

N°XXX-2007

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L' UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Physique

Spécialité : Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue publiquement par

Sébastien RIVES

Le 17 octobre 2007

Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt ; Synthèse d'agrégats métalliques par ablation laser sous liquide et leur caractérisation.

Directeur de Thèse : A. CATHERINOT

Jury :

<i>Président</i>	T.CHARTIER	Directeur de Recherche CNRS, SPCTS-ENSCI
<i>Rapporteurs</i>	P. BRAULT	Directeur de Recherche CNRS, GREMI Université d'Orléans
	R.FERRANDO	Professeur, Université de Gênes (Italie)
<i>examineurs</i>	L.THOMAS	Maître de conférences-HDR, Université de Perpignan
	F.ROSSIGNOL	Chargé de Recherche CNRS, SPCTS-ENSCI
	A.CATHERINOT	Professeur, Université de Limoges
<i>invités</i>	C.CHAMPEAUX	Maître de conférences, Université de Limoges
	A.VIDECOQ	Maître de conférences, Université de Limoges

Résumé :

D'une part, la structure d'agrégats de cobalt a été cherchée par des simulations de dynamique moléculaire du procédé de croissance d'agrégats isolés dans une phase gazeuse. Les agrégats sont construits atome par atome à partir d'un germe de 6 atomes jusqu'à une taille de 600 atomes. Les résultats de simulation sont confrontés à l'expérience notamment la réduction du paramètre de maille avec la taille de l'agrégat.

En outre, un modèle mathématique simple a été proposé pour calculer l'énergie potentielle des atomes selon leur position dans l'agrégat.

Ensuite, des simulations d'agrégations ont été mises en œuvre pour déterminer le taux de nucléation de monomères de cobalt ainsi que l'occurrence des deux différents régimes de croissance d'agrégats : nucléation ou coalescence.

D'autre part, des nanoparticules métalliques (argent, cobalt) ont été synthétisées par ablation laser sous liquide (eau, éthanol). L'état de surface des cibles de cobalt a été étudiée au microscope électronique à balayage pour différentes fluences du laser ainsi que pour différents types de solvant (eau ou éthanol) permettant ainsi de discriminer entre les deux modes d'ablation de matière par ablation laser sous liquide (LAL) : la vaporisation thermique des espèces atomiques de la surface ou l'éjection explosive induite thermiquement de gouttelettes fondues.

La structure et la distribution en taille des colloïdes ont été recherchées au microscope électronique en transmission, les particules obtenues sont partiellement oxydées en CoO dans l'eau et en Co₃O₄ dans l'éthanol.

De plus l'absorption de la suspension obtenue a été mesurée entre 200 et 1100 nm.

Les colloïdes obtenus dans l'éthanol ont été enrobés de silice par un protocole de la méthode de Stöber permettant d'obtenir des billes de silice de 400 nm de diamètre avec un cœur constitué de nanoparticules de cobalt.

Enfin, les propriétés optiques de suspensions de nanoparticules d'argent dans l'eau ou l'éthanol ont été investiguées par la recherche du pic de résonance plasmon par spectrométrie d'absorption ainsi que par l'examen des pics d'émission en spectrométrie de fluorescence.

Mots clés : agrégats métalliques, dynamique moléculaire, ablation laser, suspensions colloïdales.

Molecular dynamic simulation of the growth and the structure of cobalt clusters; Synthesis of metallic clusters by laser ablation in liquid and their characterization.

Abstract:

On one hand, the structure of cobalt clusters has been investigated by molecular dynamic simulations of the growth process of isolated clusters in gas phase. Clusters are grown atom by atom from a small seed up to the size of 600 atoms. Simulation results are compared with the experiments in particular the mesh parameter squeezing with the cluster size.

Moreover, a simple mathematical model has been proposed to compute the potential energy of the atoms according to the position inside the cluster.

Then, aggregation simulations are performed to determine the nucleation rate of cobalt monomers as well as the occurrence of the two different regime of clusters growth: nucleation or coalescence.

On the other hand, metallic nanoparticles (silver, cobalt) have been synthesized by laser ablation in liquid (water, ethanol). The surface state of cobalt target has been studied with a scanning electronic microscope for different laser fluences and also for different solvents (water, ethanol) allowing discriminating between the two principal mechanisms of matter removal by laser ablation in liquid (LAL): the thermal vaporization of atomic species from the surface and the thermally induced explosive ejection of melted droplets.

The structure and the size distribution of colloids have been investigated with transmission electronic microscope; the so-prepared particles are partially oxidized into CoO in water and into Co₃O₄ in ethanol.

Furthermore, the absorption of the so-prepared suspension has been measured between 200 and 1100 nm.

The so-prepared colloids in ethanol have been coated with silica by the Stöber method enabling the synthesis of silica balls with a diameter of 400 nm and with a cobalt nanoparticles core.

Finally, the optical properties of silver nanoparticles suspension in water or ethanol have been investigated by seeking the plasmon resonance peak by absorption spectrometry and also with the examination of the fluorescence spectra emission peaks.

Keywords: metallic clusters, molecular dynamic, laser ablation, colloidal suspensions.

Remerciements:

Ce travail s'est déroulé au sein du laboratoire SPCTS de Limoges.

Je tiens à remercier:

- Mon directeur de thèse Alain Catherinot et Corinne Champeaux à qui j'exprime ma profonde gratitude pour leurs conseils et corrections avisées.
- Le professeur Riccardo Ferrando de l'université de Gênes pour avoir eu l'amabilité de m'accueillir au sein de son laboratoire pour un stage révélateur en dynamique moléculaire.
- Nicolas de l'atelier mécanique pour avoir consacré de son précieux temps pour réaliser mon dispositif expérimental.
- Pierre et Fabrice pour leur aide en caractérisation microscopique.

J'exprime aussi ma sincère reconnaissance à T.Chartier, P.Brault et L.Thomas pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie tous les thésards, professeurs et membres du bâtiment céramique pour avoir contribué à rendre ces trois années de thèse fort agréables.

Spéciale dédicace enfin à mes compères de sortie: Olivier, Ramunxo et petit Seb

Table des matières

Partie I.	Introduction générale	1
Partie II.	Synthèse de nanoparticules métalliques par ablation laser sous liquide, enrobage par la méthode Stöber	5
II.1.	Introduction de la partie II	5
II.2.	Bref état de l'art de la synthèse de nanoparticules de cobalt	6
II.2.1.	Sol-gel	6
II.2.2.	Plasma micro-onde	7
II.2.3.	Dépôt d'agrégats par condensation d'un gaz plasma	8
II.2.4.	Source d'agrégats par vaporisation laser	9
II.2.5.	Ablation laser sous liquide	11
II.3.	Propriétés des nanoparticules métalliques	14
II.3.1.	Propriétés magnétiques	14
II.3.2.	Propriétés optiques	16
II.4.	Dispositif expérimental	19
II.5.	Mesure de la fluence	21
II.5.1.	Evaluation de la surface d'irradiation S	21
II.5.2.	Mesure de la fluence	34
II.6.	Préparation des échantillons	38
II.7.	Moyens de caractérisation	38
II.7.1.	Microscope électronique en transmission (MET)	39
II.7.1.a.	HRTEM	39
II.7.1.b.	Diffraction des électrons	39
II.7.2.	Microscope électronique à balayage (MEB)	41
II.7.3.	MEB-FEG	43
II.7.4.	Microscope à force magnétique (MFM)	43
II.7.5.	Absorption UV-visible	44
II.7.6.	Spectroscopie en fluorescence	45
II.8.	Caractérisation de suspensions colloïdales de nanoparticules de cobalt synthétisées par ablation laser sous liquide	47

II.8.1.	Etat de surface	47
II.8.1.a.	Dans l'eau	48
II.8.1.b.	Dans l'éthanol	50
II.8.2.	Observation « à l'œil nu » des suspensions	52
II.8.3.	Absorption UV-Visible	53
II.8.3.a.	Dans l'eau	53
II.8.3.b.	Dans l'éthanol	55
II.8.4.	Morphologie et structure	57
II.8.4.a.	Dans l'eau	57
II.8.4.b.	Dans l'éthanol	62
II.9.	Enrobage de nanoparticules de cobalt par de la silice	68
II.9.1.	Méthode de Stöber	69
II.9.2.	Observation « à l'œil nu » des suspensions	69
II.9.3.	Morphologie	69
II.10.	Caractérisation de suspensions colloïdales de nanoparticules d'argent synthétisées par ablation laser sous liquide.	72
II.10.1.	Caractérisation de suspensions colloïdales d'argent élaborées dans l'eau	74
II.10.2.	Caractérisation de suspensions colloïdales d'argent élaborées dans l'éthanol	76
II.10.3.	Mesure de fluorescence	79
II.11.	Conclusion de la partie II	82
Partie III.	Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt.	85
III.1.	Introduction	86
III.1.1.	L'expérimentation numérique	86
III.1.2.	Théorie ou expérimentation ?	87
III.1.3.	Echelles de temps et d'espace caractéristiques en science des matériaux	89
III.1.4.	Les différentes méthodes de simulation aux différentes échelles	89
III.2.	La dynamique moléculaire	91
III.2.1.	Historique de la dynamique moléculaire	91
III.2.2.	Rôle de la dynamique moléculaire de nos jours	92
III.2.3.	Description de la méthode de dynamique moléculaire	97

III.2.3.a.	Qu'est ce que la dynamique moléculaire ?	97
III.2.3.b.	Limites de la méthode	100
III.2.3.c.	Potentiels interatomiques	102
III.2.3.c.1.	Potentiels de paire les plus utilisés	103
III.2.3.c.2.	Potentiels à plusieurs corps ajoutés à un potentiel de paires	105
III.2.3.c.3.	Potentiel dépendant de la densité	106
III.2.3.d.	Discretisation du système	108
III.2.3.e.	Algorithmes d'intégration en temps	109
III.2.3.f.	Liste de voisinage de Verlet	112
III.2.3.g.	Conditions périodiques	114
III.2.3.h.	Algorithmes d'optimisation.	116
III.2.3.i.	Analyse de structure (CNA)	118
III.3.	Simulation de la croissance d'agrégats de cobalt par dynamique moléculaire	122
III.3.1.	Codes utilisés	122
III.3.1.a.	Fichiers d'entrées	123
III.3.1.b.	Programme principal	126
III.3.1.c.	Modules de définition des variables	127
III.3.1.d.	Subroutines	128
III.3.1.e.	Fichiers de sorties	131
III.3.2.	Résultats des simulations	134
III.3.2.a.	Résultats expérimentaux de comparaison	136
III.3.2.b.	Structures calculées et comparaison avec l'expérience	138
III.3.2.c.	Structure en « coquilles »	142
III.3.2.d.	Mécanisme de croissance	147
III.4.	Conclusion de la partie III	152
Partie IV.	Conclusion générale	153
	Bibliographie	155

Table des figures

Figure I-1 Discours de Richard Feynman au CALTECH.....	1
Figure II-1 : Schéma d'un réacteur plasma micro-onde pour la synthèse de nanopoudres de Co et de Co enrobés de SiC. 1: Plasmatron. 2, 2*: Dosage du précurseur. 3: 1 ^{ère} section du réacteur. 4: Bloc d'injection du SiCl ₄ . 5: 2 ^{ème} section. 6: Echangeur de chaleur. 7 : Filtre. 8-10 : rotamètres.....	8
Figure II-2 : Diagramme schématique du système de dépôt de clusters par condensation d'un gaz plasma. TMP : pompe turbo-moléculaire. MBP : pompe de surpression mécanique. CMP : pompe combinée moléculaire.	9
Figure II-3 : Procédé de synthèse de nanomatériaux à base de clusters par vaporisation laser mis au point et utilisé par F. Dumas-Bouchiat.	10
Figure II-4 : Schéma de principe d'un montage typique d'ablation laser sous liquide.....	12
Figure II-5 Moment magnétique en fonction de la taille du cluster de cobalt, losange : 1 ^{er} isomère (calcul), rond : 2 ^{ème} isomère (calcul), étoile : expérience.....	16
Figure II-6 Suspensions de nanocristaux core/shell fluorescent de CdSe/ZnS selon la taille du cœur.....	17
Figure II-7 Fonction diélectrique d'agrégats d'argent calculée selon le modèle de Drude. ϵ_1 : partie réelle, ϵ_2 : partie imaginaire, flèche : condition de résonance de plasmon dans le vide.....	19
Figure II-8 Schéma du dispositif de synthèse d'agrégats par ablation laser sous liquide.....	20
Figure II-9 : Petit axe de l'ellipse $a(d)$ non perturbé par l'inclinaison du faisceau.	22
Figure II-10 : Grand axe de l'ellipse $b(d)$ dépendant de l'inclinaison α du faisceau.....	23
Figure II-11 : Ecart entre $a(d)$ et $b(d)$ selon la distance d à la lentille.	24
Figure II-12 : Petit axe du spot après une hauteur h de liquide.....	25
Figure II-13 : Déviation du faisceau après traversée d'une hauteur h de liquide.....	26
Figure II-14 Grand axe du spot après une hauteur h de liquide.	28
Figure II-15 : Fluence selon la distance à la lentille pour diverses valeurs de la focale.....	30
Figure II-16 : Fluence selon la distance à la lentille pour différentes valeurs de l'angle d'incidence.	31
Figure II-17 : Fluence selon la distance à la lentille pour différentes valeurs de la hauteur de liquide.....	32
Figure II-18 : Fluence selon la distance à la lentille pour différents solvants.....	33

Figure II-19 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 17 cm.	35
Figure II-20 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 18 cm.	36
Figure II-21 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19 cm.	36
Figure II-22 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19,5 cm.	36
Figure II-23 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19,8 cm.	36
Figure II-24 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 20 cm.	36
Figure II-25 : Comparaison entre la fluence théorique à 532 nm et la fluence expérimentale.	37
Figure II-26 : Cliché de diffraction électronique de clusters de cobalt et d'oxydes de cobalt.	40
Figure II-27: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS"	42
Figure II-28 : Spectre d'absorption de solution de colloïdes de cobalt dans l'eau préparée à 532 et 1064 nm. (Encadré : spectre théorique de nanoparticules de cobalt pures).	44
Figure II-29 : Spectre UV-visible dans l'eau et l'éthanol (fluence 0,9J/cm ² à 532 nm).	45
Figure II-30 : Spectre d'émission en fluorescence de colloïdes d'argent de 12 nm de diamètre, pour des excitations à 380, 400, 420 et 440 nm.	46
Figure II-31 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'eau pour une fluence de 1,5 J/cm ²	49
Figure II-32 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm ²	49
Figure II-33 Image à fort grossissement (×20000) de gouttelettes collectées dans des cratères.	50
Figure II-34 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'éthanol pour une fluence de 1,5 J/cm ² . Grossissement ×1000 et ×5000.	51
Figure II-35 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'éthanol pour une fluence de 6 J/cm ² . Grossissement ×1000 et ×5000.	52
Figure II-36 Fort grossissement (×10000) de fractures dans la zone irradiée.....	52
Figure II-37 Absorption dans l'UV-visible de suspension de colloïdes de cobalt dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm ²	54
Figure II-38 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes de cobalt dans l'eau.	55
Figure II-39 Absorption dans l'UV-visible d'une suspension de colloïdes de cobalt réalisée dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm ²	56
Figure II-40 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes de cobalt dans l'éthanol.....	57
Figure II-41 Image TEM en champ sombre de la suspension séchée après ablation laser dans l'eau. Grossissement : ×150000.	58

Figure II-42 Cliché de diffraction électronique de nanoparticules synthétisées par ablation laser d'une cible de cobalt dans l'eau, anneaux correspondant aux plans du CoO cfc....	60
Figure II-43 Images MET haute résolution avec les plans atomiques. Grossissement : $\times 800000$	61
Figure II-44 Image TEM de la suspension séchée après ablation laser dans l'éthanol, grossissement : $\times 50000$. Encadré : distribution en taille.....	63
Figure II-45 Cliché de diffraction électronique de nanoparticules de cobalt préparées dans de l'éthanol.....	63
Figure II-46 Traitement en transformée de Fourier d'un cliché MET	64
Figure II-47 Traitement en transformée de Fourier d'un cliché MET	65
Figure II-48 Image haute résolution au TEM avec les plans atomiques.....	67
Figure II-49 Image haute résolution au TEM avec les plans atomiques.....	68
Figure II-50Bas : Image TEM de billes de silice, grossissement : $\times 6000$. Haut : distribution en taille.....	70
Figure II-51 Image TEM de billes de silice constituées d'un cœur de nanoparticules de cobalt. Grossissement : $\times 50000$	71
Figure II-52 Haut : Exemple de bille de silice avec un cœur constitué d'une seule nanoparticule. Bas : Billes de silice avec un cœur multiparticulaire de type I et de type II.	72
Figure II-53 Spectre d'absorption de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau selon la hauteur dans la suspension.	74
Figure II-54 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau.	75
Figure II-55 Pics de résonance plasmon de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau, gauche : en bas de la suspension, droite : en haut de la suspension.	76
Figure II-56 Spectre d'absorption de colloïdes d'argent synthétisés dans l'éthanol.....	76
Figure II-57 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes d'argent synthétisés dans l'éthanol.....	77
Figure II-58 Pic de résonance plasmon de colloïdes d'argent dans l'éthanol.....	78
Figure II-59 Position du pic de résonance plasmon selon la forme et la taille de nanoparticules d'argent, Mock <i>et al.</i>	79
Figure II-60 Spectre de fluorescence en émission de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau.	81
Figure III-1 Principaux modèles de simulation utilisés en science des matériaux.....	91

