	N_{coin}	$N_{(100)}$ (Cub. seul.)	$N_{\text{arête}}$		$N_{(111)}$		$D = \frac{N_{\text{surf}}}{N_{\text{Tot}}}$
							Cub.	Icos.	Cub.	Icos.	
2	5	13	1	12	12	0	0	0	0	0	0.92
3	10	55	13	42	12	6	24	30	0	0	0.76
4	15	147	55	92	12	24	48	60	8	20	0.63
5	20	309	147	162	12	54	72	90	24	60	0.52
6	25	561	309	252	12	96	96	120	48	120	0.45
7	30	923	561	362	12	150	120	150	80	200	0.39
8	35	1415	923	492	12	216	144	180	120	300	0.35
9	40	2057	1415	642	12	294	168	210	168	420	0.31

m : nombre d'atomes le long d'une arête ou nombre de couches
D : degré de dispersion
 $\phi(\text{\AA})$: diamètre en Angströms pour une distance interatomique de 2.5 Å (Ni)

Par une petite distorsion, un cuboctaèdre peut être transformé en un icosaèdre du même nombre d'atomes ⁽⁴⁸⁾. Chaque face carrée donne lieu, par la déformation, à deux faces triangulaires équilatérales. L'icosaèdre a donc 20 faces triangulaires, 30 arêtes et 12 sommets placés sur des axes de symétrie d'ordre 5. L'environnement local de chaque atome est légèrement mo-

difié par rapport au c.f.c., et il y a deux types de premiers voisins. En effet, les distances interatomiques sur une même couche (que nous appellerons tangentielles) sont dilatées de 5 % par rapport aux distances interatomiques intercouches (radiales). Le nombre de coordination des atomes de volume est 12, mais certains atomes de surface gagnent des voisins par rapport au cubooctaèdre (voir Tableau III.1). L'effet de la transformation cubooctaèdre → icosaèdre sur le nombre de coordination des atomes en surface est indiqué dans le Tableau III.2

TABLEAU III.2

NOMBRE DE COORDINATION DES ATOMES EN SURFACE

Nombre de coordination				
Site en surface	Cubooctaèdre	Icosaèdre		
		Radial	Tang.	Total
Coin	5	1	5	6
Arête	7	2	6	8
Face (111)	9	3	6	9
Face (100) pour le cubooctaèdre*	8	2 ou 3	6	8 ou 9

* Ces atomes se transforment soit en atomes de la face (111), soit en atomes d'arête, lors de la transformation cubooctaèdre → icosaèdre (ce dernier n'ayant pas de faces (100)).

Les icosaèdres peuvent être considérés comme des particules multimaclées, formées par empilement de 20 tétraèdres c.f.c. déformés de façon à présenter une structure fermée⁽⁴⁹⁾. Les faces des icosaèdres sont des plans (111) dilatés.

On peut définir la compacité P comme étant la fraction de volume occupée par les atomes (supposés sphériques) qui se trouve à l'intérieur du polyèdre qui passe par le centre des atomes de surface. La compacité dépend de la taille des particules, les icosaèdres sont toujours moins compacts que les cubooctaèdres de même taille. Les valeurs asymptotiques, pour des tailles infinies, sont (48)

$$P_{\text{cub.}} = P_{\text{c.f.c.}} = 0.74048 \quad (\text{III.1a})$$

$$P_{\text{ico.}} = 0.68818 \quad (\text{III.1b})$$

Les icosaèdres de taille infinie sont plus compacts que la structure cubique centrée ($P_{\text{c.c.}} = 0.68017$). Mais il faut préciser qu'ils n'ont qu'une symétrie ponctuelle, et ils n'ont pas de symétrie de translation.

III.2.b Densités d'états locales (DEL)

Comme nous l'avons dit dans le Chapitre II, tous nos calculs ont été faits avec les paramètres des liaisons fortes du Ni cristallin (27), soit pour une distance interatomique d'équilibre $R_0 = 2.49 \text{ \AA}$;

$$\begin{aligned} d\sigma(R_0) &= - 0.0417 \text{ Ryd} \\ d\pi(R_0) &= 0.0188 \text{ Ryd} \\ d\delta(R_0) &= - 0.0023 \text{ Ryd} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Nous avons vu que, bien que le nombre de coordination des atomes de volume soit le même pour les cubooctaèdres que pour les icosaèdres, ces derniers ont deux types de distances interatomiques, tangentielles et radiales, les premières étant 5 % plus longues que les dernières. Les valeurs de ces distances, qu'on ne connaît pas, déterminent les valeurs numériques des paramètres dont la variation avec la distance interatomique (petits écarts par rapport à R_0) peut être raisonnablement estimée par (26,50,51)

$$d\lambda(R) = d\lambda(R_0) \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-5} \quad \lambda = \sigma, \pi, \delta \quad (\text{III.3})$$

Cette variation se reflète dans la largeur moyenne de la bande, et par là, sur les valeurs des énergies de cohésion (cf Chapitre IV), mais elle a une très faible influence sur la forme des DEL.

Pour l'étude des DEL de surface, nous avons supposé que la distance interatomique dans les cubooctaèdres est la même que pour le Ni en volume. Nous avons aussi supposé que par effet de la distorsion qui mène du cubooctaèdre à l'icosaèdre, on ne peut pas contracter les distances (modèle de boules dures), ce qui correspond à considérer les distances radiales R_r égales à R_0 et les distances tangentielles R_t 5 % plus longues. Pour un site en volume, de coordination 12, si on trie les liaisons en radiales c_r et tangentielles c_t ($c_r + c_t = 12$), on peut calculer le rapport des seconds moments :

$$\frac{\mu_2^I}{\mu_2^c} \Big|_{\text{vol.}} = 1 - \frac{c_t}{12} \left[1 - \left(\frac{R_t}{R_0} \right)^{-10} \right] < 1 \quad (\text{III.4})$$

Donc, en volume, la largeur moyenne des DEL des icosaèdres est plus faible que celle des cubooctaèdres (le signe = correspond au polyèdre à 13 atomes qui a 1 seul atome de volume avec $c_t = 0$). Par contre, pour les sites en surface, le fait que le nombre de coordination de certains atomes soit plus grand pour l'icosaèdre que pour le cubooctaèdre, a un effet opposé sur μ_2 , mais qui peut être compensé par la diminution des intégrales de recouvrement tangentielles (III.3). Les moments de la densité d'états totale sont la moyenne des moments de toutes les DEL sur tous les sites. La largeur moyenne de la bande d pour des agrégats infinis, où tous les atomes ont coordination 12, sera plus faible pour les icosaèdres que pour la structure c.f.c. Par contre, pour les tailles finies, le rapport des seconds moments de la densité d'états totale dépendra de la taille.

Nous présentons par la suite des DEL pour des cubooctaèdres et des icosaèdres de tailles différentes. Nous allons tout d'abord analyser les résultats au moyen des premiers coefficients de la fraction continue, qui permettent de comprendre qualitativement l'effet géométrique (cf Chapitre I).

Rappelons que L donne un ordre de grandeur de la largeur totale de la bande ($E_{\max} - E_{\min}$) et que C est d'autant plus grand qu'il y a un creux au milieu de la DEL (cf Chapitre I) :

$$\begin{aligned} L &= 4 \sqrt{b_2} \\ C &= \mu_2/b_2 \end{aligned} \tag{III.5}$$

Les valeurs numériques dont nous nous servons sont présentées dans le Tableau III.3. On peut voir que, même en surface, les DEL des icosaèdres sont plus étroites que celles des cubooctaèdres : l'effet de la diminution des intégrales de saut (III.3) l'emporte sur l'augmentation du nombre de coordination (Tableau III.2). Le fait que C soit plus grand pour les atomes de volume montre qu'il y a tendance à l'apparition d'un creux au milieu de la bande lors de la transformation cubooctaèdre \rightarrow icosaèdre. Ceci est relié à la diminution des intégrales de recouvrement tangentielles par cette transformation, donc, à la plus faible compacité des icosaèdres.

Pour une taille m donnée, la DEL au centre des cubooctaèdres a ses $2m + 1$ premiers moments identiques à ceux du Ni en volume. On peut donc examiner à partir de quelle taille les particules cubooctaédriques ont une structure électronique semblable à celle du Ni volumique. En effet, on sait que pour une structure c.f.c. les coefficients de la fraction continue atteignent sensiblement leur valeur asymptotique pour a_8, b_8 . Donc, il faut

TABLEAU III.3

VALEURS DE L ET C POUR QUELQUES SITES
DES ICOSAEDRES ET DES CUBOOCTAEDRES

		Icosaèdre		Cubooctaèdre	
		L	C	L	C
Volume	Atome central	1.52	1.81	1.87	1.20
Surface	Centre face (111)	1.55	0.97	1.75	1.02
	Coin	1.40	0.72	1.61	0.67
	Centre face (100)	-	-	1.77	0.89
	Centre arête	1.50	0.88	-	-

que les 16 premiers moments de la DEL coïncident avec ceux du Ni, et pour une taille $m > 7$ (923 atomes), la DEL au centre doit être comparable à celle du volume. C'est bien ce que l'on observe sur la DEL au centre du cubooctaèdre à 923 atomes, représentée sur la Fig. III.3, comparée à la DEL du Ni. Dans la même figure, on voit également la DEL au centre de l'icosaèdre $m = 7$. Le nombre de niveaux de l'icosaèdre ayant un poids non nul sur l'atome central est plus petit que pour le cubooctaèdre dû à sa plus grande symétrie (le groupe de symétrie de l'icosaèdre I_h a 120 éléments, le groupe du cubooctaèdre O_h en a 48). Ceci se reflète par une DEL plus structurée. On peut aussi observer le creux au milieu de la bande pour l'icosaèdre, qui sépare presque les états en deux sous-bandes, l'une liante et l'autre antiliante.

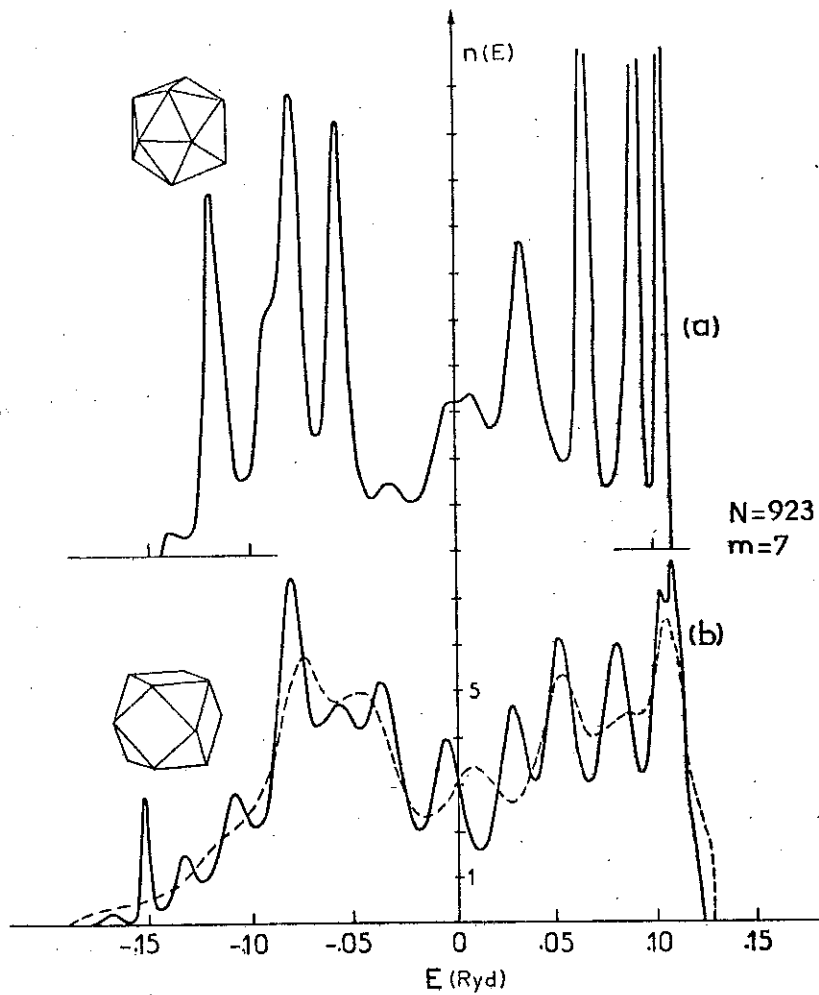


Fig. III.3 : DEL sur l'atome central a) de l'icosaèdre $m = 7$ (923 atomes) et b) du cubooctaèdre de même taille, et la DEL du Ni en volume (en pointillé) pour comparaison.