Figure III-2 Simulation en DM de molécules d'eau liquide en utilisant le potentiel MCYL .	93
Figure III-3 Défauts à l'interface SiC/SiO ₂	94
Figure III-4 Propagation de fractures dans un solide cfc.	94
Figure III-5 Réduction de la friction par application d'oscillation à un film moléculaire confiné.....	95
Figure III-6 Deux clusters fcc de plomb coalesçant.....	96
Figure III-7 Modèle moléculaire de hexaPEGylaté-Hb généré par chimie d'alkylation réductive.....	96
Figure III-8 Nuage de densité d'un électron hydraté (jaune) en interaction avec un ion Ag ⁺ (cyan).....	97
Figure III-9 Valeur de Λ/a selon la température pour des atomes de cobalt cfc.....	101
Figure III-10 Schématisation de l'algorithme dit du « velocity Verlet ».....	112
Figure III-11 Représentation graphique des rayons de coupures dans la liste de voisinage de Verlet.....	113
Figure III-12 : Conditions aux frontières périodiques et critère d'image minimum.....	116
Figure III-13 Minima locaux et globaux.....	117
Figure III-14 Fonction de distribution radiale pour des clusters de CN ⁻ (H ₂ O) _n	119
Figure III-15 Représentations graphiques des 32 groupes ponctuels cristallographiques.	121
Figure III-16 Exemple d'un fichier Makefile	123
Figure III-17 Exemple d'un fichier leggi.in contenant les paramètres de l'utilisateur.....	124
Figure III-18 Exemple d'un fichier cluster.in des coordonnées d'un cluster de 10 atomes.	126
Figure III-19 Différents modes de visualisation de Rasmol : a : « balls and sticks », b : « wireframe », c : « sticks » et d : « spacefill ».....	131
Figure III-20 Coupe d'un cluster de 192 atomes avec le mode « slab ».....	132
Figure III-21 Exemple de fichier de structure analisi_strutt.out d'un cluster de 10 atomes à gauche et d'un cluster de 55 atomes à droite.	133
Figure III-22 Exemple d'un fichier energie.out d'un cluster de 55 atomes.	134
Figure III-23 En haut : image MET d'une couche de 20 nm d'agrégats de cobalt. Insert : cliché de diffraction. En bas : distribution en taille des clusters.....	137
Figure III-24 Image MET haute résolution d'un cluster de cobalt de 3 nm avec ses plans cfc (111).	138
Figure III-25 Agrégats de cobalt et leurs structures pour différentes tailles à 600 K, la structure du premier isomère est écrite en gras, celle du second en style normal et celle des isomères suivants en italique.	139

Figure III-26 Structures calculés pour des agrégats de cobalt aux nombres magiques, comparaison avec les structures de Rodriguez-Lopez	140
Figure III-27 Distances interréticulaires de faces cfc et structure d'un cluster de 286 atomes.	141
Figure III-28 Evolution de la distance entre plus proches voisins calculée avec le diamètre de l'agrégat, comparaison avec la valeur expérimentale et celle du matériau massif.	142
Figure III-29 Coques d'agrégats et distance moyenne au plus proche voisin, ϕ représente le diamètre de l'agrégat.	144
Figure III-30 Energie potentielle moyenne par atome. Les carrés noirs correspondent aux résultats de simulation. La courbe rouge représente l'équation du modèle simple (Équation III-31) et la courbe bleue celle du modèle de coques (Équation III-32).	145
Figure III-31 Evolution temporelle du taux de nucléation selon différentes densités initiales pour une température de 500 K.	148
Figure III-32 Evolution temporelle de la quantité de petits agrégats pour différentes densités initiales à 500 K.	149
Figure III-33 Evolution temporelle de ζ à différentes températures et pour une densité initiale de $5 \cdot 10^{24}$ atomes/m ³	150
Figure III-34 Evolution temporelle de J_s à différentes températures et pour une densité initiale de $5 \cdot 10^{24}$ atomes/m ³ . Les étoiles désignent les valeurs maxima.	151

Table des tableaux

Tableau II-1: Paramètres expérimentaux typiques relatifs à la synthèse d'agrégats par ablation laser sous liquide relevés dans la littérature.	13
Tableau II-2 : Distances interréticulaires de nanoparticules produite par ablation laser de poudres de Co, CoO et Co ₃ O ₄ et celles des poudres de référence.	41
Tableau II-3 Comparaison entre les raies mesurées sur le cliché de diffraction et les raies indexées du CoO(cfc).....	60
Tableau II-4 Valeurs indexées des plans <i>hkl</i> du cobalt et de ses oxydes.	66
Tableau II-5 Longueurs d'onde d'émission pour différentes excitations et leurs corrélations.	81
Tableau III-1 : Valeurs des paramètres du potentiel de Gupta pour quelques métaux.	108

Partie I. Introduction générale

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : rien ne fonctionne ... et personne ne sait pourquoi

ALBERT EINSTEIN

When we get to the very, very small world---say circuits of seven atoms---we have a lot of new things that would happen that represent completely new opportunities for design. Atoms on a small scale behave like nothing on a large scale, for they satisfy the laws of quantum mechanics. So, as we go down and fiddle around with the atoms down there, we are working with different laws, and we can expect to do different things. We can manufacture in different ways. We can use, not just circuits, but some system involving the quantized energy levels, or the interactions of quantized spins, etc.

(...) Now, you might say, ``Who should do this and why should they do it?'' Well, I pointed out a few of the economic applications, but I know that the reason that you would do it might be just for fun. But have some fun! Let's have a competition between laboratories. Let one laboratory make a tiny motor which it sends to another lab which sends it back with a thing that fits inside the shaft of the first motor.

RICHARD P. FEYNMAN in **“There’s Plenty of Room at the Bottom”** discours prononcé le 29 décembre 1959 à la réunion annuelle de la Société Américaine de Physique au Caltech.

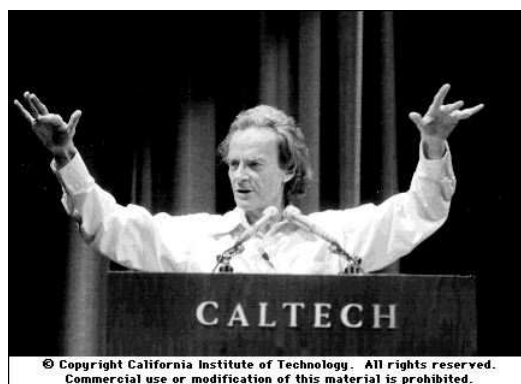


Figure I-1 Discours de Richard Feynman au CALTECH.

Les travaux présentés dans ce manuscrit représentent l'aboutissement de trois années de recherche dont la finalité a été de concevoir un procédé d'ablation laser sous liquide capable de synthétiser des suspensions colloïdales de nanoparticules métalliques pouvant être éventuellement enrobées avec de la silice *a posteriori* ainsi que d'étudier et d'adapter un code de dynamique moléculaire ayant pour ambition de pouvoir simuler la croissance d'agrégats de cobalt.

Cette thèse a été effectuée au sein du groupe ablation laser du SPCTS UMR6638 CNRS de Limoges dont l'expertise dans le domaine de l'ablation laser a été forgée par deux décennies de recherches et d'expériences.

Lors de mon départ de la plaine du Roussillon pour la terre limousine, le sujet proposé pour ma thèse était le suivant, *Nanopoudres fonctionnalisées générées par arc électrique réactif et laser* (un vaste programme !!) depuis il a évolué de manière conséquente et plus précise.

En effet, par la suite, le procédé de synthèse de nanoparticules par ablation laser sous liquide fut préféré à celui par plasma d'arc transféré d'une part pour sa plus grande stabilité et une interaction moindre avec le liquide, un inconvénient étant cependant un taux d'enlèvement de matière moins important. Démarra donc l'étape de conception du dispositif d'ablation laser sous liquide et sa réalisation à l'atelier du laboratoire par N.Lory.

Après le test du dispositif avec des cibles constituées de matériaux divers (aluminium, alumine, cuivre, silicium, laiton, graphite...) et dans des liquides variés (eau, éthanol, toluène, éthylène glycol, dodecanethiol...) restait à décider quels matériaux seraient utiles à synthétiser et pour quelles applications.

Après plusieurs pistes comme la synthèse de nanotubes de carbone par ablation d'une cible de carbone dans une suspension de nanoparticules catalyseuses ou la synthèse de nanoparticules core-shell par ablation d'un alliage, il a été arrêté de synthétiser et de caractériser des suspensions colloïdales d'argent à fort potentiel optique et de cobalt aux propriétés magnétiques celles-ci étant *a posteriori* enrobées de silice afin de les rendre fonctionnalisables.

Ayant été sensibilisé aux méthodes de simulation numérique lors de mon cursus universitaire en MASTER de mathématiques appliquées à Montpellier et par les cours de simulation multi-échelles en science des matériaux de A.Dollet en MASTER Procédés, Systèmes et Matériaux Energétiques à Perpignan, l'intégration d'un aspect modélisation dans ma thèse me semblait intéressant afin d'étudier le mécanisme de croissance des nanopoudres. La rencontre avec R.Ferrando lors d'une conférence qu'il tenait à Limoges sur le thème des

Magic Clusters fut décisive car elle me permit d'effectuer un stage en dynamique moléculaire au sein de son équipe à l'université de Gênes en Italie du 26 février au 21 mars 2005. Au terme de ce stage, j'ai pu adapter un code déjà existant afin de modéliser les structures d'agrégats de cobalt ainsi que de simuler leur croissance.

Ce document est composé de deux parties principales, la première traite de la synthèse et de la caractérisation expérimentale de suspensions colloïdales métalliques (Ag et Co) ainsi que de l'enrobage de nanoparticules de cobalt avec de la silice par une méthode de Stöber, la seconde a pour objet la simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt.

Dans le premier chapitre de la partie expérimentale, on sera sensibilisé aux applications des nanoparticules et à l'intérêt de l'enrobage.

Le deuxième chapitre dressera une description non exhaustive des différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt.

Ensuite, dans le chapitre suivant, les propriétés magnétiques et optiques des nanoparticules métalliques seront décrites.

Le dispositif expérimental d'ablation laser sous liquide sera exposé au chapitre 4.

Dans le chapitre 5, on explicitera les modèles mathématiques et les moyens expérimentaux pour mesurer la fluence du laser.

On se consacrera brièvement dans le sixième chapitre à la préparation des cibles pour l'ablation laser.

Les divers moyens de caractérisations microscopiques et spectroscopiques des nanoparticules et des suspensions seront évoqués dans le chapitre 7.

Le huitième chapitre rapportera les divers résultats de caractérisation de suspensions colloïdales de nanoparticules de cobalt obtenues par ablation laser dans divers solvants pour diverses fluences, notamment la distribution en taille et la structure cristalline des nanopoudres ainsi que le spectre d'absorption de la suspension.

Quant au chapitre 9, il détaillera les résultats de l'enrobage des nanoparticules de cobalt par de la silice.

Enfin, le dixième chapitre de la partie expérimentale développera les résultats de caractérisations spectroscopiques de suspensions de nanopoudres d'argent et principalement l'étude des pics de résonance plasmon de surface.

La partie modélisation, débutera par un chapitre de réflexion sur la relation entre expérimentation et simulation.

Le chapitre suivant traitera en détail de la méthode de dynamique moléculaire avec tout d'abord un bref historique de l'utilisation de cette méthode, suivi de la description de différents domaines d'applications de la dynamique moléculaire et d'une description des algorithmes composant cette méthode numérique.

Pour finir, on discutera de la structure d'agrégats de cobalt construits atome par atome par dynamique moléculaire ainsi que des régimes de croissance des agrégats à partir d'une phase gazeuse selon la température et la pression initiales.

Partie II. Synthèse de nanoparticules métalliques par ablation laser sous liquide, enrobage par la méthode Stöber

When God said “let there be light” he surely must have meant perfectly coherent light, that is, a perfect oscillator. Lamb et al. in “Laser Physics”¹

II.1. Introduction de la partie II

Les agrégats de taille nanométriques exhibent des comportements physiques et chimiques inhabituels, entre ceux des atomes isolés et ceux du matériau massif donc entre la physico-chimie quantique et la physico-chimie classique, c’est pour cela que l’on peut les englober dans des matrices massives ou les utiliser en tant que colloïdes dans des suspensions pour y apporter de nouvelles propriétés.

L’intérêt particulier pour les nanoparticules à base de cobalt vient du fait que celles-ci présentent une haute sélectivité pour la production de longues chaînes hydrocarbonées² et tout particulièrement de nanotubes de carbone³, de plus leurs propriétés magnétiques sont utilisées pour définir des domaines magnétiques contrôlés et de petites tailles⁴, synthétiser des fluides magnétiques⁵, transporter des médicaments vers un organe précis⁶.

Une structure intéressante d’agrégats est la structure cœur-coquille ou en pelure d’oignon où l’agrégat, généralement sphérique, est constitué de couches concentriques de différents matériaux (par exemple : métal/oxyde, métal/céramique, métal/semi-conducteur, métal 3d/métal 5d) .

Il existe pléthore de procédés pour synthétiser des nanoparticules de cobalt ou de nano composites à base de cobalt notamment par plasma micro-onde⁷, dépôt d’agrégats par condensation d’un gaz plasma⁸, vaporisation laser⁹, méthodes sol gel¹⁰ et évidemment ablation laser sous liquide^{11, 12}.

Les nanoparticules métalliques et notamment celles de cobalt possèdent une très grande sensibilité ce qui peut être un avantage pour les capteurs de mesures mais qui engendre surtout une forte instabilité si l’on veut les utiliser comme vecteur de médicaments

dans l'organisme. Pour contrecarrer cette instabilité on peut recouvrir les nanoparticules magnétiques d'une couche fine d'un matériau plus stable comme des polymères ou de la silice amorphe.

En effet, il est intéressant d'utiliser une couche de silice amorphe inorganique^{13, 14} car :

- elle empêche l'agrégation dans le liquide des nanoparticules magnétiques.
- elle améliore la stabilité chimique.
- elle protège partiellement de l'oxydation.
- elle est inerte biologiquement.
- elle empêche la dégradation du noyau.
- elle est biocompatible et non toxique ce qui réduit les risques de rejet par le système réticulo-endothélial.
- elle possède des groupes de surface hydroxyle (4,6 OH/nm²) qui la fonctionnalise pour transporter des médicaments ou des biomolécules.

II.2. Bref état de l'art de la synthèse de nanoparticules de cobalt

Le but de notre étude a été principalement de synthétiser et de caractériser des agrégats de cobalt de taille nanométrique.

Dans la suite, nous présentons un bref état de l'art non exhaustif de différentes méthodes de synthèse de nanoparticules de cobalt par voie chimique ou physique ainsi que le résultat de ces méthodes.

II.2.1. Sol-gel

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150°C). La synthèse est effectuée entre autres à partir d'alkoxydes de formule $M(OR)_n$ où M est un métal ou le silicium et R un groupement organique alkyle C_nH_{2n+1} ou à partir de nitrate $M(NO_3)_n$.

Un des intérêts de ce procédé est que ces précurseurs existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Ils sont soit liquides soit solides, dans ce cas ils sont, pour la

plupart, solubles dans des solvants usuels. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes des monomères (précurseurs) ou oligomères.

Les réactions chimiques simples, à la base du procédé, sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy ou nitreux intervient tout d'abord, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

Le gel obtenu est ensuite séché et chauffé pour dégager les poudres.

Par exemple, l'équipe chinoise de Zhang *et al*¹⁰ utilise un mélange stoechiométrique de nitrate de calcium et de nitrate de cobalt qui est dissoute dans une solution aqueuse d'acide citrique. Puis du polyéthylène glycol est rajouté et la solution obtenue est chauffée à 80°C pour obtenir le gel. Enfin le gel, est séché à 120°C pendant 12h et traité thermiquement à l'air à des températures situées entre 350 et 900°C pendant 2h. Les poudres obtenues sont des nanoparticules de $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ de 30-50 nm.

II.2.2. Plasma micro-onde

Un gaz porteur du précurseur, ici CoCl_2 porté par H_2 , l'amène dans la chambre de réaction, le précurseur est ensuite décomposé thermiquement par le gaz plasmagène (ici N_2) généré par micro onde puis il est réduit par le gaz porteur pour former les nanoparticules désirées (Co). Les poudres subissent une trempe sur la paroi d'un échangeur de chaleur et sont séparées du gaz par un sac filtrant.

Hang Chau *et al*⁷ enrobe les particules de cobalt par du SiC en injectant du SiCl_4 et de l'hexane dans la chambre de réaction avant que les poudres n'arrivent sur la paroi de l'échangeur.

Les particules de cobalt obtenues ont une taille moyenne de 50 nm. La granulométrie peut être contrôlée en jouant sur le débit du gaz plasmagène et du gaz porteur.

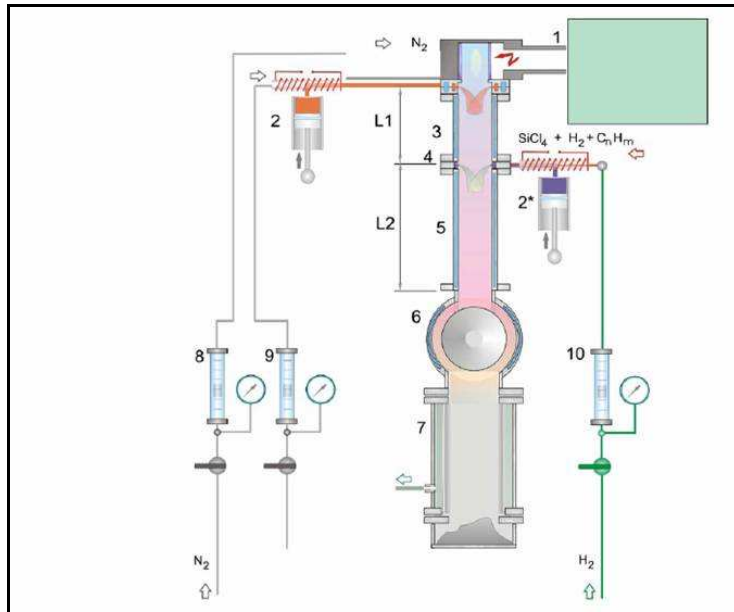


Figure II-1 : Schéma d'un réacteur plasma micro-onde pour la synthèse de nanopoudres de Co et de Co enrobés de SiC. **1**: Plasmatron. **2, 2***: Dosage du précurseur. **3**: 1^{ère} section du réacteur. **4**: Bloc d'injection du SiCl₄. **5**: 2^{ème} section. **6**: Echangeur de chaleur. **7**: Filtre. **8-10** : rotamètres.⁷

II.2.3. Dépôt d'agrégats par condensation d'un gaz plasma

Le procédé de dépôt d'agrégats par condensation d'un gaz plasma consiste en une chambre de pulvérisation, une chambre de croissance et une de dépôt.

Dans la chambre de pulvérisation les cibles sont pulvérisées en mode continu « facet-target-type » dans un gaz inerte à haute pression (par exemple, Yamamuro *et al*⁸ utilise Ar ou Ar/He à 180 Pa) plus élevée qu'en pulvérisation classique. Cette forte pression est efficace pour augmenter la probabilité de formation des agrégats.

Une grande quantité de gaz inerte est injecté rapidement dans la chambre de pulvérisation et évacuée par une pompe de surpression mécanique vers une petite tuyère. Les atomes pulvérisés sont amenés par un flux gazeux vers la chambre de croissance refroidie à l'azote liquide.

Les agrégats formés dans cette région sont ensuite éjectés à travers la tuyère et deux écorceurs par pompage différentiel vers la chambre de dépôt.

Le diamètre moyen des agrégats est contrôlé en ajustant le flux des gaz inertes.

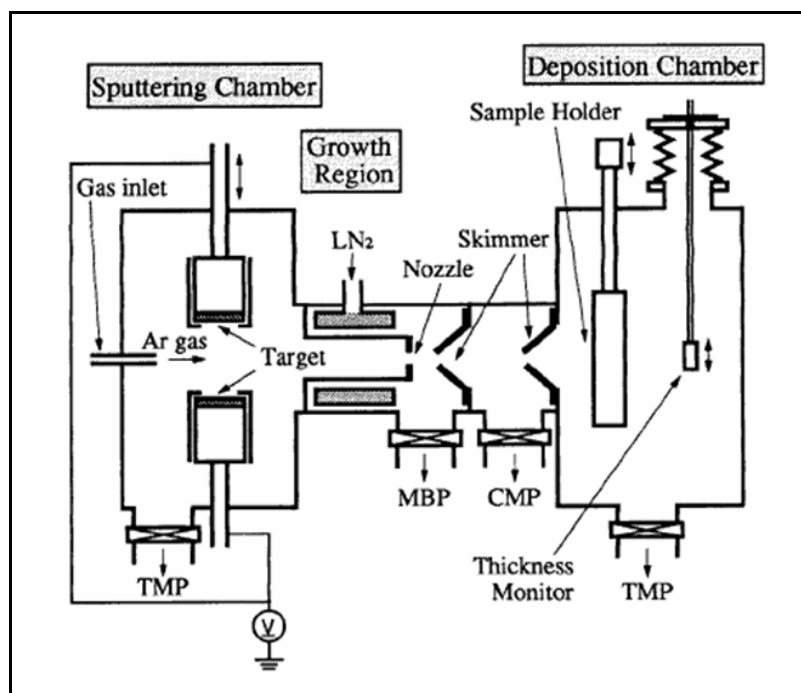


Figure II-2 : Diagramme schématique du système de dépôt de clusters par condensation d'un gaz plasma. TMP : pompe turbo-moléculaire. MBP : pompe de surpression mécanique. CMP : pompe combinée moléculaire.⁸

II.2.4. Source d'agrégats par vaporisation laser

La source décrite ci-dessous a été développée, mise au point et utilisée par F.Dumas-Bouchiat au laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges dans le cadre de sa Thèse de Doctorat. Je renvoie donc le lecteur à son manuscrit⁹ pour une description détaillée de la source d'agrégats par ablation par laser, la bibliographie sur cette méthode ainsi que pour les résultats expérimentaux. Dans la suite, je me contenterai uniquement des éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes et des résultats expérimentaux que j'ai utilisés à des fins de comparaisons, notamment avec les simulations numériques.

Avant le tir laser l'ensemble du système est placé sous très basse pression (10^{-5} à 10^{-6} Pa).

Le laser irradie la cible qui décrit un mouvement hypocycloïdal de manière à renouveler la surface irradiée à chaque tir et d'en réaliser une abrasion uniforme. Chaque impulsion laser délivre une énergie suffisante pour vaporiser une certaine quantité de matière de la cible et pour créer un plasma à température élevée dans la chambre de nucléation.

Le panache de matière éjectée est ensuite refroidi brutalement. Pour ceci, une vanne impulsienne, dont le déclenchement est synchronisé avec l'impulsion laser, envoie une bouffée de gaz inerte (ici hélium haute pression). Notons que la détente en sortie de vanne refroidit fortement le gaz. Ce gaz entre en contact et diffuse dans le panache plasma de vapeur, éjecté de la cible, qui se détend au même moment dans la chambre de nucléation, conduisant à un refroidissement très brutal de la vapeur (10^8 - 10^{10} K/s). Cette vapeur se thermalise en une vapeur sursaturée, ce qui induit des phénomènes de condensation avec formation de nuclei puis croissance d'agrégats jusqu'à ce que le mélange (hélium + agrégats + éventuellement atomes de vapeur résiduels) subisse une détente supersonique à travers une tuyère convergente divergente, donnant ainsi naissance à un jet directif. Cette détente étant adiabatique, la température "d'agitation" des particules atomes et agrégats dans le jet devient très basse (\approx quelques K). Une fois le col de la tuyère passé, la probabilité de collision entre un agrégat et un atome ou entre deux agrégats devient extrêmement faible. On peut donc considérer que la taille des agrégats se fige au passage dans la tuyère. Les agrégats sont déposés ensuite sur un substrat placé dans la trajectoire du jet.

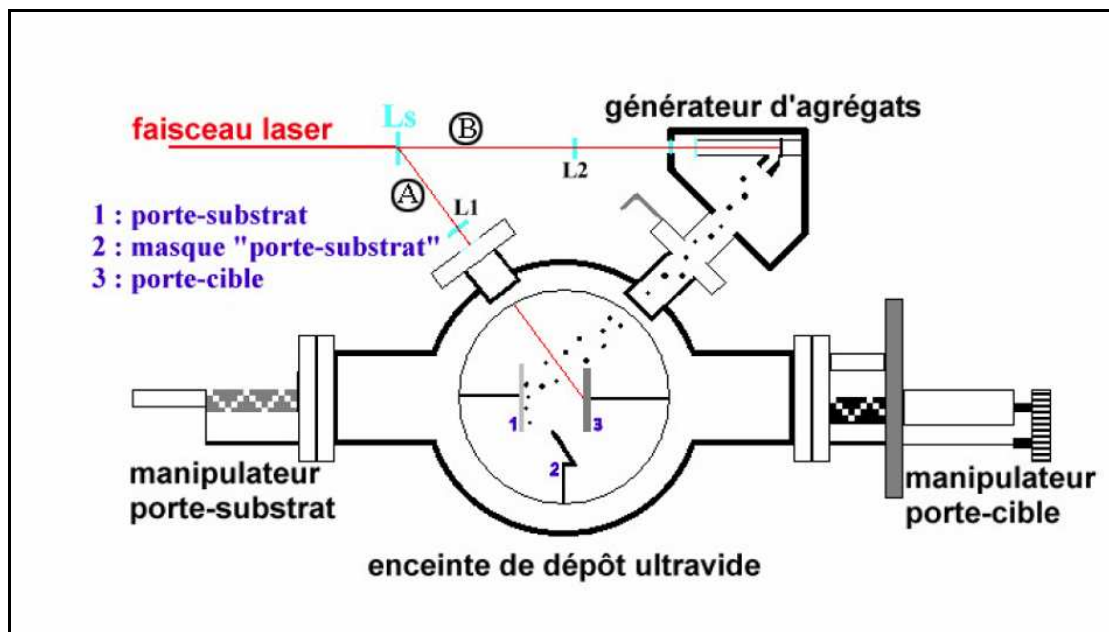


Figure II-3 : Procédé de synthèse de nanomatériaux à base de clusters par vaporisation laser mis au point et utilisé par F. Dumas-Bouchiat.

Ce générateur d'agrégat est couplé à une enceinte de dépôt par ablation laser conventionnelle (Figure II-3) ce qui permet la réalisation d'empilements d'agrégats mais aussi celle de composites nanostructurés constitués d'agrégats noyés dans une matrice hôte⁹.

De nombreux paramètres expérimentaux ajustables interviennent dans la production du jet d'agrégats, aussi bien en terme de rendement que de caractéristiques des agrégats produits.

- la pression du gaz injecté par la vanne impulsienne
- la durée de l'impulsion du gaz injecté

Ces deux paramètres permettent de faire varier la probabilité de collisions entre les atomes du gaz et les atomes et agrégats de la vapeur.

- la focalisation du laser
- la puissance du laser
- la longueur d'onde du laser

On peut ainsi réaliser un plasma plus ou moins chaud et plus ou moins dense à partir d'une surface irradiée de dimensions variables.

- le délai entre l'injection du gaz et le déclenchement du laser

La vitesse de refroidissement de la vapeur sera plus ou moins élevée et l'étape de thermalisation plus ou moins longue.

- la géométrie de la cavité de thermalisation

Le volume de la chambre de nucléation peut varier, ce qui rend le temps de confinement des agrégats et du gaz flexible.

- la géométrie de la tuyère de sortie

On peut faire varier la taille du col de la tuyère et sa forme.

- la température des parois de la source
- la température de la tuyère.

L'ensemble de ces paramètres ajustables rend la source à vaporisation laser très souple d'utilisation pour tous types de matériaux, permettant notamment de faire varier la distribution en taille des agrégats dans un domaine allant typiquement de quelques unités à quelques milliers d'atomes. En contrepartie le réglage initial et la maîtrise de l'ensemble de ces paramètres sont relativement délicats.

II.2.5. Ablation laser sous liquide

Dans cette étude, il a été choisi de synthétiser les agrégats par la technique d'ablation laser sous liquide (LAL) dont une description est donnée ci dessous.

Une cible en rotation dans un liquide est pulvérisée par un faisceau laser impulsionnel focalisé par un système optique.

Le liquide étant généralement quasiment transparent au laser, seule la surface de la cible est chauffée par le faisceau focalisé.

La densité d'énergie du faisceau est telle que le matériau de la cible est spontanément transformé en panache plasma.

Le refroidissement de ce panache amorce la nucléation des espèces du plasma qui est confiné par la trempe très efficace lors du contact avec le liquide.

Les agrégats obtenus se présentent donc directement sous forme de colloïdes dispersés ou agglomérés dans le liquide.

Les choix des cibles et du liquide sont très variés, les seules limitations imposant que le liquide soit suffisamment transparent et la cible absorbante à la longueur d'onde du laser.

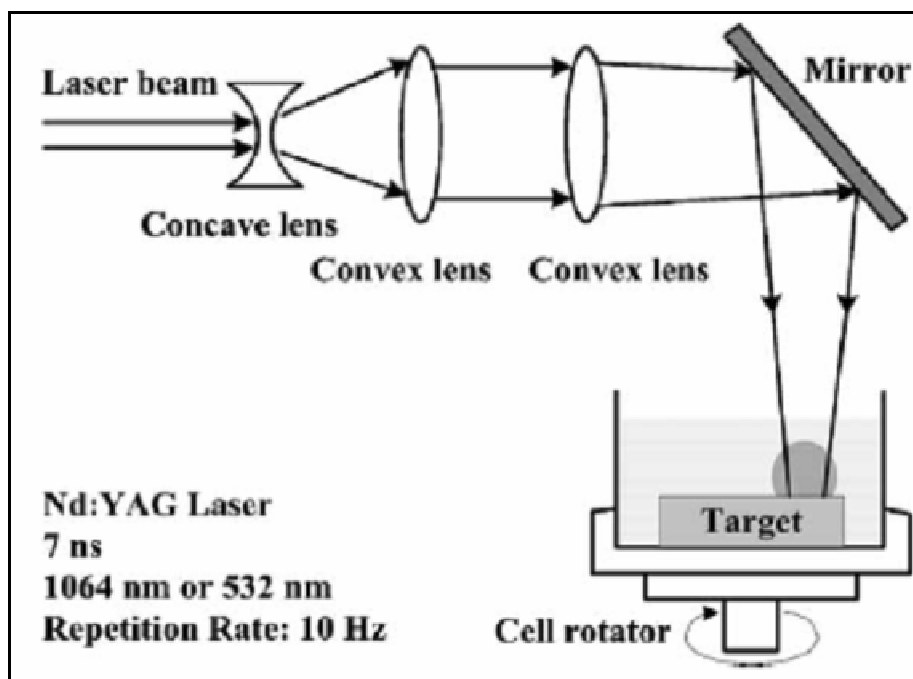


Figure II-4 : Schéma de principe d'un montage typique d'ablation laser sous liquide¹¹.

Les paramètres cruciaux pour contrôler la taille des agrégats sont le type de liquide, la longueur d'onde, la fluence, la fréquence et la durée de l'impulsion du laser.

Le Tableau II-1 présente une liste non exhaustive des paramètres d'expériences typiques utilisées dans la littérature pour synthétiser des nanoparticules par ablation laser sous liquide.

On voit que les longueurs d'ondes principalement utilisées sont celles du fondamental et des deux premières harmoniques du laser Nd : YAG, ainsi que la longueur d'onde de 510 nm du laser à vapeur de cuivre.

Cible	Liquide	Longueur d'onde	Fluence	Fréquence	Durée impulsion
Cobalt ¹¹	Eau, éthanol	532, 1064 nm ⁽¹⁾	0,9, 30 J/cm ²	10 Hz	7 ns
Or, argent ¹⁵	Eau	510,6 nm ⁽²⁾	10-30 J/cm ²	15 kHz	20 ns
Saphir ¹⁶	Sol. de CrO ₃ ou KMnO ₄ , clusters de carbone dans toluène	510 nm ⁽²⁾	10 J/cm ²	8 kHz	10 ns
CdS, ZnSe ¹⁷	Isobutanol, eau, DETG ⁽³⁾ , DMSO ⁽⁴⁾	510 nm ⁽²⁾	0,4, 0,6 J/cm ²	10 kHz	20 ns
Carbone ¹⁸	Eau désionisée	532 nm ⁽¹⁾	0,8 J/cm ²	10 Hz	7 ns
Argent ¹⁹	Eau désionisée	355, 532, 1064 nm ⁽¹⁾	36 J/cm ²	?	?
Argent, cuivre ²⁰	Eau haute pression.	355, 532, 1064 nm ⁽¹⁾	0,9 J/cm ²	10 Hz	5-9 ns
Co, CoO et Co ₃ O ₄ ¹²	Eau, hexane	355 nm ⁽¹⁾	30mJ/pulse	10 Hz	?
FePc ⁽⁵⁾ ₂₁	Eau distillée avec SDS ⁽⁶⁾ et Igepal ⁽⁷⁾	355 nm ⁽¹⁾	80 mJ/cm ²	20 Hz	4 ns
Ti, Si, Ag, Au ²²	Eau, éthanol, Dichloroéthane	510,6, 578,2 nm ⁽²⁾	1-2 J/cm ²	15 kHz	20 ns
Verre ²³ (substrat)	Sol. Cr ₂ O ₃	510,6 nm ⁽²⁾	2-5 J/cm ²	8 kHz	10 ns
Saphir ²⁴	Sol. de CrO ₃ , FeCl ₃ , KMnO ₄ , Cu pour dépôt autocatalytique.	510 nm ⁽²⁾	10 J/cm ²	8 kHz	10 ns
SiC ²⁵	DMSO, N ₂ H ₄ (hydrazine)	510 nm ⁽²⁾	16 J/cm ²	8 kHz	10 ns
Mg ²⁶	Eau désionisée et sol. de SDS.	355 nm ⁽²⁾	100 mJ/pulse	10 Hz	7-8 ns
Or ²⁷	n-alcanes	532 nm ⁽¹⁾	1-200 J/cm ²	10 Hz	5 ns
Argent ²⁸	Ethylène glycol, eau, éthanol.	397,5 ⁽⁸⁾ , 795 nm ⁽⁸⁾ , 532 ⁽¹⁾	30 mJ/pulse	10 Hz	9 ns

Tableau II-1: Paramètres expérimentaux typiques relatifs à la synthèse d'agrégats par ablation laser sous liquide relevés dans la littérature.

(1) laser Nd:YAG. (2) laser à vapeur de cuivre. (3) diéthylenglycol. (4) dimethylsulphoxide. (5) fer phtalocyanine. (6) sodium dodecyl sulfate. (7) octylphenoxy polyethoxy éthanol.