La Fig. III.4 montre des DEL sur l'atome au centre de la face (100) pour des cubooctaèdres de taille croissante. Pour $m = 7$, seuls les 7 premiers moments, donc les 3 premiers étages de la fraction continue, sont identiques à ceux de la surface (100) infinie. Le fait qu'on ait déjà atteint la convergence est dû à deux raisons : que la DEL est une courbe peu accidentée, et que les moments d'ordre supérieur à 7 et jusqu'à 32 (*) portent une

(*) Pour ce nombre de pas, les chemins atteignent pour la première fois les bords de la particule opposés à la face où se trouve l'atome en considération.

grande partie de l'information non redondante des moments de la surface infinie. Cela n'était pas le cas pour l'atome central.

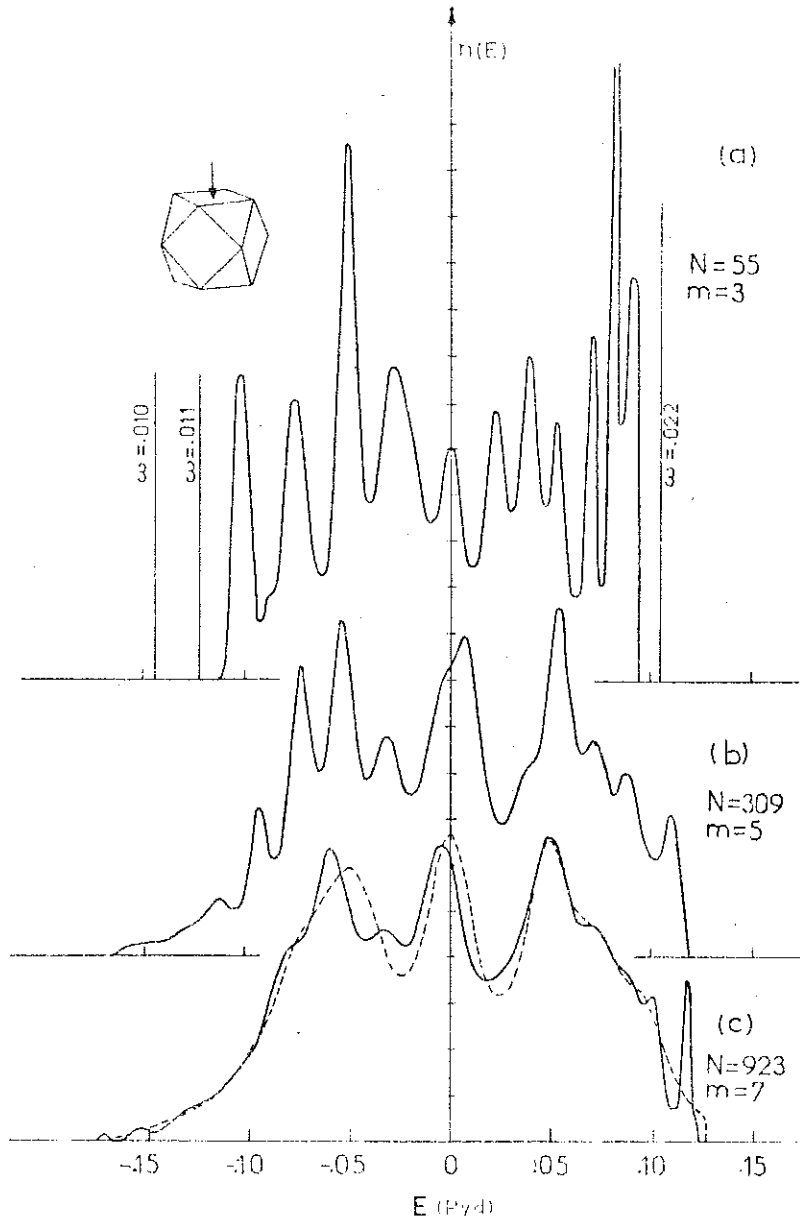


Fig. III.4 : DEL sur le centre de la face (100) des cubooctaèdres $m = 3, 5$ et 7 , et DEL de la surface (100) infinie (en pointillé).

Finalement, les Figs. III.5a et III.5b montrent les DEL sur les atomes de coin. On y voit clairement le rétrécissement des DEL des icosaèdres par rapport aux cubooctaèdres de la même taille. Les états résonants au milieu de la bande se situent dans le creux le plus profond des DEL de

l'atome central de chaque polyèdre (Fig. III.3). Leur existence pourrait donc s'expliquer de la même façon que pour les surfaces infinies non denses (30).

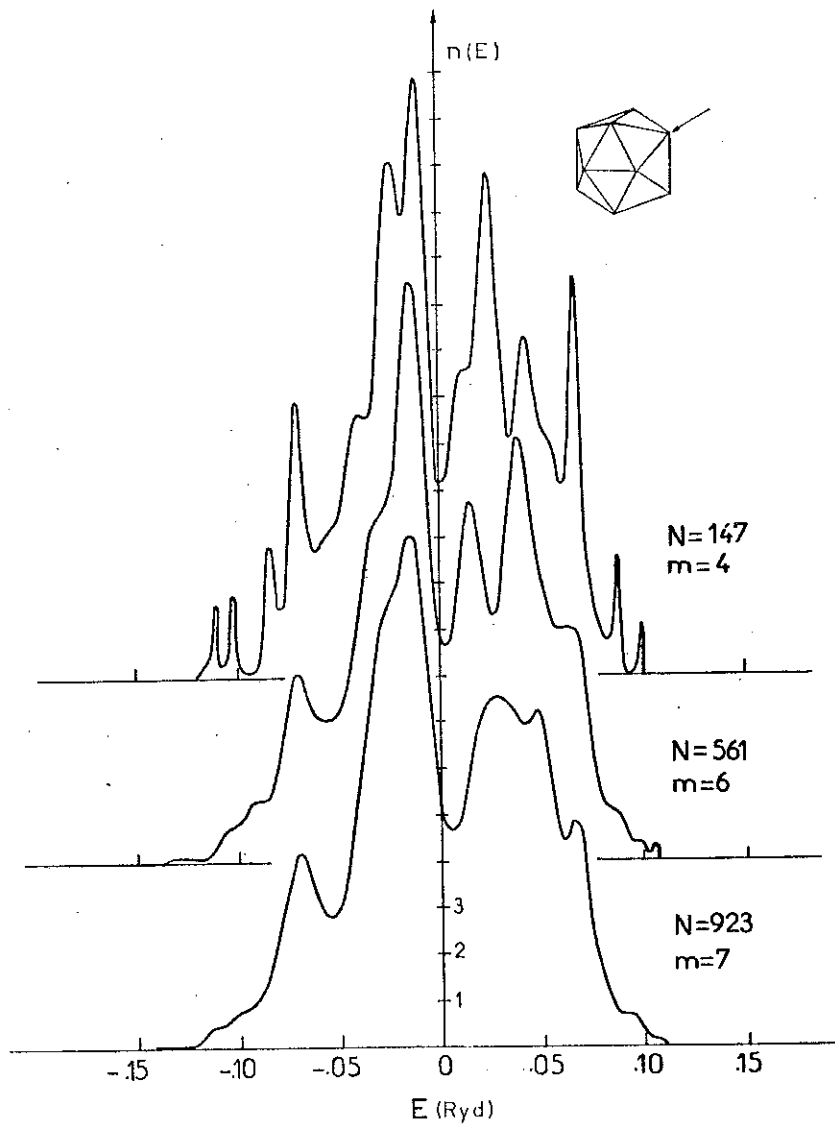


Fig. III.5a : DEL sur l'atome du coin des icosaèdres.

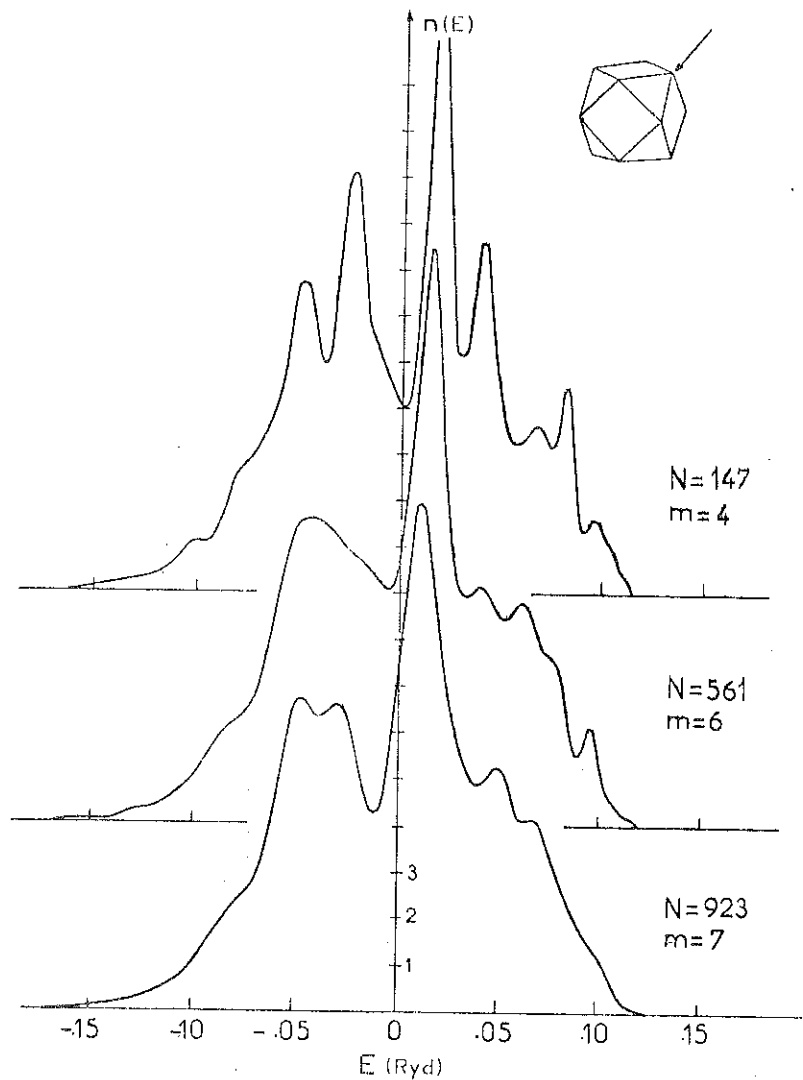


Fig. III.5b : DEL sur l'atome du coin des cubooctaèdres.