(8) laser Ti:saphir.

II.3. Propriétés des nanoparticules métalliques

Un des intérêts majeurs des nanoparticules en général est que leurs propriétés peuvent être très différentes de celles du matériau massif et peuvent de plus varier selon la taille de la particule.

Dans ce paragraphe nous allons décrire les principales propriétés magnétiques et optiques des agrégats métalliques, quant aux propriétés structurales, elles seront discutées dans la Partie III, notamment la structure cristallographique et le paramètre de maille.

II.3.1. Propriétés magnétiques

Les principales sources de magnétisme dans les atomes, les agrégats et les solides viennent des courants associés au déplacement des électrons (magnétisme orbital) et au moment angulaire des électrons (magnétisme de spin).

Ces propriétés sont des phénomènes de mécanique quantique et ne peuvent pas simplement être regardés en tant que superposition des contributions d'électrons individuels et indépendants. Ils résultent du comportement de l'ensemble des électrons dans leur état de basse énergie (électrons de valence)²⁹.

Par conséquent, les propriétés magnétiques de la matière sont très sensibles aux variations des corrélations électroniques et à la température.

Dans les atomes isolés, la grande majorité des éléments détient un moment magnétique non évanescence régi par les règles de Hund, tandis que dans le matériau massif solide seuls quelques-uns (parmi les métaux de transition du groupe du fer, les lanthanides et les actinides) conservent une magnétisation non évanescence.

Cela provient de la délocalisation des électrons de valence, qui favorisent une occupation égale des états ayant des projections d'orbitales et de spin opposées.

Les agrégats de taille finie constituent un nouvel état de la matière avec ses propres caractéristiques.

De ce point de vue, les propriétés de atomes et des solides peuvent être prises comme des cas limites d'une plus riche et plus complexe dépendance de la taille du système.

L'un des principaux objectifs de la théorie des clusters est de comprendre comment les propriétés des électrons de valence des atomes changent quand ils font partie d'une nanoparticule et commencent à se délocaliser.

Le magnétisme des clusters de métaux de transition (MT) constitue un challenge fondamental puisque les comportements atomiques et du matériau massif sont intrinsèquement différents. Le magnétisme atomique est causé par des électrons occupants des orbitales localisées tandis que dans les solides MT, les électrons responsables du magnétisme sont des électrons de conduction des couches *d* itinérants.

Ainsi les propriétés magnétiques des nanoparticules sont très sensibles à la taille, à la composition et à l'environnement local ouvrant la voie à une large gamme de phénomènes variés.

Il est reconnu depuis plus d'une décennie que les clusters libres ont de nouvelles propriétés magnétiques^{30, 31}.

Ainsi par exemple, on remarque une augmentation significative du moment magnétique par atome par rapport au solide dans les clusters de métaux de transitions $3d$ ^{32, 33}, l'apparition de magnétisme dans les métaux paramagnétiques³⁴ et de ferrimagnétisme dans les matériaux antiferromagnétiques³⁵.

Cette riche variété de comportement provient en général de la réduction de la coordination moyenne par atome, des effets de taille quantique et de la modification du comportement collectif des électrons tel que l'écrantage et le débordement de charges de la surface (spill-out).

La Figure II-5 montre la diminution du moment magnétique moyen par atome avec la taille pour des clusters de cobalt de 4 à 60 atomes³⁶.

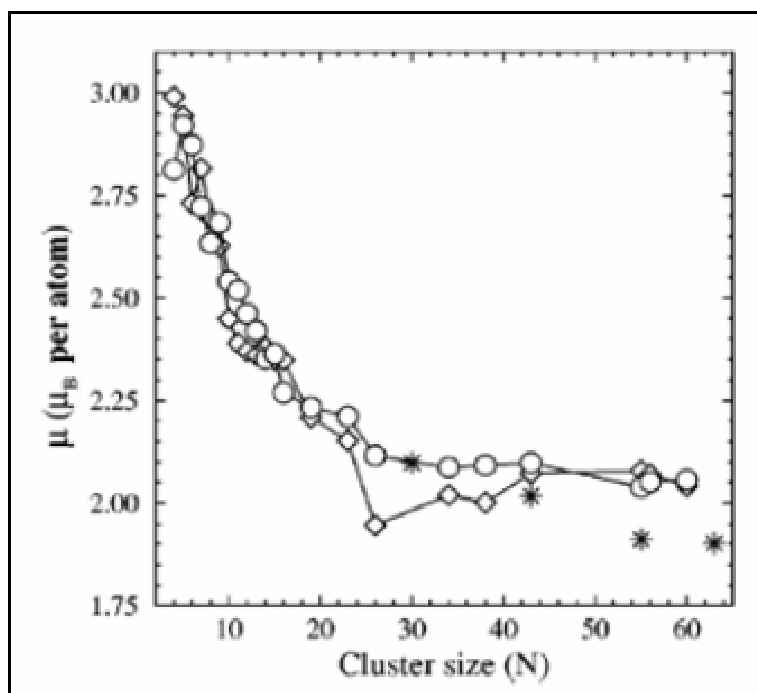


Figure II-5 Moment magnétique en fonction de la taille du cluster de cobalt, losange : 1^{er} isomère (calcul), rond : 2^{ème} isomère (calcul), étoile : expérience³⁷

II.3.2. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des agrégats métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches par le biais de l'étude de la structure électronique³⁸.

La réponse optique des clusters de métaux nobles (Au, Ag, Cu) se manifeste essentiellement par une bande de résonance plasmon de surface. Certaines de ces propriétés sont utilisées depuis très longtemps, par exemple pour la coloration des verres (vitraux au Moyen Age) bien que l'explication du phénomène n'ait été donnée que plus récemment. En réalité, la couleur des verres contenant des nanoparticules est attribuée au phénomène de résonance plasmon de surface. Dans les petites particules métalliques, ce terme désigne classiquement l'oscillation collective des électrons de conduction de la particule en réponse à une onde électromagnétique. Dans le cas des métaux nobles, elle se situe dans le visible ou le proche ultraviolet ce qui explique la coloration des verres dans lesquels elles sont dispersées.

La fréquence de la résonance plasmon dépend de plusieurs facteurs:

- la nature du matériau,
- la taille,
- la forme,

- l'environnement,
- l'état de surface.

Pour des agrégats alcalins, il a été observé un déplacement de la fréquence plasmon de surface vers les basses énergies quand la taille des agrégats diminue³⁹, contrairement aux nanoparticules de métaux nobles pour lesquelles l'énergie de résonance plasmon de surface augmente quand leur taille diminue⁴⁰. La différence entre ces évolutions est attribuée à l'influence cruciale des électrons de coeur des métaux nobles sur l'oscillation collective des électrons, en compétition avec le phénomène de spill-out.

Par exemple, la Figure II-6 représente le changement de fréquence plasmon pour des solutions colloïdales de nanoparticules core-shell de CdSe/ZnS pour différentes tailles de cœur de CdSe⁴¹.

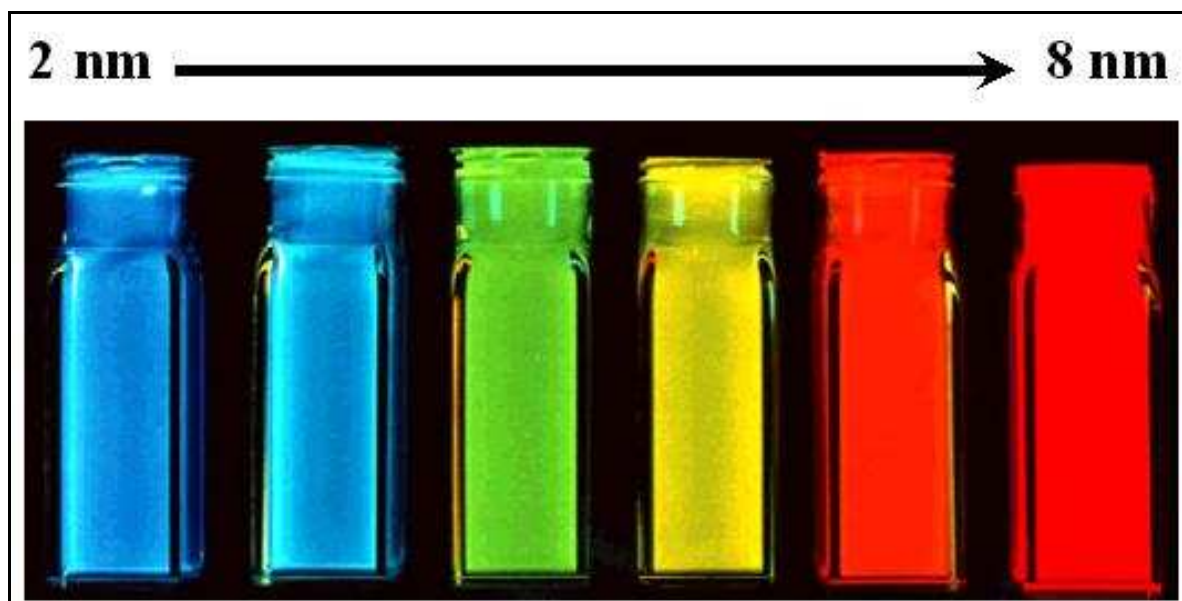


Figure II-6 Suspensions de nanocristaux core/shell fluorescent de CdSe/ZnS selon la taille du cœur.

La dépendance géométrique de la résonance de plasmon est régie par le facteur de dépolarisation L . Pour une sphère $L = 1/3$ une seule résonance plasmon est présente. En revanche, pour un ellipsoïde aplati, L prend deux valeurs qui tendent respectivement vers 0 et 1. Dans ce cas on est en présence de deux résonances plasmon. Ces deux résonances, pour un même métal, sont déplacées l'une vers le rouge et l'autre vers le bleu par rapport à la résonance de la sphère isolée.

La polarisabilité α_i d'une particule ellipsoïdale de fonction diélectrique ϵ_l , baignant dans un milieu (solvant, matrice) de fonction diélectrique ϵ_m peut être décrite par l'équation suivante⁴²

$$\alpha_i = \frac{\epsilon_l - \epsilon_m}{3[\epsilon_m + (\epsilon_l - \epsilon_m)L_i]}$$

Équation II-1

où α_i est la polarisabilité pour les trois axes de l'ellipsoïde (x,y,z) et L_i le facteur de dépolarisation pour chaque axe. Pour des clusters sphériques isolés ($L_i=1/3$) la condition de résonance est:

$$\epsilon_l(\omega_R) + 2\epsilon_m = 0$$

Équation II-2

où ω_R représente la fréquence de résonance plasmon quand la partie imaginaire de la fonction diélectrique est faible. La condition de résonance est donc vérifiée si $\epsilon_l = -2 \epsilon_m$.

Ainsi quand la constante diélectrique du milieu environnant augmente, la condition de résonance est déplacée vers de faibles énergies.

La Figure II-7 représente la fonction diélectrique de l'argent, calculée pour des nanocristaux sphériques de 5 nm avec le modèle de Drude. La droite en pointillés représente la condition de résonance plasmon de surface (RPS) dans le vide⁴³.

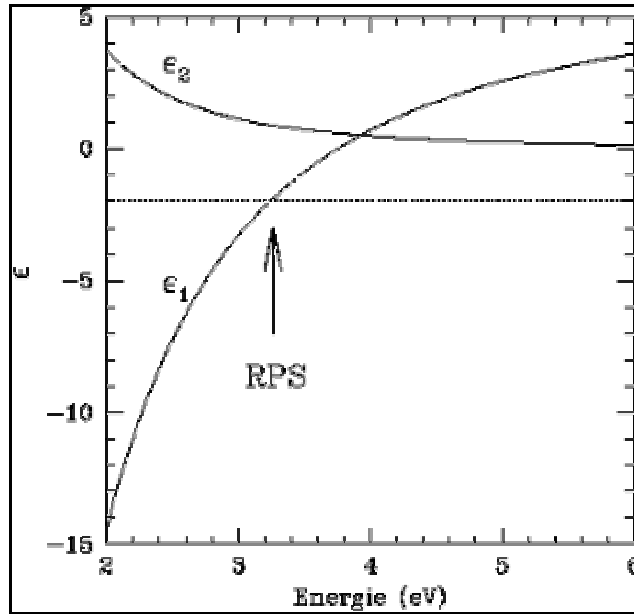


Figure II-7 Fonction diélectrique d'agrégats d'argent calculée selon le modèle de Drude⁴³. ϵ_1 : partie réelle, ϵ_2 : partie imaginaire, flèche : condition de résonance de plasmon dans le vide.

Plusieurs théories ont été développées qui permettent de décrire assez bien les propriétés optiques des clusters métalliques notamment les théories de Mie et de Maxwell Garnett.

La théorie de Mie⁴⁴ permet de calculer l'absorption d'une sphère isolée. De façon plus générale elle permet de calculer la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère. Le calcul est basé sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques avec les conditions aux limites suivantes: les composantes tangentielles et radiales du champ électrique et magnétique doivent être continues à l'interface de la sphère métallique.

La théorie de Maxwell Garnett⁴⁵, permet de calculer la constante diélectrique moyenne d'un milieu diélectrique dans lequel sont dispersées plusieurs particules métalliques. Il s'agit d'une théorie de champ moyen qui permet d'avoir une très bonne approximation de la constante diélectrique lorsque la fraction volumique occupée par les agrégats n'est pas trop élevée.

II.4. Dispositif expérimental

Deux lasers pulsés YAG dopés au néodyme (Nd :YAG) ont été utilisés pendant cette thèse, le premier est un modèle YG481 fabriqué par Quantel. Du fait d'un manque de stabilité

en puissance et d'une forme non régulière du faisceau, il a été remplacé en cours de thèse par un modèle INDI 40-10 fabriqué par Quanta-Ray très stable en puissance et avec un faisceau quasi gaussien TEM 00, circulaire d'un diamètre de 8,5 mm en sortie du laser. Ces deux lasers ont été utilisés en fréquence doublée à une longueur d'onde de 532 nm (vert), pour un taux de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de 7 ns.

Le système optique est composé de deux miroirs dichroïques réfléchissants à 532 nm mais transparents pour le fondamental ainsi que d'une lentille convergente de focale $f=20$ cm en silice fondue (tétrasil A).

Le système optique entier peut être animé d'un mouvement de translation par un entraînement à came, afin d'explorer une surface plus importante de la cible et d'éviter un creusement trop important.

Le dispositif de synthèse d'agrégats par ablation laser sous liquide conçu et réalisé au laboratoire est schématisé sur la Figure II-8. Il est constitué d'une enceinte en inox équipée d'un porte-cible adaptable entraîné en rotation par un accouplement magnétique ainsi que de deux fenêtres de visée pour la spectroscopie, d'une fenêtre d'observation et d'un hublot transparent à la longueur d'onde du laser (tétrasil A). De plus, afin d'éviter la projection de liquide sur la fenêtre d'entrée du laser, la pollution par l'atmosphère ambiante et d'éventuelles inflammations du liquide, la chambre est mise sous une légère surpression d'argon par rapport à la pression atmosphérique.

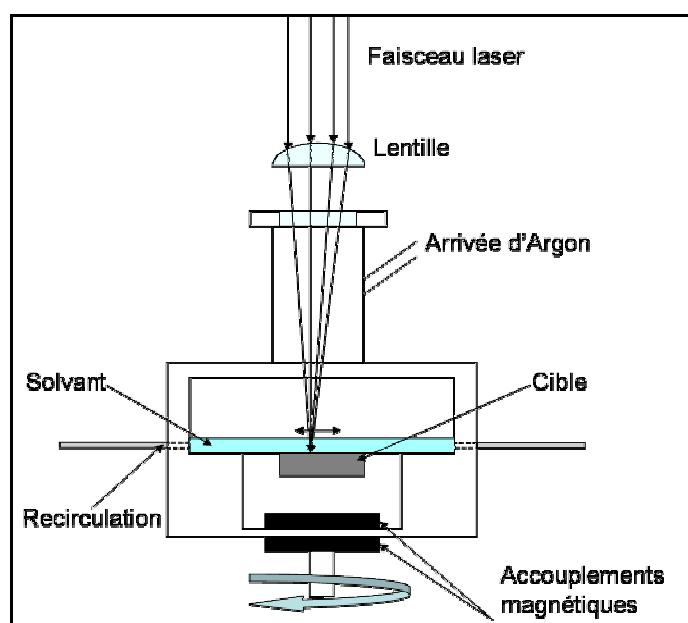


Figure II-8 Schéma du dispositif de synthèse d'agrégats par ablation laser sous liquide.

Enfin, dans le but d'éviter une trop forte concentration de colloïdes au niveau du faisceau laser, la chambre est reliée à un système de circulation de liquide équipé d'une pompe péristaltique.

II.5. Mesure de la fluence

Un paramètre important en ablation est la fluence F qui est l'énergie lumineuse par unité de surface irradiée, elle se mesure en J/cm^2 et est inversement proportionnelle à l'aire S de la section du faisceau au point d'impact. Soit E l'énergie lumineuse du faisceau, la fluence sera :

$$F = E/S$$

Équation II-3

La valeur de la fluence peut aller de quelques mJ/cm^2 pour une lampe classique à plusieurs TJ/cm^2 pour le laser mégajoule. En ablation laser, les valeurs de la fluence au niveau de la cible s'étendent de la centaine de mJ/cm^2 à plusieurs dizaines de J/cm^2 .

La fluence peut être contrôlée soit en augmentant la puissance du laser soit en concentrant le faisceau avec une lentille de focalisation.

Dans notre cas, il importe cependant d'examiner le problème en détail du fait de la présence du liquide dont l'indice de réfraction est différent de 1.

II.5.1. Evaluation de la surface d'irradiation S

Le faisceau sortant du laser est quasiment circulaire de diamètre 8,5 mm et la distribution en énergie est gaussienne (mode TEM 00).

Pour éviter l'endommagement des miroirs par d'éventuelles focalisations par la lentille de la portion de faisceau réfléchi par la fenêtre d'entrée ($\approx 10\%$), par la surface du liquide et/ou la cible dans l'enceinte, le faisceau en sortie des deux miroirs est légèrement incliné

selon un angle α dans un axe perpendiculaire aux deux miroirs conduisant à un spot elliptique sur la cible et non circulaire.

Soit ϕ_0 le diamètre du spot en sortie du laser, le spot sur la lentille sera une ellipse de petit axe $a_0 = \phi_0$ et de grand axe $b_0 = \phi_0 / \cos(\alpha)$.

Après la lentille de focale f , les paramètres du spot selon la distance d à la lentille seront :

$$a(d) = \left(\frac{f - d}{f} \right) \phi_0$$

$$b(d) = \left(\frac{f - d}{f \cos(\alpha)} \right) \phi_0$$

Equation II-4

La Figure II-9 et la Figure II-10 montrent une construction géométrique de respectivement $a(d)$ et $b(d)$.

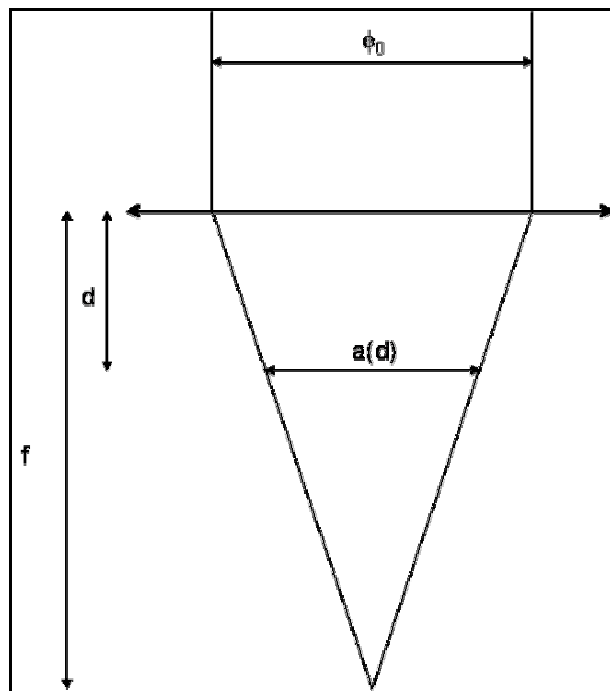


Figure II-9 : Petit axe de l'ellipse $a(d)$ non perturbé par l'inclinaison du faisceau.

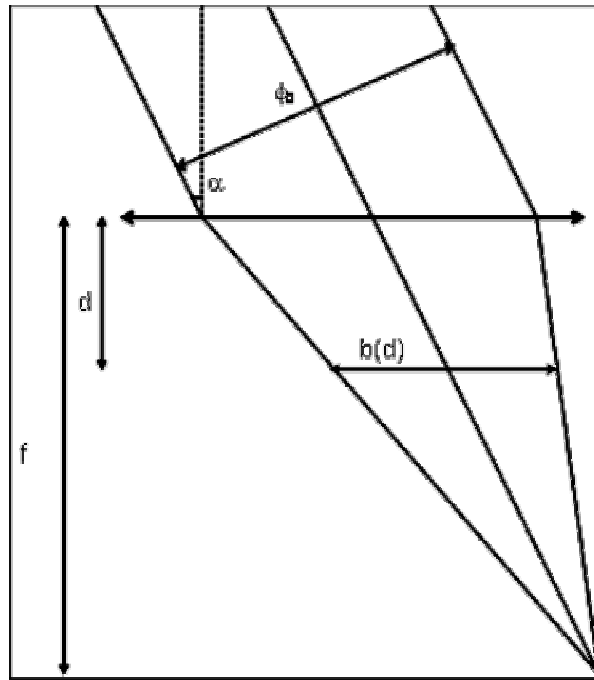


Figure II-10 : Grand axe de l'ellipse $b(d)$ dépendant de l'inclinaison α du faisceau.

Une contrepartie du fait d'incliner le faisceau est que l'aire du spot va augmenter, en effet, la valeur de $b(d)$ sera d'autant plus grande que le faisceau sera incliné ; ainsi la fluence diminuera.

La Figure II-11 mesure l'écart entre $a(d)$ et $b(d)$ selon la distance à la lentille et pour les paramètres suivants :

A.N. : $f=20\text{cm}$, $\alpha=20^\circ$, $\phi_0=8,5\text{mm}$.

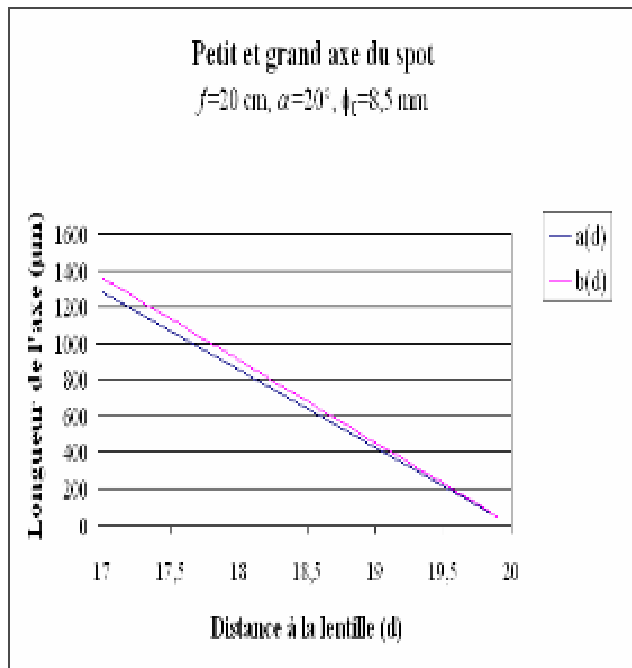


Figure II-11 : Ecart entre $a(d)$ et $b(d)$ selon la distance d à la lentille.

Ensuite le faisceau est réfracté par une hauteur de liquide h d'un milieu d'indice de réfraction n . La taille du faisceau augmentera donc car l'indice de réfraction d'un liquide est supérieur à celui de l'air ($=1$) et diminuera d'autant plus la fluence sur la cible que l'indice du liquide sera élevé.

La Figure II-12 schématise la modification du petit et du grand axe du faisceau lors de la traversée d'une hauteur h de liquide pour une incidence normale.

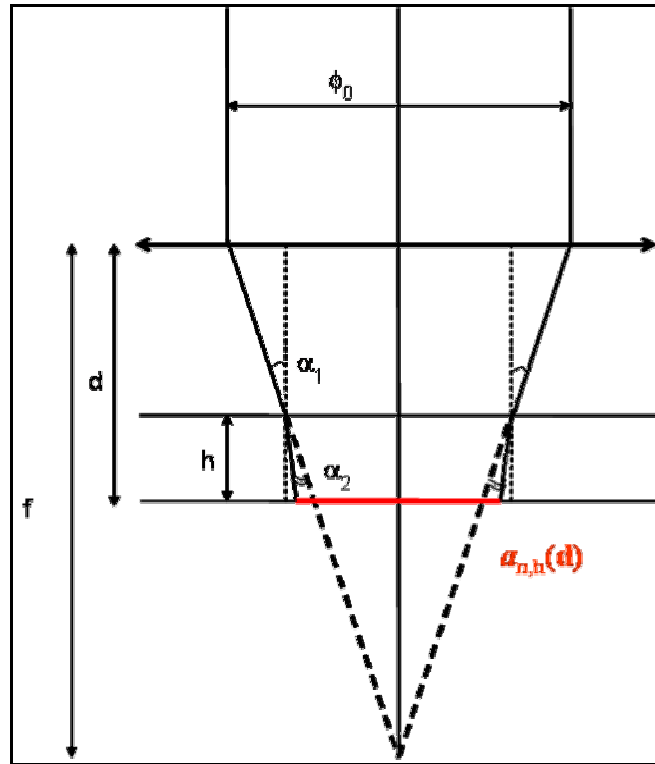


Figure II-12 : Petit axe du spot après une hauteur h de liquide.

Soit α_1 l'angle du faisceau incident à la frontière air-liquide et α_2 l'angle du faisceau sortant on a :

$$\begin{aligned} \sin(\alpha_1) &= n \sin(\alpha_2) \\ \alpha_2 &= \arcsin\left(\frac{\sin(\alpha_1)}{n}\right) \end{aligned}$$

Équation II-5

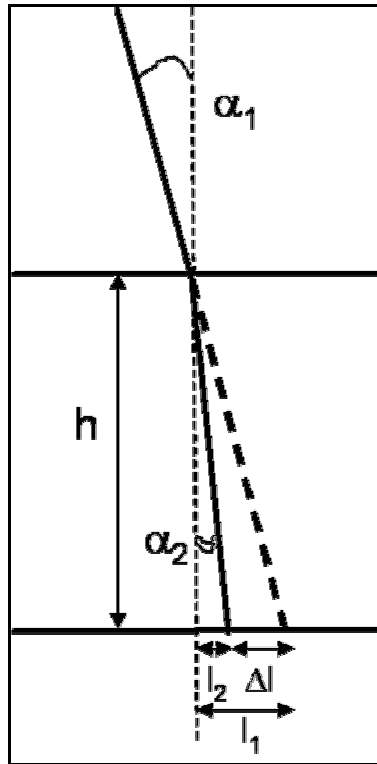


Figure II-13 : Déviation du faisceau après traversée d'une hauteur h de liquide.

Or d'après le schéma de la Figure II-13 et l'Équation II-5, soit Δl la déviation du faisceau :

$$\tan(\alpha_1) = \frac{l_1}{h}, \quad \tan(\alpha_2) = \frac{l_2}{h}$$

$$\Delta l = l_1 - l_2 = h(\tan(\alpha_1) - \tan(\alpha_2))$$

$$\Delta l = h \left(\tan(\alpha_1) - \tan\left(\arcsin\left(\frac{\sin(\alpha_1)}{n}\right)\right) \right) = h \left(\tan(\alpha_1) - \frac{\sin(\alpha_1)}{n} \left(1 - \left(\frac{\sin(\alpha_1)}{n}\right)^2 \right)^{-1/2} \right)$$

car $\tan(\arcsin(x)) = \frac{x}{\sqrt{1-x^2}}$

Équation II-6

Pour une incidence normale avant la lentille, l'angle incident après la lentille est égal à l'angle de focalisation soit :

$$\alpha_1 = \arctan\left(\frac{\phi_0}{2f}\right)$$

Équation II-7

Donc comme :

$$\sin(\arctan(x)) = \frac{x}{\sqrt{1+x^2}}$$

Équation II-8

On obtient donc :

$$\sin(\alpha_1) = \frac{\phi_0}{2f} \left(1 + \left(\frac{\phi_0}{2f}\right)^2\right)^{-1/2}$$

Équation II-9

Ainsi la troisième ligne de l'Équation II-6 devient :

$$\Delta l = h \left[\frac{\phi_0}{2f} - \frac{\frac{\phi_0}{2f} \left(1 + \left(\frac{\phi_0}{2f}\right)^2\right)^{-1/2}}{n} \left(1 - \frac{\left(\frac{\phi_0}{2f}\right)^2}{n^2 \left(1 + \left(\frac{\phi_0}{2f}\right)^2\right)}\right)^{-1/2} \right]$$

$$\Delta l = h \frac{\phi_0}{2f} \left(1 - \frac{1}{n} \left(1 + \left(\frac{\phi_0}{2f}\right)^2\right) \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right)^{-1/2}$$

Équation II-10

La Figure II-14 schématise la modification du grand axe du faisceau lors de la traversée d'une hauteur h de liquide pour un angle d'incidence α .

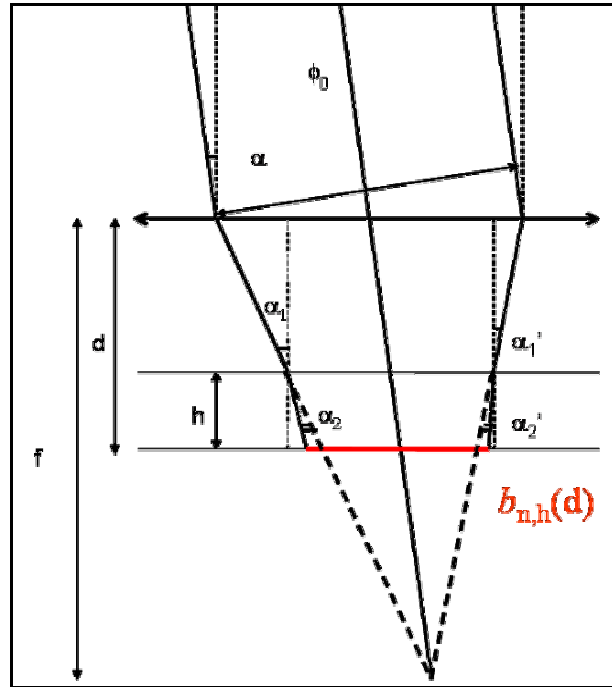


Figure II-14 Grand axe du spot après une hauteur h de liquide.

Pour une incidence α on a donc, après quelques considérations géométriques:

$$\alpha_1 = \arctan\left(\frac{\phi_0}{2f \cos(\alpha)} + \tan(\alpha)\right)$$

$$\alpha_1' = \arctan\left(\frac{\phi_0}{2f \cos(\alpha)} - \tan(\alpha)\right)$$

Équation II-11

Finalement, on a la formule suivante pour les paramètres de la zone d'irradiation sur la cible en fonction des caractéristiques expérimentales :

$$\begin{aligned}
 a_{n,h}(d) &= \frac{\phi_0}{f} \left(f - d + h \left(1 - \frac{1}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{\phi_0}{2f} \right)^2 \right)^{-1/2} \right) \right) \\
 b_{n,h}(d) &= \frac{\phi_0}{f \cos(\alpha)} \left(\begin{aligned} & f - d + h \left(\frac{1}{2} - \frac{f \sin(\alpha)}{\phi_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{\phi_0}{2f \cos(\alpha)} - \tan \alpha \right)^2 \right)^{-1/2} \right) + \\ & h \left(\frac{1}{2} + \frac{f \sin(\alpha)}{\phi_0} \right) \left(1 - \frac{1}{n} \left(1 + \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \left(\frac{\phi_0}{2f \cos(\alpha)} + \tan \alpha \right)^2 \right)^{-1/2} \right) \end{aligned} \right)
 \end{aligned}$$

Équation II-12

A.N : $n=1,33$ (eau), $h=5\text{mm}$.

La superficie des spots d'irradiation laser sera donc égale à :

$$S_{n,h}(d) = \pi a_{n,h}(d) b_{n,h}(d)$$

Équation II-13

Les miroirs dichroïques ainsi que la lentille transmettent une partie de l'énergie du faisceau selon un coefficient T , de plus une partie de l'énergie peut être respectivement absorbée et réfléchiée par le solvant selon respectivement les coefficient $A(h)$ et $B_{\text{solvant}}(\alpha)$.

Ainsi si la puissance du laser est P et g son taux de répétition, la fluence du laser par impulsion sera :

$$F_{n,h}(d) = \frac{P(1-T)^3(1-B_{\text{solvant}}(\alpha))(1-A(h))}{S_{n,h}(d)g}$$

Équation II-14

A.N : $P=0,5W$, $g=10Hz$, $T\approx 10\%$, $A(h)\approx 0$ dans l'eau et si α petit $B_{\text{solvant}}\approx 1\%$.

Enfin la densité d'énergie e absorbée par la cible sera, si on note $R_{\text{cible}}(\lambda)$ la réflectance de la cible selon la longueur d'onde:

$$e = F_{n,h}(d) \cdot (1 - R_{\text{cible}}(\lambda))$$

Équation II-15

A.N. : pour le cobalt et une longueur d'onde de 532 nm $R_{\text{cible}}\approx 60\%$ ⁴⁶.

Ces calculs théoriques de la fluence permettent de tracer des abaques de la fluence laser pour différents paramètres expérimentaux comme, la focale de la lentille à la longueur d'onde du laser, l'angle d'incidence du faisceau, la hauteur de liquide, le type de solvant ou la puissance du laser.