III.2.c Discussion

Les DEL présentées dans ce chapitre ont été calculées en donnant à priori les distances interatomiques pour les cubooctaèdres R_c , et pour les icosaèdres R_r et R_t (radiales et tangentielles). Ainsi, nous avons supposé $R_c = R_0$ et $R_r = R_0$ ce qui entraîne $R_t \approx 1,05 R_0$. Nous avons aussi adopté une loi de variation des intégrales de saut avec la distance proportionnelle à R^{-5} . Nous avons montré qu'avec ces hypothèses on trouve une diminution de la largeur moyenne des DEL des icosaèdres par rapport aux densités d'états locales des cubooctaèdres, malgré leur plus

grand nombre de coordination. Cet effet de rétrécissement peut être annulé ou même renversé, si on admet une faible contraction des distances radiales (et par conséquent aussi des tangentielles) des icosaèdres par rapport à R_c . En effet, dans ces amas finis, des effets de relaxation des distances existent qui ne doivent pas nécessairement être les mêmes pour les deux types de géométries. Nous verrons dans le Chapitre IV les conséquences de la relaxation sur l'énergie de cohésion. Cependant, la forme des DEL est peu sensible à cette variation en R^{-5} . En effet, la Fig. III.6 montre deux DEL sur le coin de l'icosaèdre à 309 atomes. Dans le cas a) nous n'avons pas fait varier les paramètres avec R , et nous avons supposé que les intégrales de saut étaient les mêmes pour les deux types de voisins. On voit que la variation des paramètres se traduit par une contraction de la DEL presque sans déformation.

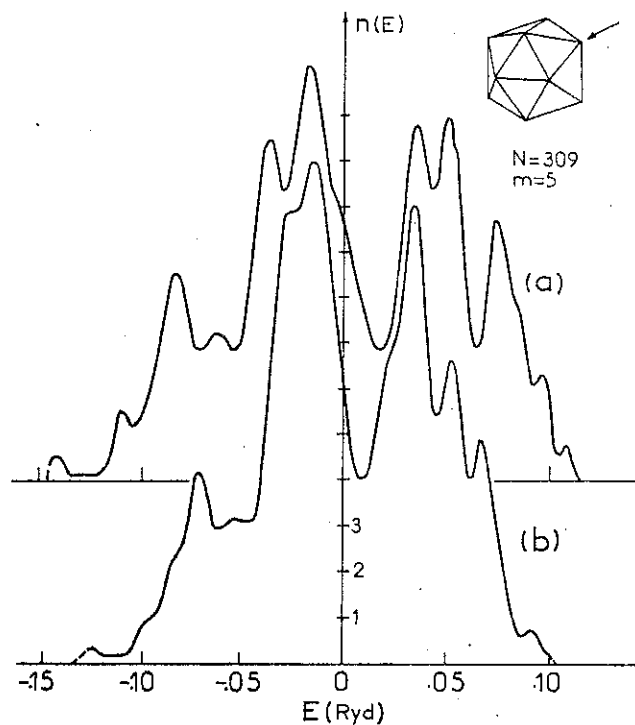


Fig. III.6 : DEL sur le coin de l'icosaèdre à 309 atomes.

- a) sans variation des paramètres avec la distance
- b) avec variation.

III.3 OCTAEDRES TRONQUES (31)

III.3.a Géométrie

La Fig. III.7 montre la géométrie des particules c.f.c. ayant la forme d'octaèdres tronqués ⁽⁴⁶⁾. Il s'agit de monocristaux ayant 6 faces carrées d'orientation (100) qui sont les plans de troncature de l'octaèdre, et 8 faces hexagonales (111). Ils ont deux types d'arêtes : 24 entre deux faces hexagonales et 12 entre une face hexagonale et une carrée. Le nombre de coins, tous à l'intersection de deux plans (111) et un plan (100) est 24. Les arêtes de toutes les faces ont la même longueur, et le nombre m d'atomes le long de l'une d'elles permet d'identifier la taille de la particule.

L'octaèdre tronqué plus petit a 38 atomes et correspond à $m = 2$: c'est un octaèdre auquel on a enlevé les atomes des 6 sommets. Les octaèdres tronqués peuvent être groupés en 2 séquences, soit qu'ils aient un atome au

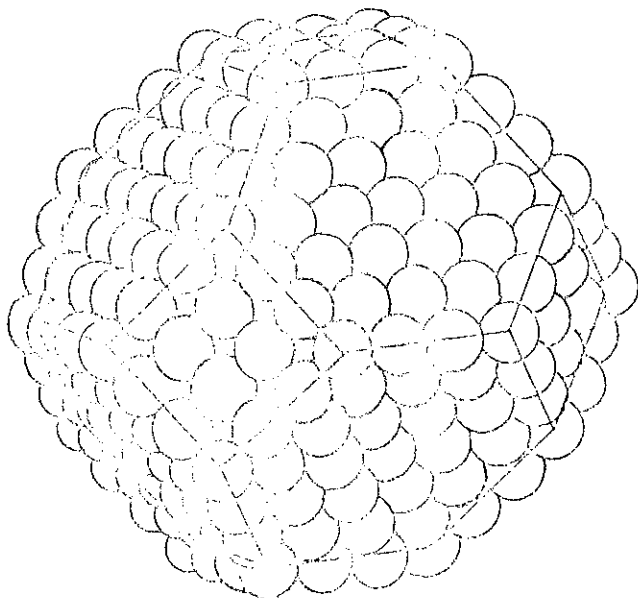


Fig. III.7 : L'octaèdre tronqué de 586 atomes ($m = 4$).

centre (m impair) ou qu'ils ne l'aient pas (m pair).

Nous avons étudié les octaèdres tronqués ayant de 38 à 1289 atomes (m = 2, 3, 4 et 5). Dans le Tableau III.4, nous résumons leurs caractéristiques.

TABLEAU III.4

STATISTIQUE DES ATOMES DES OCTAEDRES TRONQUES

m	$\phi(\text{\AA})$	N_{tot}	N_{vol}	N_{surf}	N_{coin}	$N_{\text{arête}}$	$D = \frac{N_s}{N_T}$
2	7.5	38	6	32	24	-	0.84
3	15.0	201	79	122	24	12	0.61
4	22.5	586	314	272	24	24	0.46
5	30.0	1289	807	482	24	36	0.37

m = nombre d'atomes le long d'une arête
D = degré de dispersion
 ϕ = diamètre calculé pour une distance interatomique de 2.5 Å (Ni).

III.3.b Densités d'états locales (DEL)

Nous avons déjà montré la densité d'états totale et la DEL sur un coin pour le cas m = 2, dans le Chapitre II, comparées aux résultats d'une diagonalisation exacte, pour étudier la précision de la méthode des moments (Figs. II.4 et II.5).

Dans la Fig. III.8, on peut voir la DEL sur les atomes de coin pour les quatre tailles étudiées. Bien que l'environnement local soit le

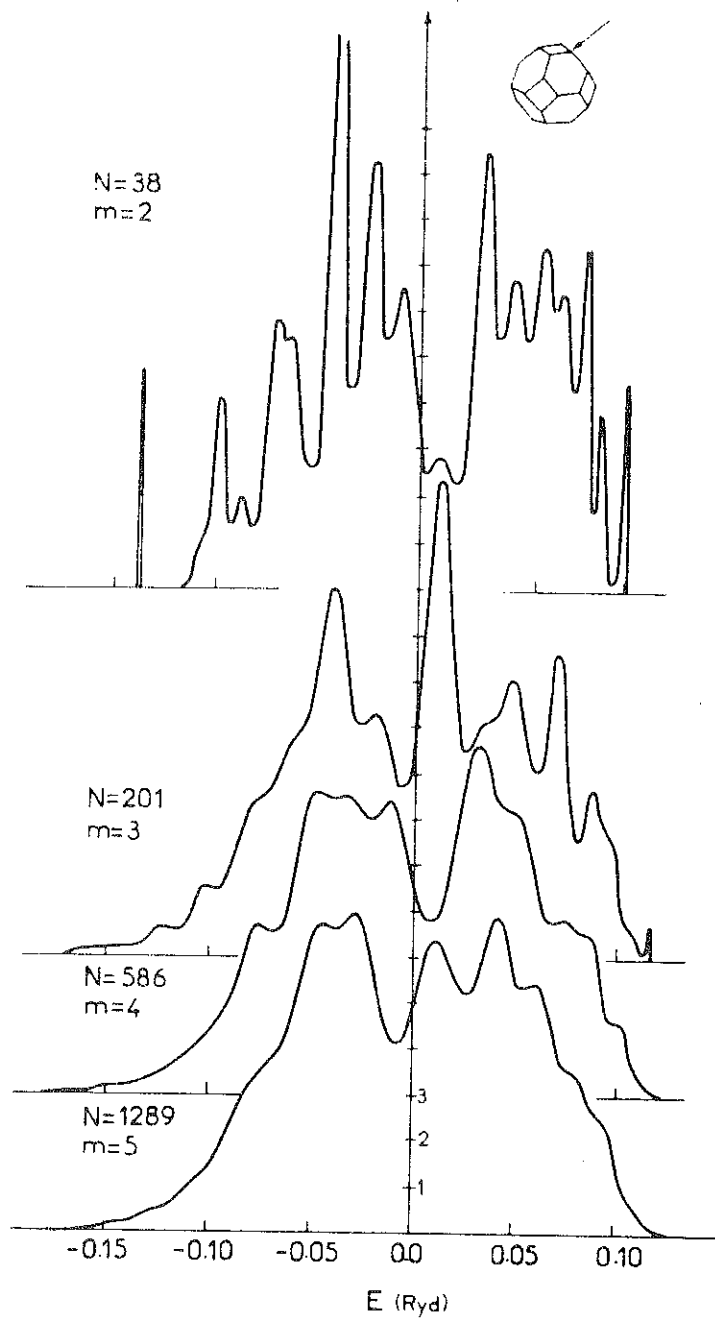


Fig. III.8 : DEL sur l'atome du coin pour les quatre octaèdres tronqués.

même pour les quatre tailles, on observe des alternances de pics et de creux pour les tailles successives. Ces alternances sont liées à la différente géométrie des 2 séries d'octaèdres tronqués (paire et impaire). Elles sont amorties pour m croissant car lorsqu'on augmente la taille, des moments d'ordre de plus en plus élevés commencent à être identiques pour les deux séries.

En effet, pour la DEL sur le coin, les 4 cas étudiés ont le même μ_2 . Les cas $m = 3, 4$ et 5 ont les 4 premiers moments identiques ; les cas $m = 4$ et 5 ont les 6 premiers moments identiques. Plus généralement, les octaèdres tronqués m et $m+1$ ont leur $2(m-1)$ premiers moments de la DEL sur le coin identiques. Il est pourtant difficile de comprendre exactement la raison de ces alternances à cause de la complexité des orbitales d. Une étude semblable de DEL en bande s sur les mêmes particules montre que cette alternance apparaît seulement lorsqu'on passe de 38 atomes ($m = 2$, creux central) à 201 atomes ($m = 3$, pic central), mais elle s'amortit beaucoup plus rapidement qu'en bande d, et pour $m = 4$ et $m = 5$ on ne l'observe pas. Un effet du même type apparaît sur des structures plus simples (chaînes, triangles, carrés) avec des alternances géométriques pair-impair : des alternances de pics et de creux dans les DEL sont associées aux orbitales d même si elles n'existent pas en bande s. Dans l'Appendice A.2, nous présentons ces résultats.

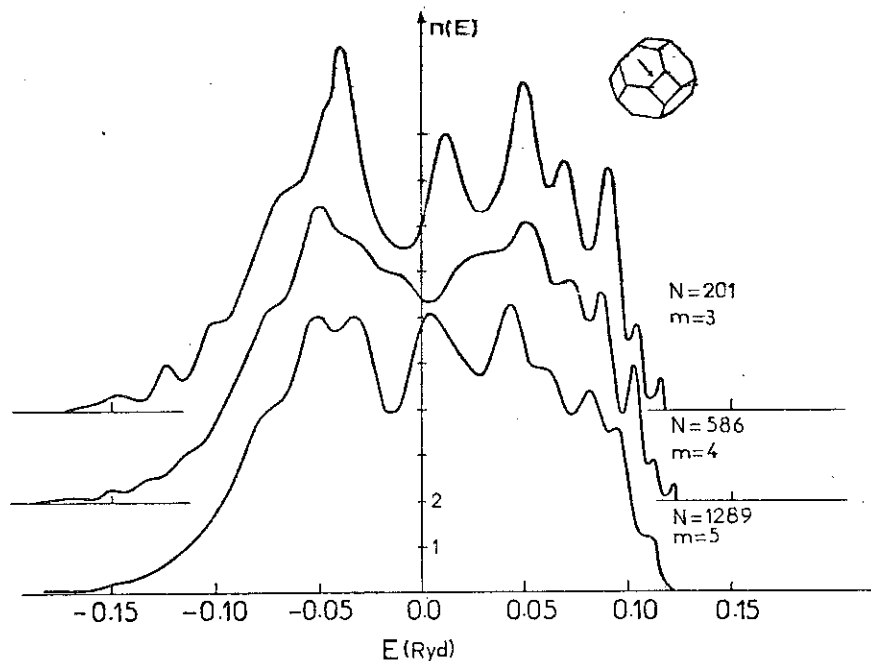


Fig. III.9 : DEL au centre de l'arête entre les faces (111) et (100) (Pour $m = 4$, c'est la DEL sur l'atome plus proche au centre).

Ce même phénomène apparaît sur la DEL sur un atome de l'arête entre la face (111) hexagonale et la face (100) carrée (Fig. III.9).

III.3.c Discussion

Il est intéressant de comparer la DEL sur l'arête entre les faces (111) et (100) à la DEL (Fig. III.10) d'un atome sur une marche de la surface $6(111) \times (001)$ (cf Fig. I.6, Chapitre I). L'environnement local (premiers voisins) est le même dans les deux cas, les moments μ_2 et μ_3 sont donc les mêmes pour les deux DEL, indépendamment de la taille des octaèdres tronqués. Néanmoins, pour les grandes tailles où le phénomène oscillatoire est assez amorti, les deux DEL se ressemblent.

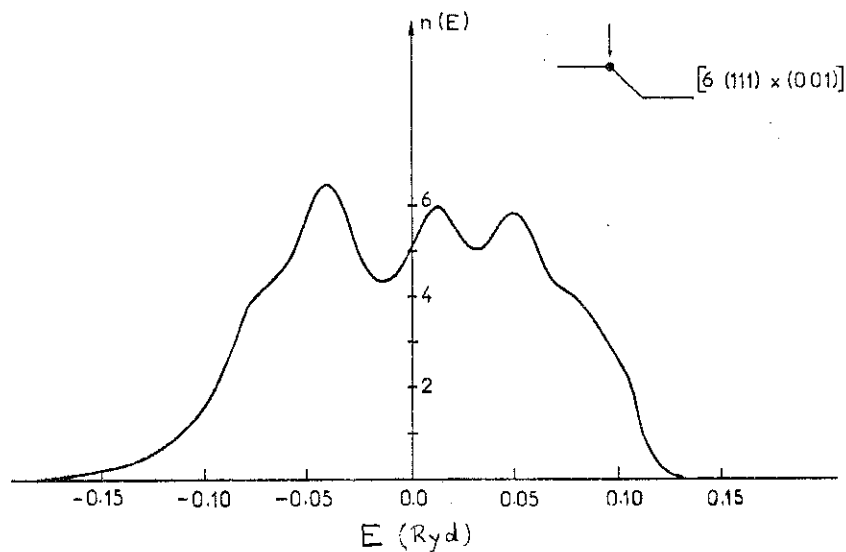


Fig. III.10 : DEL sur un atome de l'arête de la surface $6(111) \times (001)$

III.4 CONCLUSION

Nous avons étudié l'évolution des densités d'états locales sur différents sites de particules de Ni de géométrie différente. Nous avons retrouvé des caractéristiques existantes aussi dans les DEL de surface, notamment le rétrécissement de la bande associé à la perte de voisins par rapport

au volume.

Nous avons négligé les effets de transfert de charge, et nous trouvons généralement un excès d'électrons sur les atomes de surface (de l'ordre de 0.4 électrons pour les atomes du coin des octaèdres tronqués de 38 et 201 atomes) associé au rétrécissement de la DEL. Il s'agit du même phénomène déjà étudié sur les surfaces infinies, lié à la perte de voisins par rapport au volume ⁽²⁸⁾. Cependant, dans notre cas, et puisque le niveau de Fermi n'est pas fixé comme dans le cas infini, il est difficile de faire un calcul autocohérent satisfaisant. En effet, pour cela on devrait se donner à priori une loi de variation des paramètres avec la charge et ensuite calculer itérativement les DEL sur tous les sites différents du polyèdre. Un tel calcul n'est abordable que pour les petites tailles, et permettrait de calculer en outre le niveau de Fermi.

Par une étude comparative de cubooctaèdres et icosaèdres de même taille, nous avons pu associer l'apparition d'un creux central dans la DEL à la plus faible compacité des icosaèdres.

Nous avons montré, par l'étude des surfaces d'octaèdres tronqués, que la structure de la bande d pour les petites tailles est très sensible à l'environnement lointain de l'atome en question. Ceci se traduit par une alternance de pics et de creux dans les DEL en fonction de la taille, les pics apparaissant pour des amas ayant un atome central, et les creux pour ceux qui n'ont pas d'atome central. Cette sensibilité de la DEL à la forme particulière de l'amas diminue lorsque la taille augmente, et pour des particules de plus de ~ 1000 atomes on a une convergence vers les DEL des surfaces infinies.

IV. ENERGIE DE COHESION

IV.1 INTRODUCTION

Les métaux de transition se caractérisent par leur grande énergie de cohésion ⁽¹⁷⁾ dont l'allure à peu près parabolique le long de chaque série a été reliée au remplissage successif de la bande d ⁽¹⁹⁾. En effet, lorsqu'on approche des atomes initialement éloignés, leurs niveaux atomiques E_0 initialement dégénérés se séparent pour donner lieu à une bande. Une partie des électrons peuvent alors peupler des états à énergie inférieure à E_0 . Cette contribution attractive à l'énergie de cohésion s'écrit, dans le cas de la bande d

$$E_B = 10 \int_{E_0}^{E_F} (E-E_0) n_T(E) dE \quad (IV.1)$$

où $n_T(E)$ est la densité d'états totale (DET).

La Fig. IV.1 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales de l'énergie de cohésion ⁽¹⁷⁾ et celles calculées par l'équation (IV.1) ⁽²⁵⁾.

Outre cette contribution attractive à l'énergie de cohésion, il y a aussi une partie répulsive qui empêche le solide de s'effondrer, donnée par l'interaction, entre autres, des électrons internes des atomes. Ce terme répulsif est très difficile à calculer, et on admet généralement qu'il peut être représenté par une interaction isotrope entre premiers voisins à courte portée, de la forme ⁽²⁶⁾

$$E_R = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} A e^{-\frac{\Delta R_{ij}}{R_0}} ; \quad \begin{array}{l} i, j \text{ premiers voisins} \\ \Delta R_{ij} = |\vec{R}_i - \vec{R}_j| - R_0 \end{array} \quad (IV.2)$$

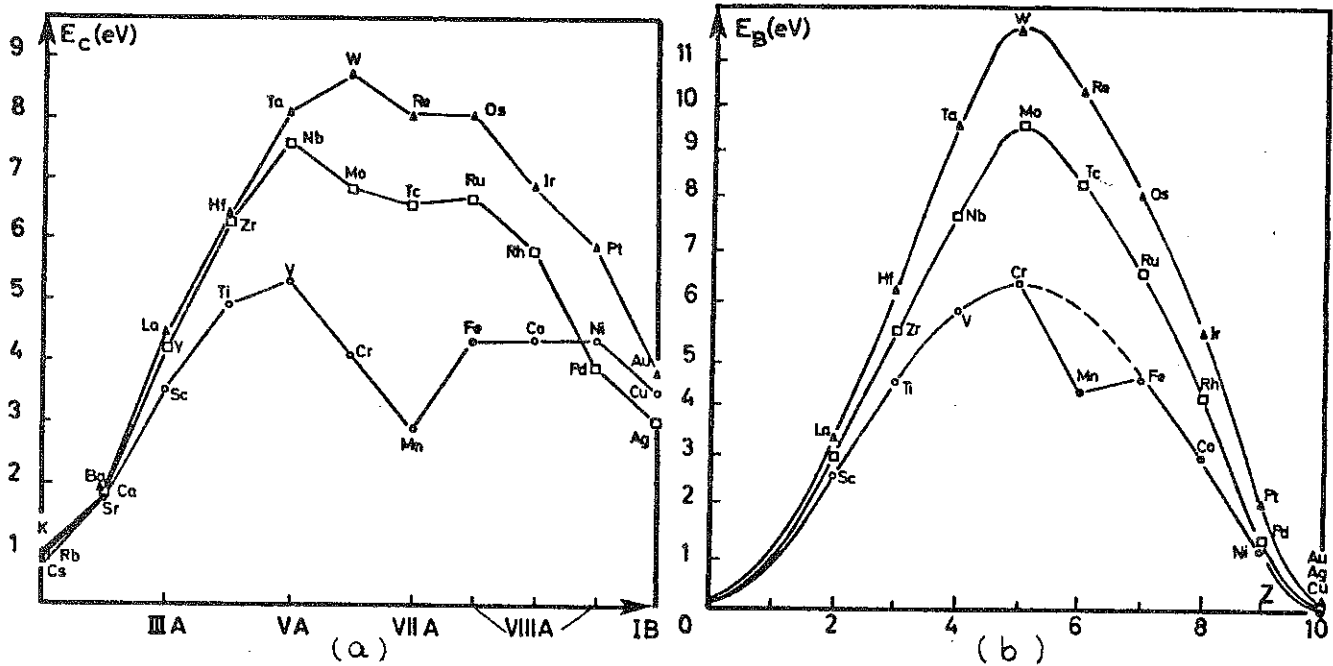


Fig. IV.1 : Energie de cohésion des métaux de transition
 a) Expérimentale (17)
 b) Calcul théorique (25) (terme attractif E_B).

où N est le nombre total d'atomes, R_0 la distance interatomique d'équilibre du cristal, et A et p sont deux paramètres qu'on détermine semiempiriquement, par exemple à partir du module de compressibilité. En particulier, p dépend de la loi de variation adoptée pour les intégrales de recouvrement $dd\sigma$, $dd\tau$ et $dd\delta$, en fonction de la distance interatomique (cf equation III.3).

Finalement, l'énergie de cohésion s'écrit :

$$E_C = E_B - E_R \quad (IV.3)$$

et en général E_R est de l'ordre de 30 % de E_B (26).