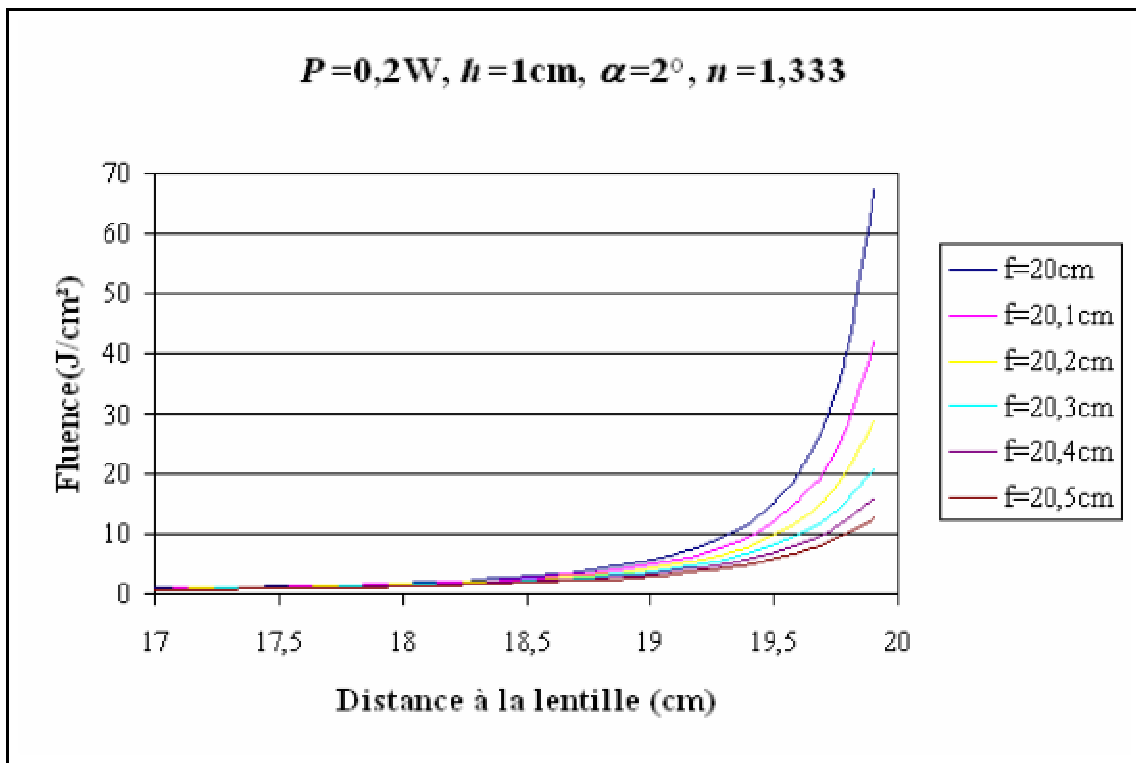


Figure II-15 : Fluence selon la distance à la lentille pour diverses valeurs de la focale.

La Figure II-15 représente la variation de la fluence selon la distance à la lentille pour différentes focales dans l'eau, pour une puissance du laser de 0,2 W, une hauteur de liquide de 1 cm et un angle d'incidence de 2°.

La différence de fluence est évidemment d'autant plus flagrante que l'on se rapproche de la distance focale. Par exemple à 19,5 cm de la lentille, la fluence est de 15 J/cm² pour une lentille de focale égale à 20 cm et de seulement 6 J/cm² pour une lentille de focale de 20,5 cm soit presque un rapport trois.

Il est donc primordial de déterminer précisément la distance focale de la lentille à utiliser en confrontant les abaques de la fluence théorique (pour une valeur approchée de l'inclinaison) avec des mesures de fluence expérimentales et faire cette démarche à chaque fois que l'on change de lentille.

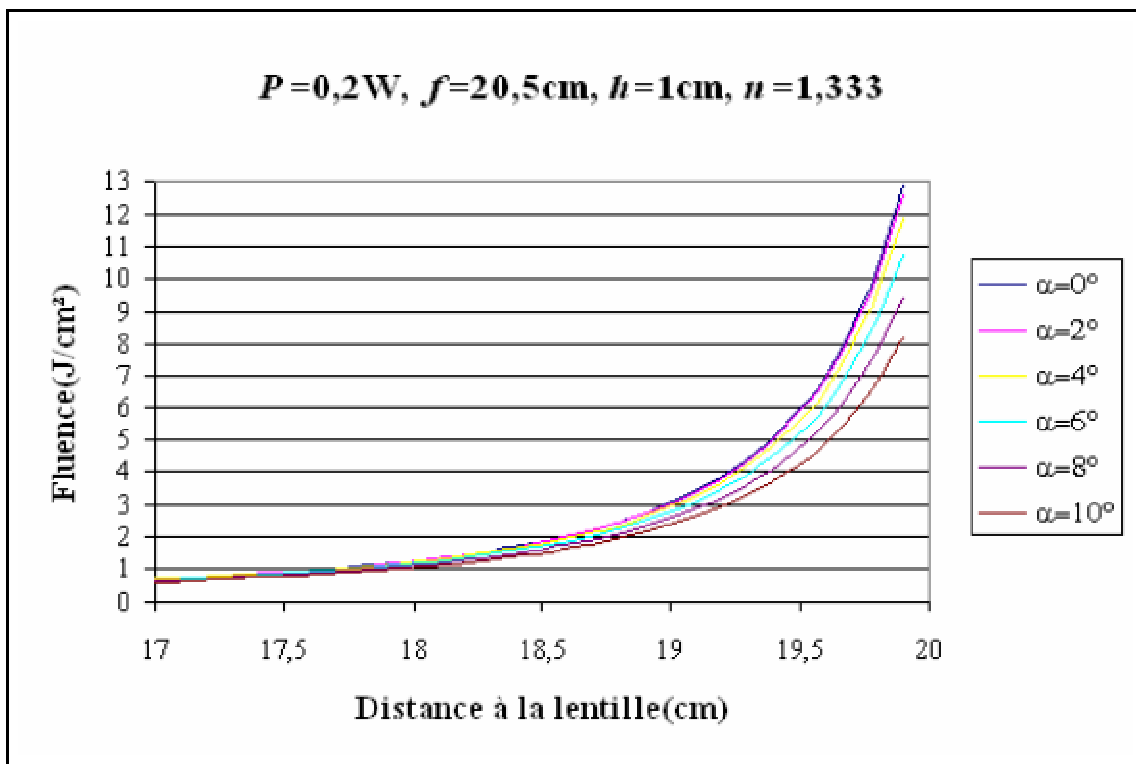


Figure II-16 : Fluence selon la distance à la lentille pour différentes valeurs de l'angle d'incidence.

La Figure II-16 représente la variation de fluence pour différents angles d'incidence du faisceau laser dans l'eau, pour une lentille de focale égale à 20,5 cm, une puissance de 0,2 W et une hauteur de liquide de 1 cm.

La fluence diminue avec l'augmentation de l'angle d'incidence car le spot prend la forme d'une ellipse de plus en plus allongée. Ainsi à une distance de 19,5 cm de la lentille, la fluence est de 6 J/cm² pour une incidence normale du faisceau et n'est plus que de 4 J/cm² pour une incidence de 10° soit un tiers de moins.

Connaissant la hauteur de liquide et la distance focale de la lentille déterminée précédemment, la confrontation des abaques avec les valeurs expérimentales permet de déterminer précisément l'angle d'incidence du faisceau.

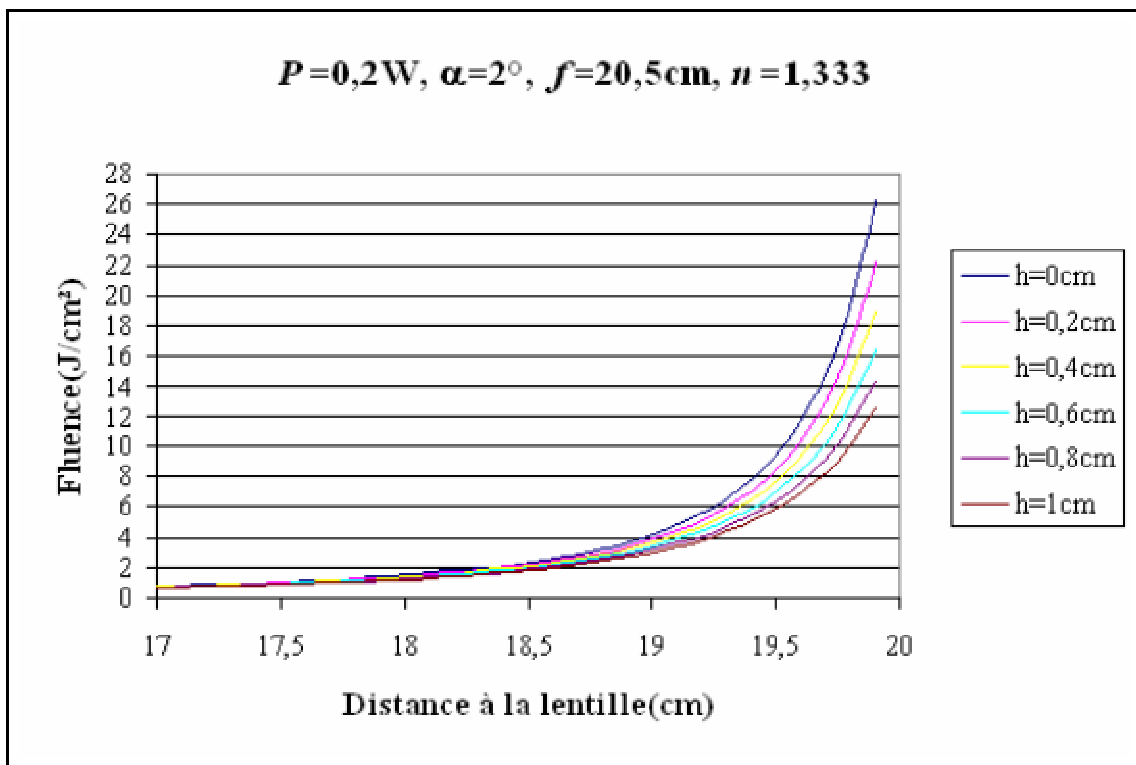


Figure II-17 : Fluence selon la distance à la lentille pour différentes valeurs de la hauteur de liquide.

La Figure II-17 représente la fluence en fonction de la distance à la lentille selon différentes hauteurs de liquide dans l'eau, pour une lentille de 20,5 cm de focale, un angle d'incidence de 2° et une puissance de 0,2 W.

La fluence diminue avec l'augmentation de la hauteur de liquide car la diffraction du faisceau par le liquide d'indice supérieur à l'air (ou à l'argon) augmente le rayon du faisceau.

Ainsi pour une distance à la lentille de 19,5 cm, la fluence est de 9,5 J/cm² sans présence de liquide et elle passe à 6 J/cm² pour une hauteur de liquide de 1 cm soit une baisse de plus de un tiers.

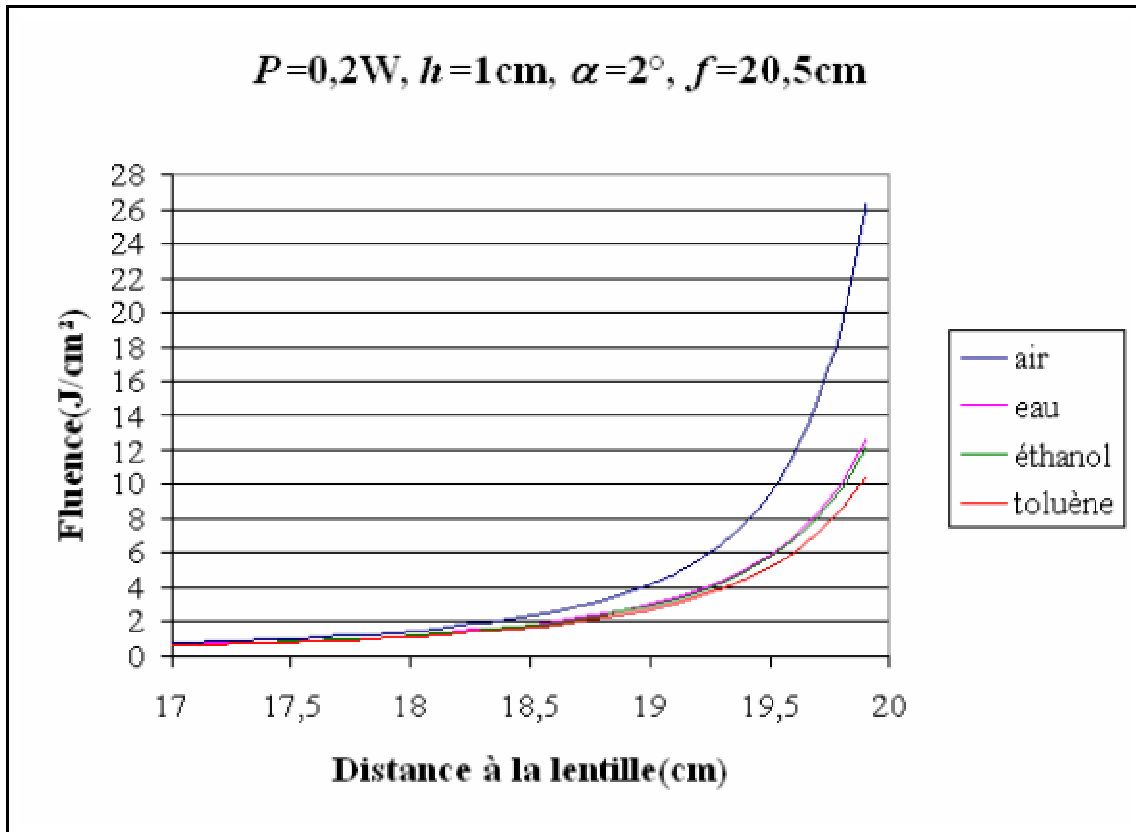


Figure II-18 : Fluence selon la distance à la lentille pour différents solvants.

La Figure II-18 représente la fluence en fonction de la distance à la lentille pour différents solvants, pour une hauteur de liquide de 1cm, une lentille de 20,5 cm de focale, un angle d'incidence de 2° et une puissance de 0,2 W ainsi que la comparaison dans l'air.

La différence de fluence dans un solvant et dans l'air est flagrante. Par contre entre l'eau et l'éthanol il y a très peu de différence, les deux milieux ayant des indices optiques proches.

Entre l'eau et le toluène il y a une différence sensible, par exemple pour une cible à 19,5 cm de la lentille la fluence est de 6 J/cm² dans l'eau et de 5 J/cm² dans le toluène.

II.5.2. Mesure de la fluence

La fluence a été évaluée expérimentalement en mesurant la taille des spots directement sur la cible irradiée dans le milieu liquide. La cible de cobalt est immergée dans une hauteur de 5 mm de liquide à une distance donnée de la lentille. Puis on envoie dix impulsions laser de basse énergie au même endroit de la cible ; l'irradiation est recommencée en plusieurs endroits différents de la cible. La taille du spot est mesurée en l'observant avec un microscope optique de marque Nikon et grâce au logiciel de traitement d'image IMAQ Vision Builder. Enfin, l'aire moyenne de spot est calculée en moyennant les surfaces d'impacts et cela pour différentes distances à la lentille.

Cette méthode de mesure de la taille des spots a été préférée à la mesure traditionnelle de la taille des spots sur papier thermique car pour des tailles de spots inférieures à 1 mm, l'échauffement du papier à la périphérie du spot par le panache d'ablation plasma conduit à un surestimation du diamètre du spot jusqu'à un facteur trois pour les focalisations les plus grandes.

Ces phénomènes d'irradiation périphérique par le panache d'ablation apparaissent sûrement aussi pour la cible métallique mais en une moindre mesure par rapport au papier thermique.

Quoi qu'il en soit, même avec une mesure précise et prudente de la taille du spot d'ablation laser, la fluence exacte est une quantité difficile à évaluer.

En effet, le liquide introduit des difficultés additionnelles qui ne sont pas présentes en ablation laser en phase gazeuse ou sous vide.

Tout d'abord, il y a interaction directe entre le liquide et le laser. En effet, au dessus d'un certain seuil d'intensité lumineuse, des phénomènes d'absorption non linéaire du liquide peuvent se produire, résultant en une absorption conséquente de l'énergie du laser. Vogel et *al.*⁴⁷ ont étudié ce cas dans l'eau et déterminé quels étaient les paramètres importants et parmi eux : la durée de l'impulsion, l'intensité du laser et les conditions de focalisation. Pour des lasers de durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde, ils ont montré que le claquage plasma de l'eau est abrupt passant d'une faible absorption à une atténuation presque totale aux environs d'une fluence seuil.

De plus, un résultat important de leurs travaux est que l'augmentation de l'angle de focalisation entraîne une réduction du seuil de claquage.

Ainsi, au vu de ces informations il est possible d'optimiser la densité d'énergie transférée par le faisceau laser sur la cible en utilisant :

- une fluence bien en dessous du claquage plasma du liquide (200-300 J/cm² pour l'eau pure). Les fluences utilisées ici ne dépasseront pas la vingtaine de J /cm² évitant ainsi le claquage du liquide.
- de très petits angles de focalisation (quelques °). Pour un diamètre de faisceau incident $\Phi_0=8,5$ mm et une lentille de focale $f=20,7$ cm, l'angle de focalisation γ du dispositif vaut : $\gamma=\tan^{-1}(\Phi_0/2f)$ soit $\gamma=1,2^\circ$.

Enfin, la fluence de claquage est affectée qualitativement par la présence de CO₂ dissous provenant de l'air ambiant⁴⁸ pour l'eau et d'oxygène pour l'éthanol ainsi que par la présence des espèces issues de l'irradiation de la cible dans le liquide qui induisent des changements dans la fonction diélectrique du liquide pouvant être significatifs.

Ces deux effets ont été minimisés dans notre dispositif expérimental par les moyens suivants :

- pour le premier effet il suffit de travailler dans une enceinte sous Argon en légère surpression par rapport à l'atmosphère ambiante.
- quant au second il peut être limité en diminuant la durée du processus d'ablation laser qui sera d'environ 40 min pour toutes les expériences et en faisant circuler le liquide avec une pompe péristaltique.

Les figures Figure II-19 à Figure II-24 représentent des spots lasers sur une cible de cobalt dans 5 mm d'eau pour une puissance du laser de 0,5 W pour des distances à la lentille de 17 à 20 cm.