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les calculs du terme E_B de l'énergie de cohésion pour les octaèdres tronqués. Nous y montrons qu'une approximation de la densité d'états totale (DET) par une gaussienne ayant le même second moment donne des résultats satisfaisants,

ce qui permet de faire des calculs analytiques. Dans cette approximation, l'énergie E_B est proportionnelle à la racine carrée du nombre moyen de coordination par atome. Elle croît donc avec la taille de l'amas, lorsque le nombre relatif d'atomes en surface (à faible coordination) diminue. Le paragraphe IV.3 concerne une étude de la stabilité relative des cubooctaèdres et icosaèdres. En adoptant des valeurs de A et p plausibles pour les calculs du terme répulsif, nos calculs prédisent une contraction des distances interatomiques d'autant plus grande que la taille de l'amas est petite. Pour les distances interatomiques d'équilibre, la différence d'énergie entre deux polyèdres de même nombre d'atomes est très faible, et assez insensible aux paramètres. En effet, pour une gamme raisonnable de valeurs des paramètres, on trouve toujours que les icosaèdres, plus stables au-dessous d'environ 150 atomes, deviennent instables par rapport à la structure c.f.c. pour les tailles plus grandes.

IV.2 OCTAEDRES TRONQUES (31)

Nous avons vérifié sur l'octaèdre $m = 2$ qu'un petit nombre de moments suffisait pour le calcul de la contribution d à l'énergie de cohésion, E_B (équation IV.1). En effet, le calcul exact (diagonalisation) et le calcul avec les 38 premiers moments (19 étages de la fraction continue, sans prolongement) donnent le même résultat à moins de 1 % près.

De plus, E_B est peu sensible à la forme exacte de la densité d'états, et une densité d'états totale ajustée au second moment, peut donner des renseignements semiquantitatifs assez précis (21). En effet, si on remplace la DET par une gaussienne

$$n_T(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-E^2/2\sigma^2} \quad (\text{IV.4})$$

l'énergie E_B s'écrit

$$E_B = \sqrt{\frac{\mu_2}{2\pi}} e^{-E_F^2/2\mu_2} \quad (IV.5)$$

Ceci permet de faire des calculs analytiques. Le facteur $E_F^2/2\mu_2$ est déterminé uniquement par le remplissage de la bande Q, l'expression du nombre d'électrons par atome étant :

$$\begin{aligned} Q &= 10 \int_0^{E_F} n_T(E) dE \\ &= \frac{10}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{E_F} e^{-E^2/2\mu_2} d \frac{E}{\sqrt{\mu_2}} \end{aligned} \quad (IV.6)$$

Si on compare des énergies E_B correspondant à différents agrégats du même métal, il suffit donc de comparer les seconds moments.

Dans la Fig. IV.2, nous avons porté les résultats obtenus pour E_B par le calcul exact et par l'équation (IV.5) en fonction du remplissage de la bande, pour les octaèdres tronqués à 38 atomes ($m = 2$) et 201 atomes ($m = 3$) ainsi que pour le cristal c.f.c. en volume ⁽⁵²⁾. L'approximation par une gaussienne introduit des erreurs différentes selon le remplissage, mais à peu près constantes (à remplissage donné) pour les diverses tailles.

Nous pouvons donc raisonnablement étudier la contribution d à l'énergie de cohésion en fonction de la forme et de la taille des agrégats en ne considérant que le second moment. Ceci introduit une simplification fondamentale. En effet, le calcul de la DET exige la connaissance des moments de toutes les densités d'états locales (DEL) différentes dans l'amas, et pour les grandes tailles on arrive vite à un très grand nombre de sites à considérer : il y en a par exemple 3 pour l'octaèdre $m = 2$ (38 atomes) et 12 pour l'octaèdre suivant ($m = 3$, 201 atomes).

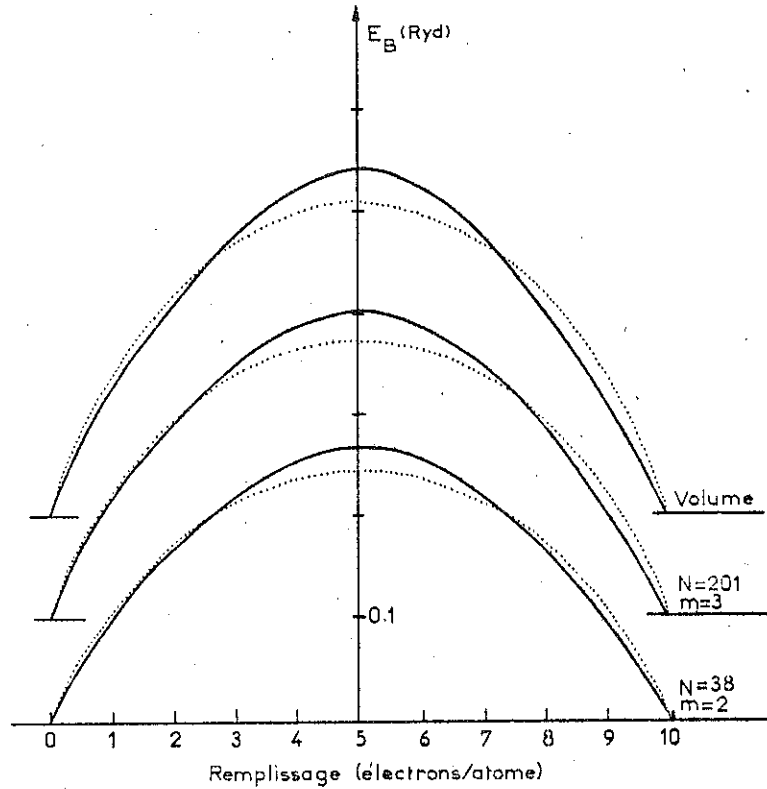


Fig. IV.2 : Contribution d à l'énergie de cohésion (E_B) en fonction du remplissage de la bande d.
 — Calcul exact (38 moments pour les agrégats et 22 pour le volume)
 Calcul au second moment.

Rappelons que le moment d'ordre 2 sur un site i s'écrit

(cf équation(I.23))

$$\mu_2^i = c_i \beta^2 \quad (IV.7)$$

où $\beta^2 = \frac{1}{5} (dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2)$, et c_i est le nombre de coordination du site

i . Les moments μ_{nT} de la DET sont la somme des moments des DEL sur tous les sites de l'agrégat, et le second moment s'écrit simplement

$$\mu_{2T} = c \beta^2 \quad (IV.8)$$

où $c = \frac{1}{N} \sum_i c_i$ est le nombre moyen de coordination de l'agrégat, qui dépend de sa taille et de sa forme.

Le rapport des énergies E_B pour deux amas de taille différente est donc

$$\frac{E_B(m)}{E_B(m')} = \sqrt{\frac{c(m)}{c(m')}} \quad (\text{IV.9})$$

La contribution d à l'énergie de cohésion est proportionnelle à la racine carrée du nombre moyen de coordination. Plus grande est la taille de l'agrégat, plus grande est sa stabilité (Fig. IV.3) parce que la proportion d'atomes

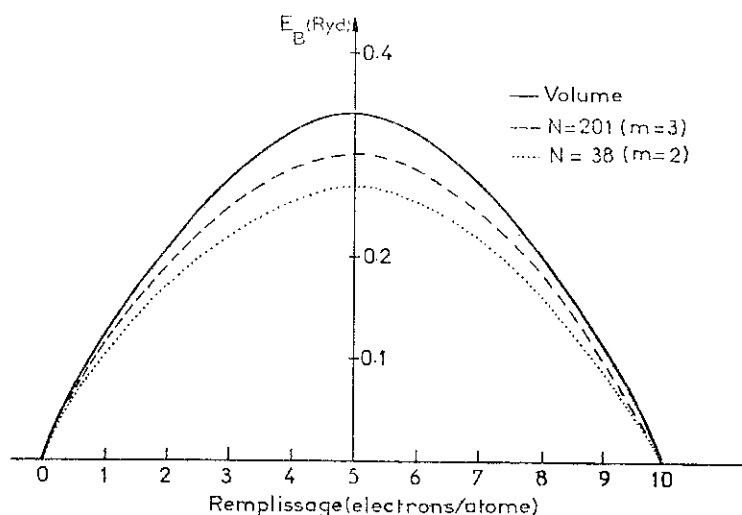


Fig. IV.3 : Contribution d à l'énergie de cohésion des octaèdres tronqués, en fonction du remplissage de la bande

- 38 atomes (m = 2)
- 201 atomes (m = 3)
- Volume (52).

en surface (à coordination inférieure à 12) diminue (cf Appendice A.1). Ceci est lié au fait que la largeur de la bande d est elle aussi proportionnelle à μ_{2T} : les états à énergie inférieure au niveau atomique E_0 descendent en énergie lorsque μ_{2T} , donc la taille et le nombre moyen de coordination, augmente.

IV.3 CUBOOCTAEDRES ET ICOSAEDRES (53)

Un des résultats expérimentaux les plus frappants dans le domaine des petites particules a été l'observation d'agrégats à axes de symétrie d'ordre 5 pour des métaux qui normalement cristallisent dans la structure cubique à faces centrées (c.f.c.) (6,7,8,9,10). Pour des tailles suffisamment petites, ces agrégats prédominent, tout en coexistant avec de petits cristaux c.f.c., mais au-delà d'une taille limite (d'environ 200 Å pour de l'or), seuls ces derniers sont observés. Un calcul de l'énergie de cohésion des icosaèdres et cubooctaèdres devrait aider à comprendre les facteurs qui font les premiers plus stables, à petite taille, que les cristaux c.f.c.

Nous allons présenter une étude des deux termes E_B et E_R de l'énergie de cohésion E_C (IV.3). Il s'agit de résultats semiquantitatifs, car les effets des transferts de charge, de la bande s, et l'hybridation s-d, négligés, doivent jouer un rôle dans l'énergie de cohésion totale. La difficulté majeure du calcul de E_C est la méconnaissance des distances interatomiques.

En ce qui concerne E_B , nous montrerons tout d'abord les effets dus à la loi de variation des paramètres avec la distance. Nous avons montré dans le Chapitre III, que le fait de tenir compte des deux types de distances interatomiques dans les icosaèdres faisait intervenir la loi de variation des intégrales de recouvrement avec la distance. En adoptant la loi

$$dd\lambda(R) = dd\lambda(R_0) \left(\frac{R}{R_0}\right)^{-q} \quad \lambda = \sigma, \pi, \delta \quad (\text{IV.10})$$

avec $q = 5$ (cf équation (III.3)) nous avons constaté que la forme des DEL était peu sensible à la variation des paramètres. Par contre, la différence des termes de bande (attractifs) de l'énergie pour le cubooctaèdre et l'icosaèdre, $E_B^C - E_B^I$, est très sensible aux distances interatomiques. Un calcul de

ces termes au second moment de la DET, permet de le comprendre aisément. En effet, si on tient compte de la loi (IV.10), et qu'on pose

$$\alpha \equiv \frac{R_t}{R_r} = \frac{4 \sin \pi/10}{\sqrt{1+4 \sin^2 \pi/10}} = 1.05146 \quad (\text{IV.11})$$

l'expression du second moment de la DET de l'icosaèdre est

$$\mu_{2T}^I = (c_r + c_t \alpha^{-2q}) \beta_0^2 \left(\frac{R_r}{R_0}\right)^{-2q} \quad (\text{IV.12a})$$

(c_r = nombre moyen de liaisons radiales ; c_t = nombre moyen de liaisons tangentielles, cf Appendice A.1) tandis que pour le cubooctaèdre

$$\mu_{2T}^C = c_c \beta_0^2 \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^{-2q} \quad (\text{IV.12b})$$

(c_c = nombre moyen de coordination du cubooctaèdre, cf Appendice A.1). Le terme de bande s'écrit alors

$$E_B^I = a \sqrt{c_r + c_t \alpha^{-2q}} \left(\frac{R_r}{R_0}\right)^{-q} \quad (\text{IV.13a})$$

$$E_B^C = a \sqrt{c_c} \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^{-q} \quad (\text{IV.13b})$$

avec $a = \frac{10\beta_0}{\sqrt{2\pi}} e^{-E_F^2/2\mu_2}$, constante qui dépend seulement de la nature du métal, mais non pas de la forme de l'amas. On voit donc que, malgré la plus grande coordination de l'icosaèdre, pour le calcul de E_B on doit considérer un nombre de coordination effectif $\sqrt{c_r + \alpha^{-2q}c_t}$ qui, pour les valeurs de q raisonnables (entre 3 et 5) est toujours inférieur à la coordination c_c du cubooctaèdre de même taille. Si $R_r = R_0$, c'est le cubooctaèdre qui est plus stable. Par contre, si on admet une faible contraction pour l'icosaèdre, on augmente le facteur $(R_r/R_0)^{-q}$ dans (IV.13a) et par là l'énergie E_B^I .