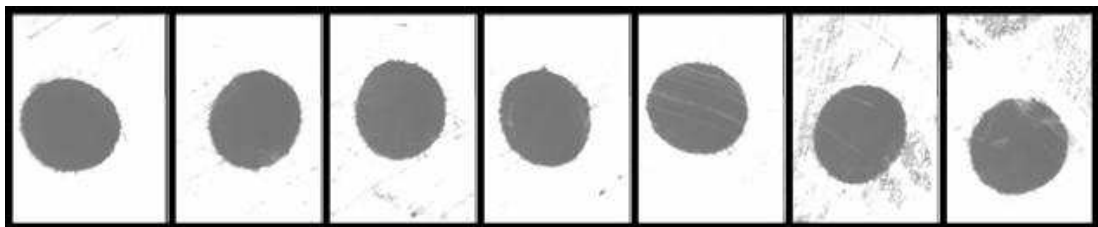


Figure II-19 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 17 cm.

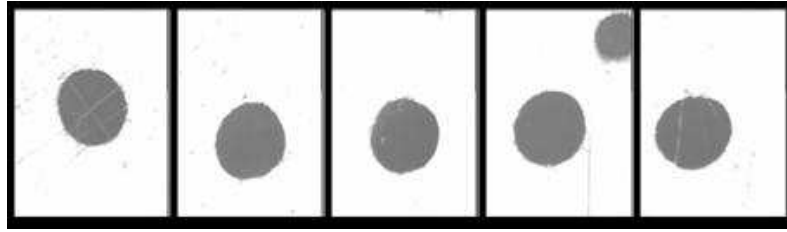


Figure II-20 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 18 cm.

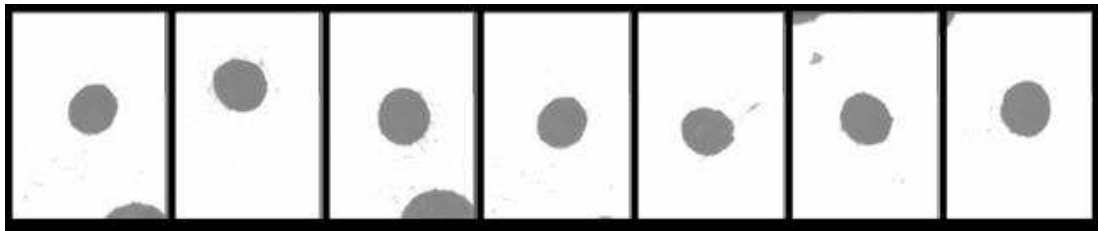


Figure II-21 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19 cm.

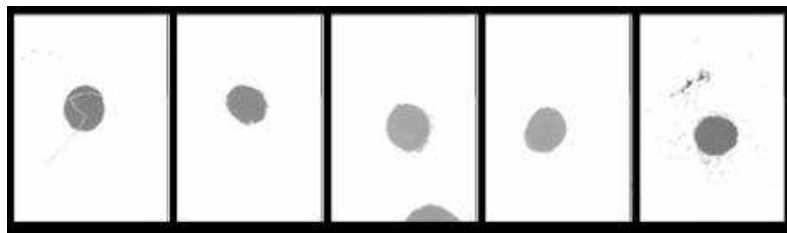


Figure II-22 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19,5 cm.

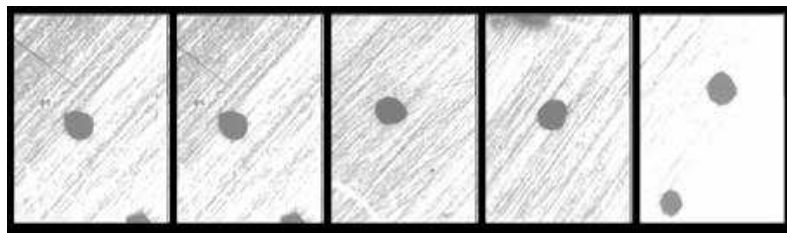


Figure II-23 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 19,8 cm.

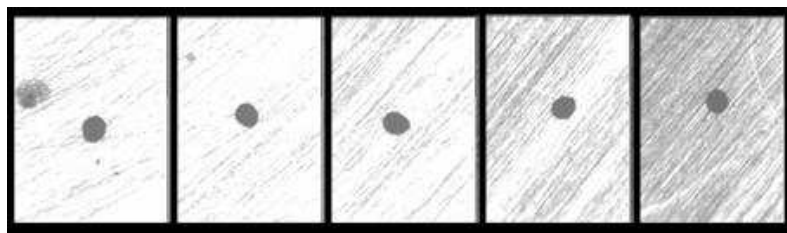


Figure II-24 Spots d'irradiation laser pour une distance à la lentille de 20 cm.

La Figure II-25 montre la comparaison entre les calculs de fluence théorique et la mesure de la fluence expérimentale à partir des spots précédents.

Les valeurs de la focale et de l'angle d'incidence ont été paramétrés afin que la courbe théorique colle le mieux possible à la courbe expérimentale, ainsi les meilleures valeurs (pour la lentille considérée) sont une focale de 20,7 cm et un angle d'environ 3°. Il est important de faire cette comparaison car l'angle réel d'incidence n'est pas évident à mesurer expérimentalement et de plus la valeur de la focale de la lentille dépend de la longueur d'onde et peut donc légèrement différer de celle indiquée (par exemple la lentille utilisée était spécifiée à 20 cm).

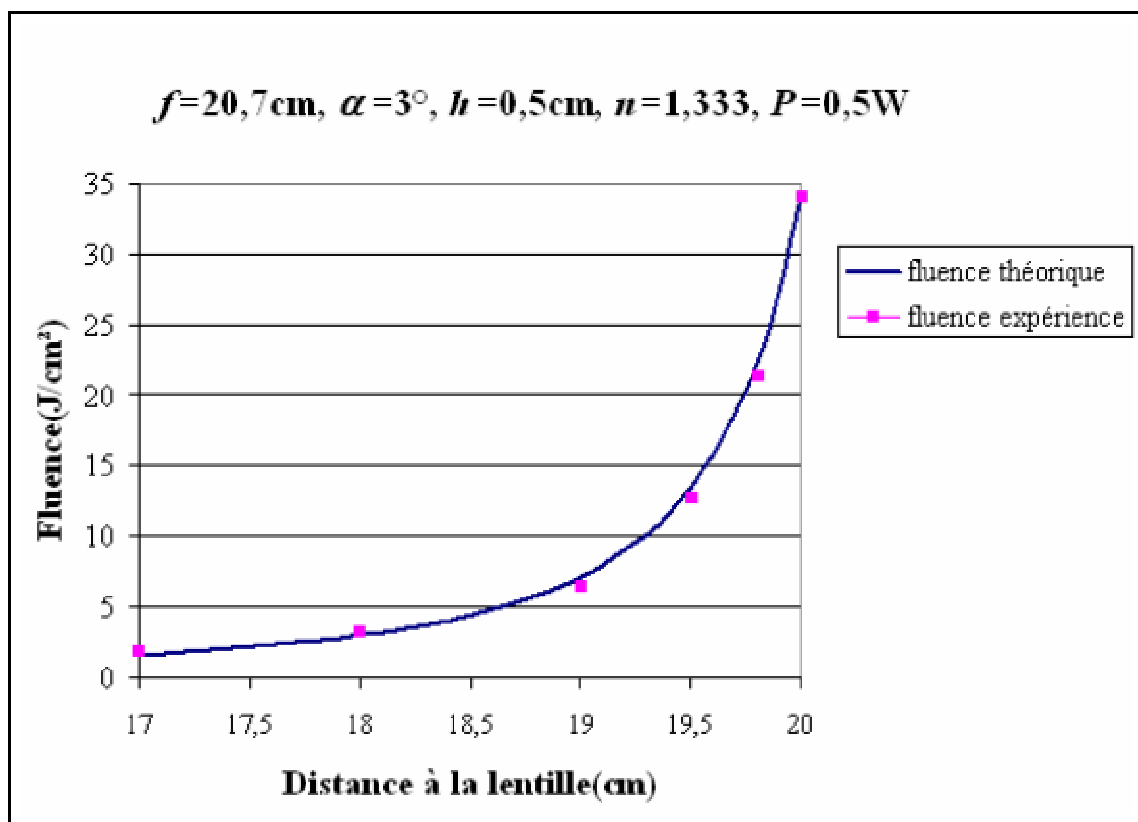


Figure II-25 : Comparaison entre la fluence théorique à 532 nm et la fluence expérimentale.

Donc une fois que les courbes théoriques ont été ajustées selon les valeurs expérimentales pour une inclinaison, une lentille, une hauteur de liquide et un solvant donnés, et si de plus le système optique est fixé (lentille et inclinaison) à chaque expérience ; il n'est plus nécessaire de mesurer la fluence expérimentalement quand on change de solvant ou de distance à la lentille ou quand la hauteur de liquide varie.

Pour conclure, il suffit de mesurer la taille des spots pour quelques distances à la lentille et ceux pour un système optique fixe pour pouvoir accéder à la fluence pour un nombre très important de configurations.

II.6. Préparation des échantillons

Avant chaque série d'expériences les cibles sont préparées selon la procédure suivante :

Tout d'abord, la cible est polie avec du papier abrasif au carbure de silicium à 1000 grains/mm² puis à 4000 grains/mm². Entre chaque polissage, la cible est lavée avec le même liquide que le solvant utilisé pour l'expérience d'ablation laser puis débarrassée des éventuels grains de papier abrasif par bain d'ultrasons toujours dans le même liquide.

Enfin, l'éventuelle couche d'oxyde est enlevée par trempage dans une solution de 10% d'acide chlorhydrique pendant environ 10 minutes.

Il est important de toujours utiliser le même protocole car l'état de surface initial de l'échantillon est un paramètre important lors du processus d'ablation laser ; une rugosité trop importante diminue de façon importante la fluence et du coup l'efficacité de l'ablation laser.

De plus avant chaque expérience le porte-cible et la cuve sont lavés et rincés avec le solvant utilisé pour la séance d'ablation laser. Pour finir, avant et après chaque expérience, le porte-cible est passé dans le bac à ultrasons afin de le débarrasser de nanoparticules ou d'impuretés qui pourraient polluer la suspension colloïdale.

II.7. Moyens de caractérisation

Dans la suite, nous décrirons brièvement les différents moyens de caractérisation utilisés afin de déterminer les caractéristiques de nos cibles d'ablation irradiées, des suspensions colloïdales consécutives à l'ablation et des nanoparticules constituant ces suspensions.

Pour l'étude de l'état de surface des zones irradiées de nos échantillons la microscopie optique classique ou la microscopie électronique à balayage est suffisante.

Par contre pour observer et étudier les nanoparticules synthétisées par notre procédé d'ablation laser sous liquide il est nécessaire d'utiliser des méthodes de microscopies plus

performantes comme la microscopie électronique en transmission, la microscopie à force magnétique ou la microscopie électronique avec canon à effet de champ.

Enfin, pour étudier les suspensions colloïdales, nous avons fait appel à des méthodes de spectroscopie comme la spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ainsi que la spectroscopie en fluorescence.

II.7.1. Microscope électronique en transmission (MET)

Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons utilisé en faisceau cohérent, et de visualiser soit l'hologramme obtenu qu'est la figure de diffraction dans le plan focal de l'objectif, soit d'utiliser une autre lentille pour obtenir la figure transformée de Fourier de la figure de diffraction observable par l'impact des électrons sur un écran fluorescent ou de l'enregistrer sur une plaque photo.

La limite de résolution dépend de la longueur d'onde de De Broglie des électrons, donc de leur tension d'accélération, elle serait donc de l'ordre de grandeur du picomètre dans un cas idéal. Mais en raison des fortes aberrations elle n'est en réalité que de quelques Ångstroms.

II.7.1.a. HRTEM

Certains électrons sont déviés (diffractés), d'autres sont transmis en ligne directe. Si l'on fait interférer un faisceau transmis en ligne directe avec un faisceau diffracté, on obtient une figure d'interférence. Cette figure d'interférence est une image du potentiel périodique créé par les atomes. Les taches claires correspondent aux positions des atomes.

On peut ainsi visualiser directement l'organisation des atomes, alors que dans le cas d'une figure de diffraction, il faut interpréter cette figure pour avoir l'organisation. On voit donc les défauts : joints de grain, dislocations... Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'images d'atomes mais d'une projection du potentiel créé par ces atomes.

II.7.1.b. Diffraction des électrons

Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons. En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image

(simplement en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques), on obtient la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. On peut ainsi visualiser les directions dans lesquelles vont les électrons et ainsi caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...).

La figure de diffraction classique d'un cristal est un réseau de points représentant le réseau réciproque tandis que pour un agrégat il n'y a pas de directions privilégiées, on dit qu'il n'y a pas d'ordre à grande distance, on obtient cependant un cliché fait d'anneaux concentriques qu'on peut relier aux distances interréticulaires des plans atomiques.

La Figure II-26 montre un exemple de clichés de diffraction électronique pour des colloïdes de cobalt et de ses oxydes préparés par ablation laser de poudres de Co, CoO et Co_3O_4 . Ces clichés et les données de références fournis Tableau II-2 permettent de distinguer s'il s'agit de colloïdes de Co, CoO ou Co_3O_4 .

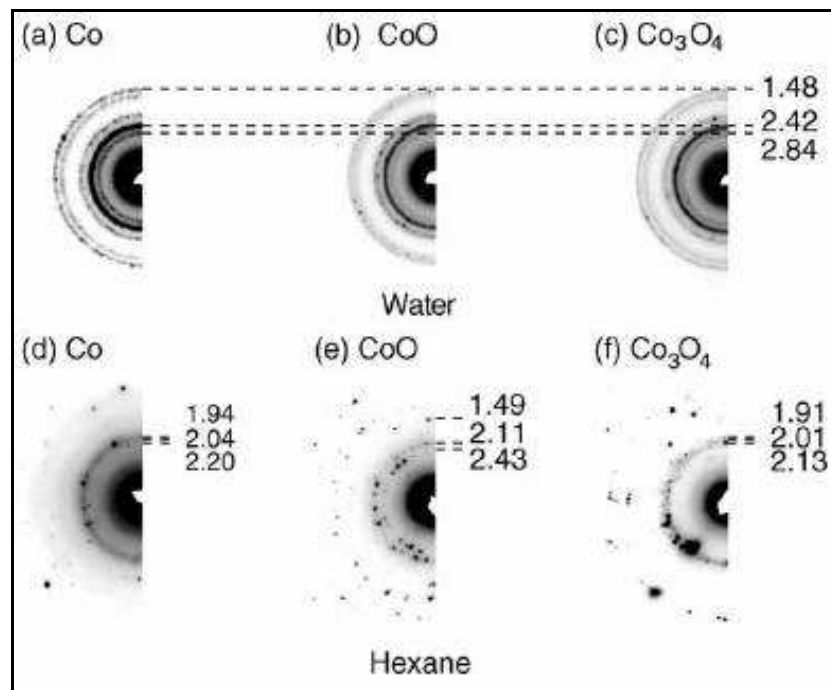


Figure II-26 : Cliché de diffraction électronique de clusters de cobalt et d'oxydes de cobalt¹².

Nanoparticules dans l'eau ^a			Nanoparticules dans l'hexane ^a			Poudres de référence ^b		
Co	CoO	Co ₃ O ₄	Co	CoO	Co ₃ O ₄	Co	CoO	Co ₃ O ₄
2,84	2,84	2,84	2,20	2,43	2,13	2,17 (1 0 0)	2,46 (1 1 1)	2,86 (2 2 0)
2,42	2,42	2,42	2,04	2,11	2,01	2,02 (0 0 2)	2,13 (2 0 0)	2,44 (3 1 1)
1,48	1,48	1,48	1,94	1,49	1,91	1,91 (1 0 1)	1,51 (2 2 0)	1,43 (4 4 0)

Tableau II-2 : Distances interréticulaires de nanoparticules produite par ablation laser de poudres de Co, CoO et Co₃O₄ et celles des poudres de référence¹².

II.7.2. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage, Figure II-27, utilise une sonde électronique fine qui est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons issus du faisceau primaire qui sont entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi

^a Obtenu à partir de clichés de diffraction électronique.

^b Obtenu à partir de spectre de diffraction de rayons X.