Nous avons donc cherché à déterminer à priori les distances interatomiques en considérant le terme répulsif. En effet, on peut écrire E_R

pour l'icosaèdre et le cubooctaèdre respectivement

$$E_R^I = A \{c_r + c_t e^{-p(\alpha-1)R_r/R_0}\} e^{-p \frac{R_r - R_0}{R_0}} \quad (IV.14a)$$

et

$$E_R^C = A c_c e^{-p \frac{R_c - R_0}{R_0}} \quad (IV.14b)$$

Il faut remarquer que le nombre effectif de coordination pour le terme répulsif dans l'icosaèdre $(c_r + c_t e^{-p(\alpha-1)R_r/R_0})$ n'est pas le même qui intervient dans le terme attractif.

L'énergie de cohésion dépend de la balance entre les termes (IV.13) et (IV.14) pour chaque polyèdre, et elle est gouvernée par le rapport des distances R_c/R_0 et R_r/R_0 , ainsi que par les valeurs des paramètres q , p et A . Ce dernier peut être calculé à partir de l'énergie de cohésion du métal en volume, qui doit être un maximum pour $R = R_0$. Ceci entraîne

$$A = \frac{a}{\sqrt{12}} \frac{p}{q} \quad (IV.15)$$

En général, on détermine p pour des valeurs de q plausibles (26,50) ($3 \leq q \leq 5$) à partir du module de compressibilité expérimental B , lié à l'énergie E_B (26), par

$$p = \frac{9}{q} \frac{B}{E_B(R_0)} + q - 1 \quad (IV.16)$$

Pour les métaux de fin de série c.f.c., on trouve des valeurs limites supérieures et inférieures respectivement pour p , selon qu'on considère la valeur de $E_B(R_0)$ calculée ou que l'on prenne le rapport B/E_c expérimental. Nous avons rapporté ces valeurs correspondant au nickel, au rhodium et à l'iridium dans le Tableau IV.1.

TABLEAU IV.1

VALEURS LIMITES DE P

	q	P _{min}	P _{max}
Ni	3	10.7	22.8
	5	9.2	16.5
Rh	3	14.0	19.3
	5	11.2	14.4
Ir	3	15.7	21.4
	5	12.2	15.7

Avec la condition (IV.15), l'énergie de cohésion s'écrit

$$E_C^I = a \left\{ \sqrt{c_r + c_t} \alpha^{-2q} \left(\frac{R_r}{R_0}\right)^{-q} - \frac{1}{\sqrt{12}} \frac{p}{q} [c_r + c_t e^{-p(\alpha-1)R_r/R_0}] e^{-p \frac{R_r - R_0}{R_0}} \right\} \quad (IV.17a)$$

$$E_C^C = a \left\{ \sqrt{c_c} \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^{-q} - \frac{1}{\sqrt{12}} \frac{p}{q} c_c e^{-p \frac{R_c - R_0}{R_0}} \right\} \quad (IV.17b)$$

Seul le facteur a dépend de la nature du métal considéré. Nos résultats pour le nickel sont donc, au facteur a près, valables pour les autres métaux de transition c.f.c., tels le rhodium et l'iridium (*).

Nous avons déterminé les distances R_c/R_0 et R_r/R_0 de façon à maximiser l'énergie de cohésion, pour différents jeux de paramètres p, q. Nous trouvons que la relaxation correspond toujours à une contraction, qui est plus grande pour les rapports R_r/R_0 que pour R_c/R_0 . Pour les tailles in-

(*) Pour le Ni, en supposant un remplissage de 9 électrons/atomes, $a_{Ni} = 0.528$ eV ; pour le Rh et l'Ir, en supposant un remplissage de 8 électrons/atome, $a_{Rh} = 1.164$ eV et $a_{Ir} = 1.399$ eV.

finies (limite asymptotique), nous trouvons $R_T/R_O \approx 0.98$ à peu près indépendant de p et q et nous retrouvons $R_C/R_O = 1$. Il est intéressant de noter qu'au rapport $R_T/R_O = 0.98$ correspond $R_T/R_O = 1.03$, ce qui donne une distance moyenne interatomique de l'ordre de R_O pour les icosaèdres. Dans le Tableau IV.2, nous avons porté les distances interatomiques qui maximisent l'énergie ainsi que les valeurs d'énergie de cohésion calculées pour le Ni, pour diverses tailles et paramètres.

TABLEAU IV.2

DISTANCES INTERATOMIQUES ET ENERGIE DE COHESION DES CUBOOCTAEDRES ET ICOSAEDRES, EN FONCTION DE LA TAILLE ET POUR DEUX JEUX DE PARAMETRES

m	N	q = 3, p = 12				q = 5, p = 12			
		R_C/R_O	R_T/R_O	E_c^C (eV)	E_c^I (eV)	R_C/R_O	R_T/R_O	E_c^C (eV)	E_c^I (eV)
2	13	0.951	0.905	1.065	1.100	0.956	0.935	1.012	1.041
3	55	0.974	0.934	1.199	1.212	0.977	0.954	1.103	1.111
4	147	0.983	0.945	1.252	1.257	0.984	0.962	1.139	1.140
5	309	0.987	0.951	1.280	1.281	0.988	0.966	1.158	1.156
10	2 869	0.994	0.962	1.330	1.325	0.995	0.973	1.192	1.184
50	404 349	0.999	0.970	1.365	1.356	0.999	0.978	1.215	1.204
100	3 283 699	0.999	0.971	1.369	1.360	0.999	0.979	1.218	1.207
∞	∞	1.000	0.972	1.373	1.363	1.000	0.980	1.220	1.209

On peut voir que l'énergie de cohésion augmente avec la taille mais moins vite pour les icosaèdres que pour les cubooctaèdres. Les icosaèdres sont plus stables à petite taille, tandis que les cubooctaèdres deviennent plus stables au-delà d'une taille critique d'environ 150 atomes qui dépend

peu des paramètres. Dans la Fig. IV.4, on peut voir les différences d'énergie des cubooctaèdres et des icosaèdres de Ni de même taille, en fonction de la taille et pour une large gamme de paramètres. Cette différence devient positive (donc, correspond à des cubooctaèdres stables) autour de 147 atomes ($m = 4$), donc, pour des amas d'environ 15 Å de diamètre.

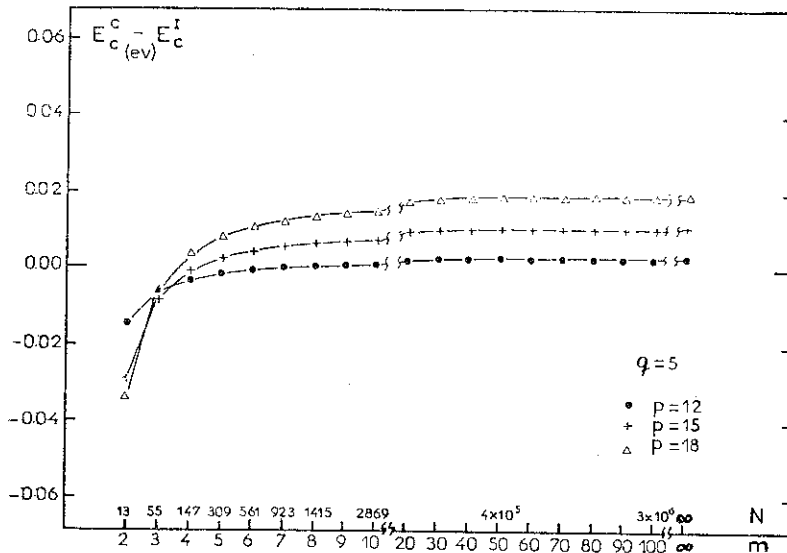
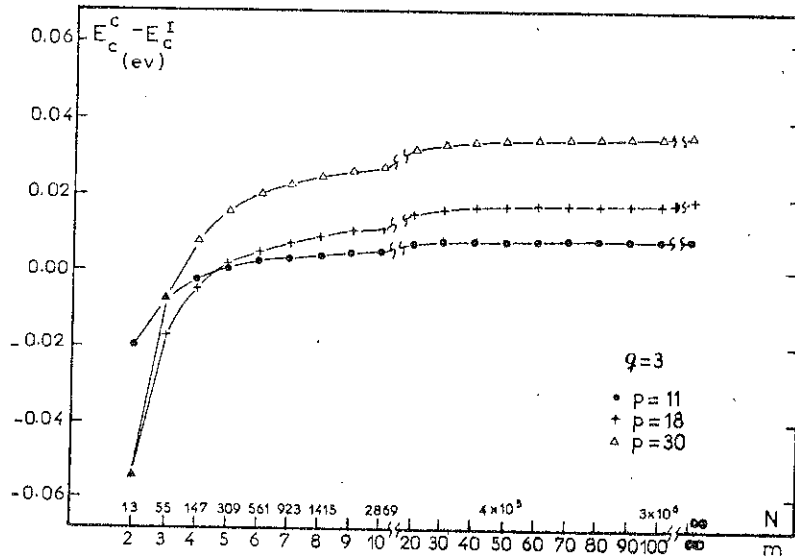


Fig. IV.4 : Différence des énergies de cohésion en fonction de la taille pour divers paramètres p et q , pour des particules de Ni.

Cependant, ce comportement se renverse (les icosaèdres sont plus stables que les cubooctaèdres, à de grandes tailles) si on diminue trop le paramètre p . Ainsi, ce résultat non physique apparaît lorsque $p < 11$ pour $q = 5$, et $p < 10$ pour $q = 3$. L'origine de ce désaccord pourrait être dans le fait qu'on a négligé les effets d'hybridation s-d dans nos calculs, qui doivent être responsables en grande partie de l'énergie de cohésion des métaux de fin de série.

IV.4 CONCLUSION

Nous avons constaté que, lorsqu'on s'intéresse à des rapports ou des différences d'énergie de cohésion, on peut remplacer la densité d'états totale du système par une gaussienne qui ait le second moment correct. Ceci permet de faire des calculs analytiques et d'étudier ainsi des évolutions en fonction de la forme et de la taille des agrégats, étude qui ne serait faisable que pour de très petits amas si on devait faire le calcul complet par ordinateur. Dans ce cas, l'énergie de cohésion d'un agrégat est proportionnelle à la racine carrée de son nombre moyen de coordination.

L'introduction du terme répulsif de façon semiempirique permet de faire des calculs de relaxation qui prédisent une contraction de la distance interatomique des agrégats d'autant plus importante que leur taille est petite. Ce résultat serait en accord avec les observations faites sur des échantillons de petites particules d'or ⁽¹¹⁾. Les énergies de cohésion calculées en fonction de la taille sont très sensibles aux paramètres utilisés, et qui sont mal connus. Pour une gamme de paramètres vraisemblables assez large, on trouve que les icosaèdres sont plus stables que les cubooctaèdres pour des amas de moins d'environ 150 atomes, mais qu'au delà, c'est la structure c.f.c. qui est la plus stable. Mais, les différences d'énergie de cohésion des icosaèdres et cubooctaèdres sont toujours

très faibles, ce qui serait cohérent avec le fait qu'on observe expérimentalement coexistence de particules des deux types de symétrie. Il serait cependant intéressant d'avoir des expériences plus complètes pour tester nos résultats, entre autres en ce qui concerne la contraction et la stabilité des amas non cristallographiques des métaux de transition.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons cherché à dégager l'influence de la forme et la taille sur les densités d'états locales et l'énergie de cohésion des petites particules de métaux de transition.

Nous avons utilisé l'approximation des liaisons fortes pour décrire les électrons d , et nous avons montré que la méthode des moments associée à celle de la fraction continue développée pour étudier des systèmes infinis, est bien adaptée à l'étude des amas finis. Nous avons adopté une façon systématique de prolonger la fraction continue qui nous a permis d'étudier des agrégats de tailles croissantes, jusqu'à des tailles inatteignables par les méthodes de la chimie quantique.

Nous avons ensuite entrepris une étude comparative de particules ayant le même nombre d'atomes mais deux géométries différentes, les cubooctaèdres (à structure c.f.c.) et les icosaèdres (à axes de symétrie d'ordre 5). Nous avons trouvé que les densités d'états locales au centre des amas icosaédriques ont tendance à ouvrir un creux au milieu de la bande, associé à la plus faible compacité de ces agrégats par rapport à la structure c.f.c.

Nous avons aussi montré, par une étude des densités d'états locales à la surface de petits agrégats à structure c.f.c. et ayant la forme d'octaèdres tronqués, que l'influence de l'environnement lointain du site étudié est loin d'être négligeable. En effet, nous avons trouvé une alternance de pics et de creux au centre de la densité d'états locale sur les coins, arêtes, etc., lorsque la taille de l'agrégat croît, cette alternance étant associée à la parité de l'agrégat qui se traduit par l'existence ou l'absence d'un atome au centre. Or, il a été montré que la forme pré-

cise de la densité d'états sur un site d'adsorption influe sur l'énergie de liaison de l'adotome. On peut donc s'attendre à d'importantes variations des propriétés chimisorptives avec la taille et la forme du substrat. Cette alternance s'amortit en fonction de la taille et il y a convergence vers les densités d'états des surfaces infinies au-delà d'environ 1000 atomes.

Finalement, nous avons étudié la stabilité relative des agrégats non cristallographiques (icosaèdres) et des cristaux cubooc-taédriques c.f.c. En maximisant l'énergie de cohésion en fonction de la distance interatomique, nous avons déduit que les particules sont d'autant plus contractées que leur taille est petite. Pour les distances d'équilibre ainsi trouvées, les icosaèdres sont plus stables à petite taille, et pour des amas de plus de 15 Å de diamètre (147 atomes) c'est la structure c.f.c. qui devient plus stable. Nos résultats seraient en accord avec des mesures de distances interatomiques faites sur de l'or, ainsi qu'avec le fait expérimental qu'on trouve en général coexistence de particules c.f.c. et non cristallographiques pour les petites tailles. Il serait cependant souhaitable d'avoir des mesures expérimentales plus spécifiques sur des métaux de transition, pour tester nos résultats.

A P P E N D I C E S

A.1 NOMBRE D'ATOMES ET NOMBRE DE LIAISONS EN FONCTION DE LA TAILLE

a. CUBOOCTAEDRE

Le paramètre m est le nombre d'atomes le long des arêtes (toutes égales) et aussi le nombre de couches concentriques d'atomes, en considérant que $m = 1$ représente l'atome central seul.

a.1 Nombre total d'atomes (48)

$$N(m) = \frac{10}{3} (m-1)^3 + 5(m-1)^2 + \frac{11}{3} (m-1) + 1$$

a.2 Nombre d'atomes en volume

$$N_V(m) \equiv N(m-1) = \frac{10}{3} (m-2)^3 + 5(m-2)^2 + \frac{11}{3} (m-2) + 1$$

a.3 Nombre d'atomes en surface

$$N_{\text{coin}}(m) = 12$$

$$N_{(111)}(m) = 4(m-2)(m-3)$$

$$N_{(100)}(m) = 6(m-2)^2$$

$$N_{\text{arête}}(m) = 24(m-2)$$

a.4 Nombre de liaisons

$$N_L(m) = 20(m-2)^3 + 73(m-2)^2 + 90(m-2) + 72$$

a.5 Nombre moyen de coordination

$$c_c = \frac{N_L(m)}{N(m)} = 12 - (10.2 m^2 - 9.6 m + 3.6) / (m^3 - 1.5 m^2 + 1.1 m - 0.3)$$

b. ICOSAEDRE

Le paramètre m a la même signification que pour le cubooctaèdre.

b.1 Nombre total d'atomes (48)

$$N(m) = \frac{10}{3} (m-1)^3 + 5(m-1)^2 + \frac{11}{3} (m-1) + 1$$

b.2 Nombre d'atomes en volume

$$N_V(m) \equiv N(m-1) = \frac{10}{3} (m-2)^3 + 5(m-2)^2 + \frac{11}{3} (m-2) + 1$$

b.3 Nombre d'atomes en surface

$$N_{\text{coin}}(m) = 12$$

$$N_{(111)}(m) = 10(m-2)(m-3)$$

$$N_{\text{arête}}(m) = 30(m-2)$$

b.4 Nombre de liaisons (radiales et tangentielles)

$$N_L(m) = N_{Lr}(m) + N_{Lt}(m)$$

$$N_{Lr}(m) = 20(m-2)^3 + 60(m-2)^2 + 64(m-2) + 24$$

$$N_{Lt}(m) = 20(m-2)^3 + 90(m-2)^2 + 130(m-2) + 60$$

b.5 Nombre effectif de coordination (pour le calcul de E_B et E_R)

$$x = \alpha^{-2q} \quad \text{ou} \quad x = e^{-p(\alpha-1)} R_r/R_o \quad (\text{pour } E_B \text{ ou } E_R, \text{ respectivement})$$

$$c_r + xc_t = \frac{N_{Lr}(m) + xN_{Lt}(m)}{N(m)} = \frac{6(1+x) - 9[m^2 - (1.4 - 0.4x)m + (0.6 - 0.2x)]}{(m^3 - 1.5m^2 + 1.1m - 0.3)}$$

c. OCTAEDRE C.F.C. TRONQUE

Le paramètre m représente le nombre d'atomes de long d'une arête.

c.1 Nombre total d'atomes (46)

$$N(m) = 16m^3 - 33m^2 - 24m - 6$$

c.2 Nombre d'atomes en volume (46)

$$N_V(m) = 16m^3 - 63m^2 + 84m - 38$$

c.3 Nombre d'atomes en surface (46)

$$N_{\text{coin}}(m) = 24$$

$$N_{(111)}(m) = 8(3m^2 - 9m + 7)$$

$$N_{\text{arête h-h}}(m) = 12(m-2) \quad (\text{arête entre deux faces hexagonales})$$

$$N_{\text{arête h-c}}(m) = 24(m-2) \quad (\text{arête entre une face hexagonale et une carrée})$$

c.4 Nombre de liaisons

$$N_L(m) = 96m^3 - 246m^2 + 210m - 60$$

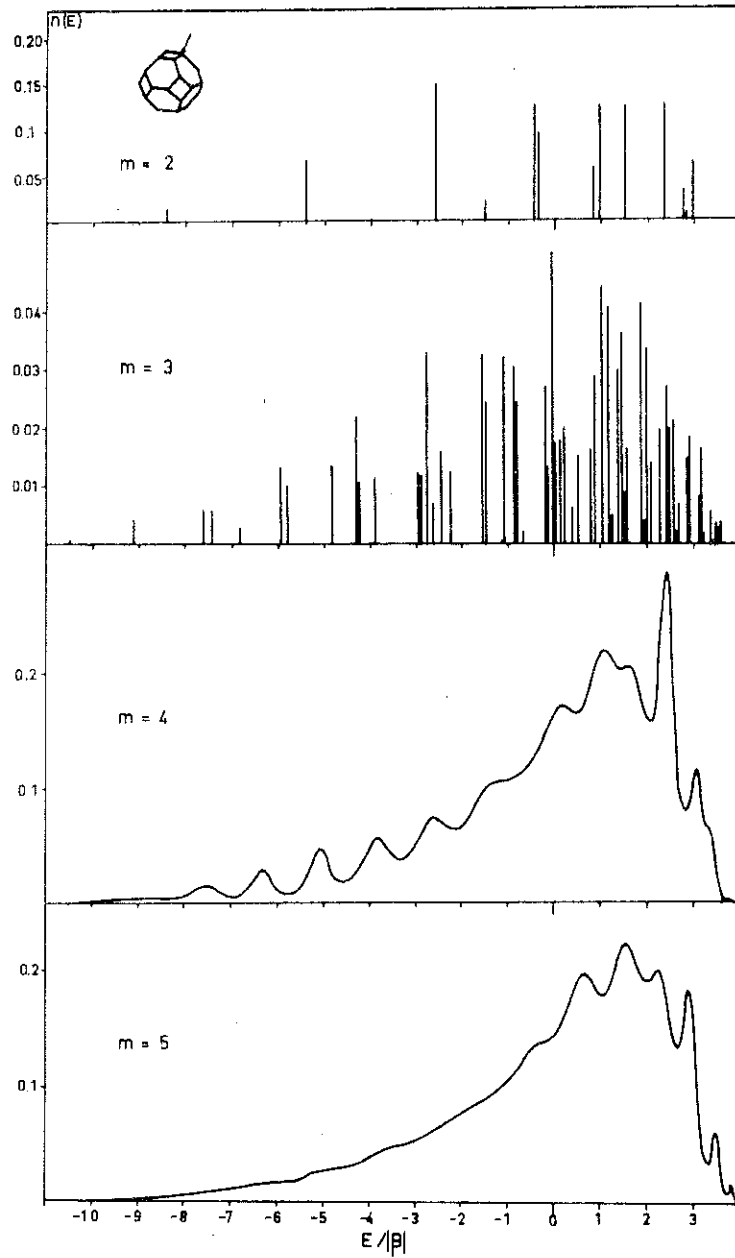


Fig. A.2.1 : Densités d'états locales (bande s) sur l'atome du coin des octaèdres tronqués à $m = 2, 3, 4, 5$.

A.2 DENSITES D'ETATS LOCALES. BANDE S

A.2.1 Octaèdres tronqués

Nous avons calculé les DEL sur les coins des octaèdres tronqués, en prenant comme base une orbitale s par atome. Il n'y a alors qu'une seule intégrale de recouvrement β entre premiers voisins. Nous avons pris, comme partout, le niveau atomique E_0 comme zéro des énergies.

Pour les plus petites tailles ($m = 2$, 38 atomes et $m = 3$, 201 atomes), la diagonalisation étant possible, nous avons résolu exactement le problème. Pour $m = 4$ et $m = 5$, nous avons utilisé la méthode des moments et fraction continue. Dans la Fig. A.2.1, nous avons porté les DEL pour ces 4 tailles, et on peut voir que l'alternance de pics et de creux (trouvée en bande d) s'amorce en bande s pour $m = 2$ et $m = 3$, mais elle est vite atténuée.

Une étude de cas plus simples montre que cet effet d'alternance est lié aux orbitales d. Nous avons étudié pour cela des chaînes linéaires, des carrés et des triangles. Nous avons pris $E_0 = 0$. Il est intéressant de noter que, pour que $E_0 = 0$ soit un niveau propre de l'hamiltonien, une condition suffisante est qu'il soit possible de bâtir des fonctions d'onde telles que, si une orbitale atomique apparaît dans la combinaison linéaire, les orbitales de ses proches voisins n'y apparaissent pas. Si des orbitales proches voisines entrent dans une fonction d'onde, le niveau d'énergie correspondant est d'autant plus proche de E_0 que le recouvrement de ces orbitales est faible. On peut donc prévoir que, pour certaines géométries, il y a en bande d une grande concentration de niveaux près de E_0 due au faible recouvrement $dd\sigma$ entre certaines paires d'orbitales d.

A.2.2 Chaînes linéaires

En bande s, il est bien connu qu'il existe une alternance de pics et de creux au centre de la bande associée à la parité de la chaîne. En effet, lorsque la chaîne a un nombre pair d'atomes, le niveau E_0 n'est pas valeur propre du système, tandis que si la chaîne est impaire, il l'est. Il y a donc une alternance en fonction de la taille, aussi bien sur la densité d'états totale que sur la densité d'états locale en bout de chaîne (Fig. A.2.2). Cette alternance ne met en jeu qu'un seul niveau. Lorsque le nombre d'atomes croît, la séparation des niveaux diminue et l'alternance n'affectera qu'une portion de plus en plus réduite de la bande. Si on considère le pouvoir de résolution de la méthode des moments, on peut estimer qu'avec 38 moments on ne verra plus d'alternance pour des chaînes de plus d'une trentaine d'atomes. Par contre, si on considère une base de 5 orbitales d par atome, le niveau E_0 est 5 fois dégénéré pour les chaînes impaires, tandis que les autres niveaux ne sont pas dégénérés. L'effet d'alternance est donc très accentué par rapport à la bande s.

A.2.3 Carrés et triangles

Nous avons étudié, en fonction de la taille, des carrés ayant la structure d'un plan (100) d'un réseau cubique, et des triangles ayant la structure de plans (111). Dans la Fig. A.2.3 on voit que les alternances sur les carrés sont liées toujours aux états d. Un résultat analogue a été obtenu pour les triangles : en bande s, on ne voit pas d'alternances tandis qu'en bande d il y a des pics lorsque m, le nombre d'atomes le long des arêtes, est impair, et des creux lorsque m est pair.

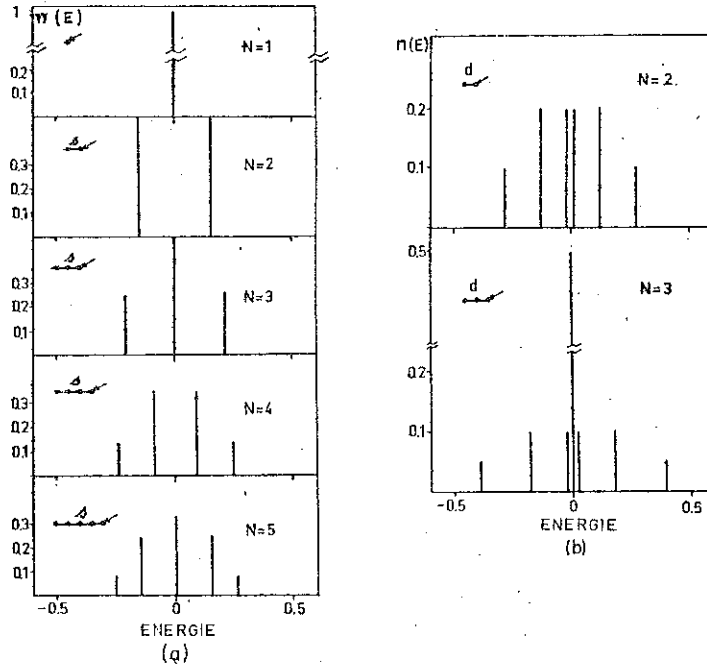


Fig. A.2.2 : Densités d'états locales sur l'atome du bout des chaînes linéaires à N atomes

a) bande s ($\beta = \left[\frac{1}{5} (dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2) \right]^{1/2}$)
 b) bande d.

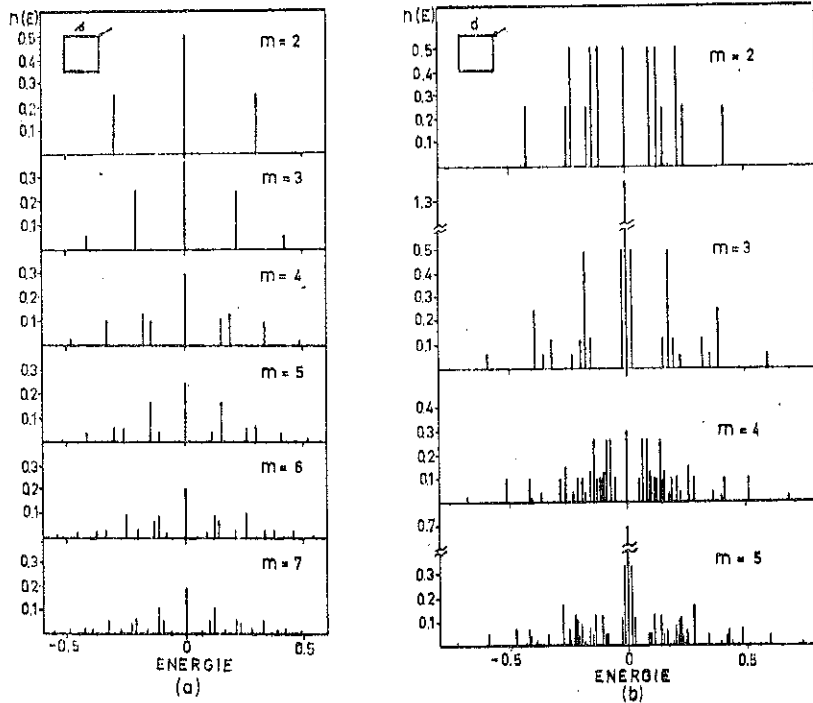


Fig. A.2.3 : Densités d'états locales sur les atomes du coin de carrés à m atomes le long de l'arête

a) bande s ($\beta = \left[\frac{1}{5} (dd\sigma^2 + 2dd\pi^2 + 2dd\delta^2) \right]^{1/2}$)
 b) bande d.

REFERENCES

1. C. Taupin, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967) 41.
M. Leleyter, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1975)
Conf. Int. Petites Particules et Amas Inorganiques, J. Physique 7
C-2 (1977).
2. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 1975.
3. L.P. Gor'kov et G.M. Eliashberg, Sov. Phys. JETP 21 (1965) 940.
4. G.C. Bond, NATO Adv. St. Inst. Ser., Ser. B16 (1976) 523.
R. van Hardeveld et F. Hartog, Advan. Catal. 22 (1972) 75.
5. B. Lang, R.W. Joyner et G.A. Somorjai, Surface Sci. 30 (1972) 454.
S.L. Bernasek, W.J. Siekhaus et G.A. Somorjai, Phys. Rev. Lett. 30
(1973) 1202.
6. J.G. Allpress et J.V. Sanders, Surface Sci. 7 (1967) 1.
7. C. Solliard, Ph. Buffat et F. Faes, J. Crystal Growth 32 (1976) 123.
8. E. Gillet et M. Gillet, Thin Solid Films 15 (1973) 249.
E. Gillet, A. Renou et M. Gillet, Thin Solid Films 29 (1975) 217.
9. S. Ino et S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 1365.
10. R. Uyeda, J. Crystal Growth 24/25 (1974) 69.
11. C. Solliard et Ph. Buffat, J. Physique 7, C-2 (1977) C2-211.
12. A. Ignatiev, F. Jona, H.D. Shih, D.W. Jepsen et P.M. Marcus,
Phys. Rev. B11 (1975) 4787.
13. M.R. Hoare et P. Pal, Adv. in Phys. 24 (1975) 645.
14. C.L. Briant et J.J. Burton, J. Chem. Phys. 63 (1975) 2045.
15. J. Kaelberer et R.D. Eppers, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3233.
16. F. Cyrot-Lackmann et M.C. Desjonquères, 7th Int. Vacuum Congress and
3rd Int. Conf. on Solid Surfaces, Vienne, 12-16 septembre 1977.
17. K.A. Gschneidner, Solid State Phys. 16 (1964) 275.

18. N.F. Mott et H. Jones, The theory of the properties of metals and alloys.
Dover Publications Inc., New York (1958) 189.
19. J. Friedel, The Physics of metals. 1. Electrons. Ed. J.M. Ziman,
Cambridge University Press (1969) 340.
20. F. Ducastelle et F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids 31 (1970)
1295.
21. F. Cyrot-Lackmann, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1968).
22. R. Haydock, V. Heine et M.J. Kelly, J. Phys. C5 (1972) 2845.
23. J.P. Gaspard et F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. C6 (1973) 3077.
24. J.P. Gaspard, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1975).
25. F. Ducastelle et F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 285.
26. F. Ducastelle, J. Physique 31 (1970) 1055.
27. M.C. Desjonquères et F. Cyrot-Lackmann, J. Phys. F5 (1975) 1368.
28. M.C. Desjonquères, Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (1976).
29. M.C. Desjonquères et F. Cyrot-Lackmann, Solid St. Comm. 18 (1976) 1127.
30. J. Friedel, J. Physique 37 (1976) 883.
31. F. Cyrot-Lackmann, M.C. Desjonquères et M.B. Gordon, J. Physique 7, C-2
(1977) C2-57.
32. R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1397.
33. J.A. Pople et D.L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory.
Mc Graw Hill, New York (1970).
34. J.C. Slater et K.H. Johnson, Phys. Rev. B5 (1972) 844.
35. R.P. Messmer, C.W. Tucker et K.H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 36 (1975)
423.
36. R.C. Baetzold, J. Chem. Phys. 55 (1971) 4363.
37. A.B. Anderson, J. Chem. Phys. 64 (1976) 4046.
38. G. Blyholder, Surface Sci. 42 (1974) 249.
39. D.J.M. Fassaert, H. Verbeek et A. van der Avoird, Surface Sci. 29
(1972) 501.

40. R.C. Baetzold, Communication privée.
41. A.B. Anderson et R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 61 (1974) 4545.
42. R.P. Messmer, S.K. Knudson, K.H. Johnson, J.B. Diamond et C.Y. Yang, Phys. Rev. B13 (1976) 1396.
43. R.C. Baetzold et R.E. Mack, J. Chem. Phys. 62 (1975) 1513.
44. M.C. Desjonquères et F. Cyrot-Lackmann, Surface Sci. 50 (1975) 257.
45. S. Ino, J. Phys. Soc. Jap. 27 (1969) 941.
46. R. van Hardeveld et F. Hartog, Surface Sci. 15 (1969) 189.
47. M.B. Gordon, F. Cyrot-Lackmann et M.C. Desjonquères, Surface Sci. 68 (1977) 359.
48. A.L. Mackay, Acta Cryst. 15 (1962) 916.
49. M. Gillet, Surface Sci. 67 (1977) 139.
50. V. Heine, Phys. Rev. 153 (1967) 673.
51. D.G. Pettifor, J. Phys. F5 (1977) 613.
52. M.C. Desjonquères, A.M. Papon, Communication privée.
53. J.P. Gaspard, C.H. Hodges et M.B. Gordon, J. Physique 7, C-2 (1977) C2-63.