élastique avec eux. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

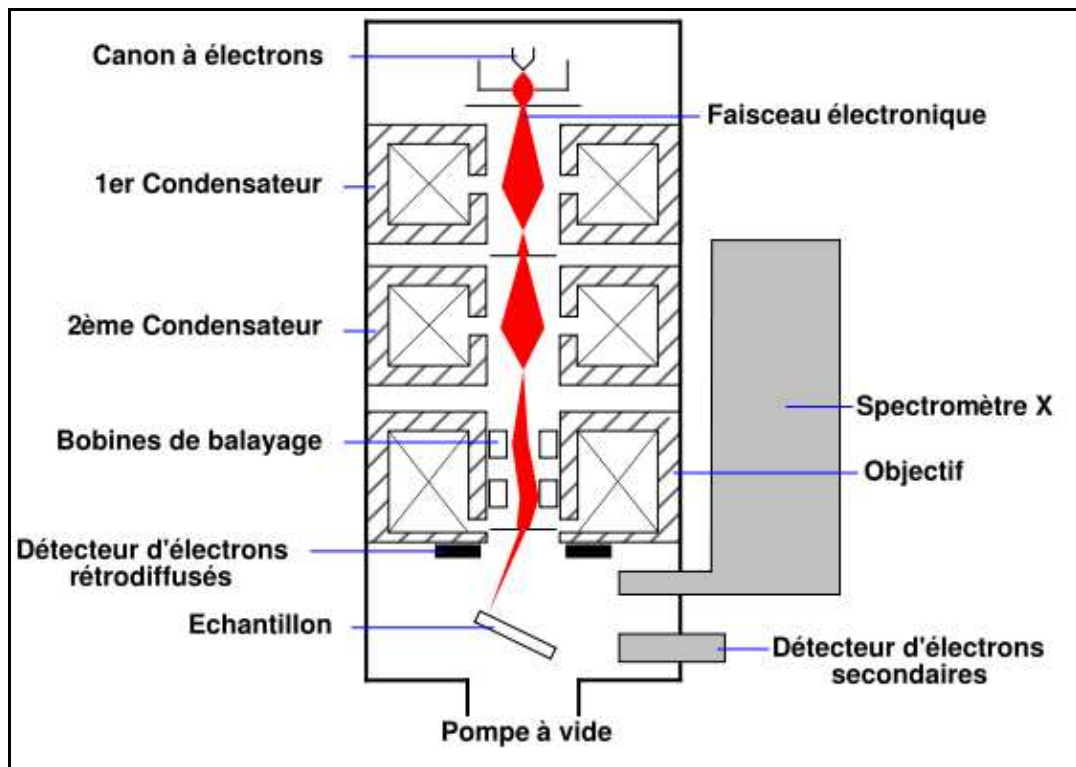


Figure II-27: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X "EDS"

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 keV, et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode pourra permettre de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser l'échantillon en le recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

II.7.3. MEB-FEG

Le MEB-FEG est un microscope à balayage utilisant un canon à émission de champ, d'où l'acronyme FEG pour « field emission gun ».

Le principe d'un canon à émission de champ est d'utiliser une cathode métallique en forme de pointe très fine et d'appliquer une tension de l'ordre de 2 000 à 7 000 volts entre la pointe et l'anode. On produit ainsi, par "effet de pointe", un champ électrique très intense, de l'ordre de 10^7 V.cm^{-1} , à l'extrémité de la cathode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel.

Une autre différence entre les canons à émission de champ et les canons thermoïoniques est que la source virtuelle est beaucoup plus petite. Cela provient du fait que toutes les trajectoires sont normales à la surface de la pointe, qui est une sphère d'environ $1 \mu\text{m}$. Les trajectoires semblent ainsi provenir d'un point. C'est ainsi que l'on obtient des brillances très élevées. Sur l'échantillon, la brillance est toujours dégradée.

Le très petit diamètre de la source virtuelle nécessite moins d'étages de réduction, mais un inconvénient est que la source, moins réduite est plus sensible aux vibrations.

II.7.4. Microscope à force magnétique (MFM)

Le microscope à force magnétique permet de mesurer l'induction magnétique à la surface d'un échantillon avec une précision inférieure au dixième de microns.

Ce microscope est principalement constitué d'un cantilever flexible terminé par une pointe aimantée.

Cette pointe explore la surface sans la toucher, c'est ce que l'on appelle le mode non contact. En fait la pointe vibre à une fréquence proche de sa résonance et en enregistrant les déflexions du levier en fonction de la position, il est possible d'établir une "cartographie" de surface de l'aimantation car la pointe est sensible aux perturbations magnétiques locales qui proviennent des lignes de champ de fuite du matériau.

Quand le champ de fuite est orthogonal à l'aimantation de la pointe, le levier n'est pas dévié car aucune force n'agit sur lui. Par contre, dans le cas où l'aimantation de la pointe est parallèle au champ de fuite de l'échantillon, une force magnétique agit sur le levier.

II.7.5. Absorption UV-visible

Beaucoup de molécules absorbent la lumière ultraviolette ou visible. L'absorbance d'une solution résulte de l'atténuation du faisceau. L'absorbance A est directement proportionnelle à la longueur du chemin b , à la concentration c des espèces absorbantes. La loi de Beer-Lambert dit que

$A=ebc$ où e est une constante de proportionnalité, appelée absorptivité.

L'absorption des radiations dans l'UV-visible correspond à l'excitation des électrons externes.

Trois types de transitions électroniques peuvent être considérées:

- Transitions impliquant des électrons p , s , et n .
- Transitions impliquant des électrons qui transfèrent leurs charges.
- Transitions impliquant des électrons des couches d et f .

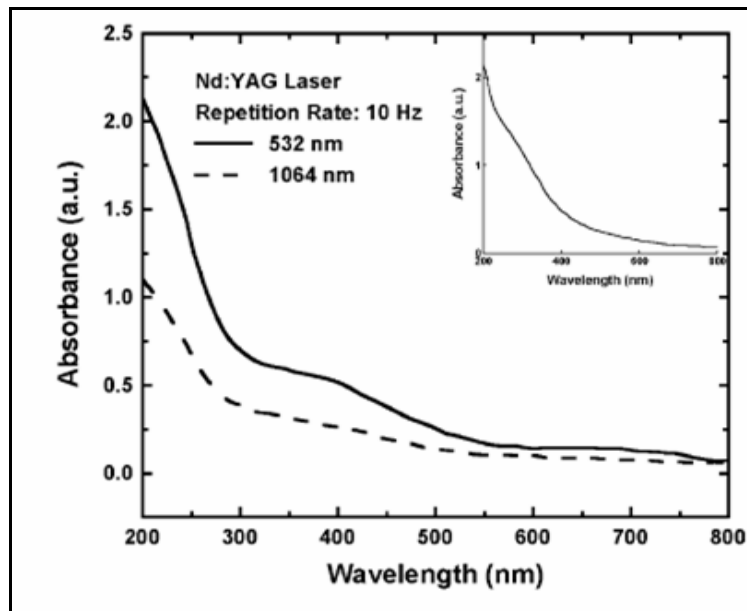


Figure II-28 : Spectre d'absorption de solution de colloïdes de cobalt dans l'eau préparée à 532 et 1064 nm¹¹. (Encadré : spectre théorique de nanoparticules de cobalt pures⁴⁹).

Quand un atome ou une molécule absorbe de l'énergie les électrons passent de leur état fondamental à un état excité. Dans une molécule les atomes peuvent tourner et vibrer l'un par

rapport à l'autre. Ces vibrations et ces rotations ont aussi des niveaux d'énergie discrets, lesquels sont supposés être regroupés autour de chaque niveau électronique.

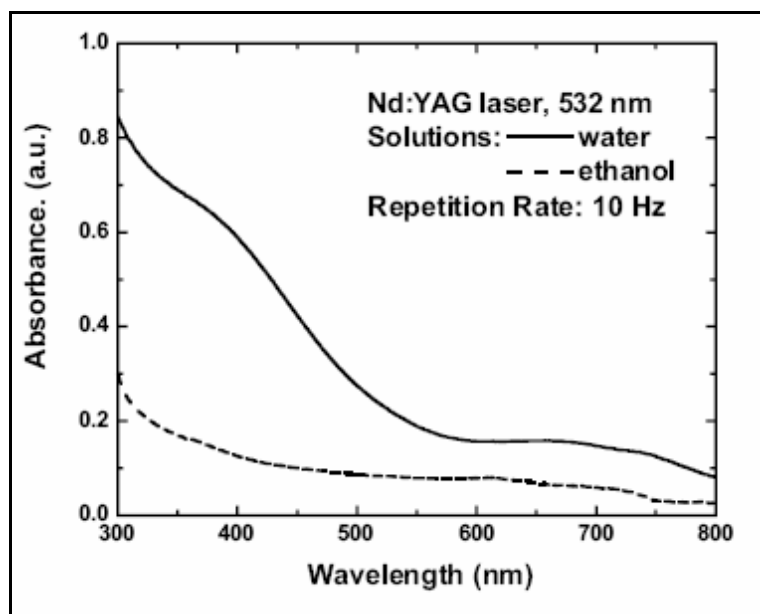


Figure II-29 : Spectre UV-visible dans l'eau et l'éthanol (fluence $0,9\text{J}/\text{cm}^2$ à 532 nm)¹¹.

La Figure II-28 et la Figure II-29 montrent des exemples de spectres d'absorption pour des colloïdes de cobalt préparés par ablation laser dans l'éthanol et dans l'eau pour des longueurs d'ondes de 532 et 1064 nm. Des épaulements sont visibles à 400 nm et 650 nm traduisant l'oxydation des nanoparticules.

II.7.6. Spectroscopie en fluorescence

La spectroscopie de fluorescence est un type de spectroscopie électromagnétique qui analyse la fluorescence d'un échantillon. Elle utilise une onde électromagnétique (généralement dans l'ultraviolet) qui va exciter les électrons des molécules de certains composés et les fait émettre de la lumière de plus basse énergie, habituellement de la lumière visible.

En effet, les espèces sont tout d'abord excitées de leur état fondamental vers un des nombreux niveaux vibrationnels des niveaux électroniques, par absorption d'un photon. Les collisions avec les autres molécules induisent une perte d'énergie vibrationnelle pour la

molécule excitée, jusqu'à atteindre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique excité.

La molécule se relaxe ensuite dans un des états vibrationnels de l'état fondamental en émettant un photon dans le processus.

On peut utiliser deux modes d'analyse de l'échantillon soit en émission soit en excitation.

En émission, on excite l'échantillon à une certaine longueur d'onde et l'on regarde dans quel domaine du spectre il réémet.

En excitation, on étudie une seule longueur d'onde d'émission de fluorescence, et l'on regarde pour quel spectre d'excitation cette émission est la plus importante.

La spectroscopie en fluorescence permet, entre autre, d'observer les phénomènes de transitions interbandes (Figure II-30) et d'accroissement local de champ dans le nuage électronique de nanoparticules.

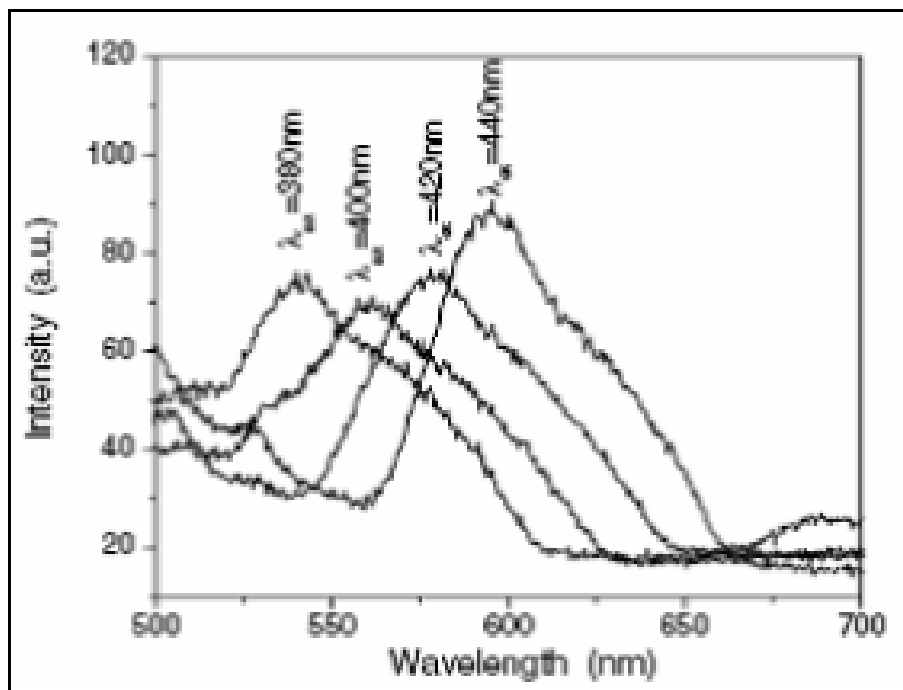


Figure II-30 : Spectre d'émission en fluorescence de colloïdes d'argent de 12 nm de diamètre, pour des excitations à 380, 400, 420 et 440 nm⁵⁰.

II.8. Caractérisation de suspensions colloïdales de nanoparticules de cobalt synthétisées par ablation laser sous liquide

II.8.1. Etat de surface

Dans notre cas, les deux principaux mécanismes pour l'enlèvement de matière par ablation laser sont la vaporisation thermique d'espèces atomiques de la surface et l'éjection explosive induite thermiquement de gouttelettes fondues nanométriques ou micrométriques hors de la cible.

L'éjection explosive de gouttelettes fondues a plusieurs intérêts pour la synthèse de nanoparticules par ablation laser sous liquide. En premier lieu, l'enlèvement de matière peut être plus efficace car l'éjection de gouttelettes fondues ne nécessite pas de chaleur latente de vaporisation⁵¹. Ensuite, seule la surface de la particule réagit avec le liquide garantissant ainsi que le cœur de la particule garde la même composition que le matériau massif.

Mais l'éjection de gouttelettes comporte des aspects indésirables importants. Tout d'abord, le mécanisme d'éjection induit une large distribution en taille des particules. Deuxièmement, l'augmentation de la rugosité de surface diminue la fluence du laser en présentant une plus grande surface spécifique⁵². De plus, la goutte peut être redéposée sur la surface de la cible⁵³.

Il est donc très important de savoir quels sont les paramètres primordiaux pour l'éjection explosive, pour cela dans notre dispositif expérimental, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la fluence laser incidente et du type de solvant.

Enfin, pour comprendre quand l'éjection explosive se produit, l'étude de l'état de surface de la région irradiée de la cible est l'un des meilleurs moyens à notre disposition.

L'état de surface des cibles d'ablation laser irradiées à différentes fluences dans 5 mm de différents solvants (eau, éthanol) et pour une durée d'irradiation d'environ 40 min a été caractérisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL XL30 fonctionnant à 20 kV.

II.8.1.a. Dans l'eau

- Fluence de 1,5 J/cm²:

La Figure II-31 (image de gauche) représente un grossissement $\times 1000$ au MEB de la zone irradiée dans l'eau pour une fluence de 1,5 J/cm². La surface est ondulée de façon homogène, la rugosité de la surface n'étant pas sous jacente ce qui traduit une profondeur d'ablation importante. Ces ondulations doivent provenir le plus probablement d'instabilités de Rayleigh^{54, 55} quand la phase liquide du métal soumise au flux lumineux se refroidit. En effet, elles semblent la conséquence de la décomposition spinodale^{56, 57} du métal fondu lors de la forte trempe consécutive au spot laser focalisé et à l'expansion du panache plasma.

De plus, la distance crête à crête des ondulations est de l'ordre de 4-5 μm , valeur typique de ridules inhérentes aux instabilités de Rayleigh.

Généralement, il n'y a pas de direction privilégiée de ces ondulations, mais ici il semblerait qu'une direction de propagation se profile dans le sens radial.

En effet, si on prend en considération que la cible est soumise à un mouvement de rotation, le front de fusion est lui-même soumis à une force centrifuge qui a tendance à propager les ondulations radialement.

A plus fort grossissement (5000 \times), on aperçoit des cratères sphériques, Figure II-31 (Image de droite). Ils sont principalement répartis sur les crêtes des vaguelettes et leur diamètre s'étend de 100 à 500 nm. Leur présence provient de ce que l'on appelle généralement l'« explosion de phase » : quand la température de la cible se rapproche de la température thermodynamique critique, les fluctuations thermiques augmentent rapidement, générant une accélération du taux de nucléation homogène de bulles conduisant à la formation de cratères lors de la trempe.

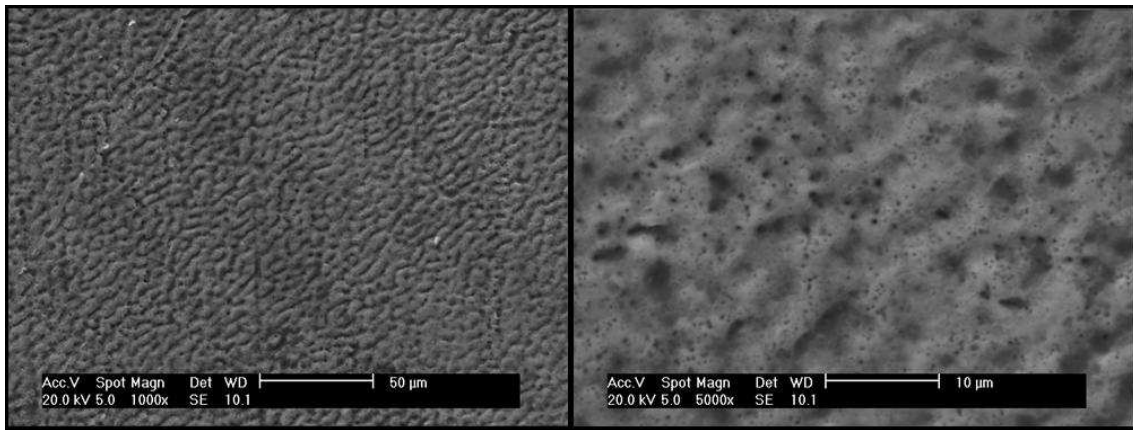


Figure II-31 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'eau pour une fluence de $1,5 \text{ J/cm}^2$
Grossissement $\times 1000$ et $\times 5000$.

○ Fluence de 6 J/cm^2

A une fluence plus forte, 6 J/cm^2 , la surface irradiée est piquetée et on ne distingue plus d'ondulations, Figure II-32. Le phénomène d'explosion de phase doit donc être couplé au phénomène de vaporisation thermique, conduisant à une altération de la surface plus importante, car la fluence augmentant, l'énergie nécessaire pour la chaleur latente de vaporisation est apportée.

Néanmoins, les pores précédents sont toujours présents. De plus des gouttelettes d'une centaine de nanomètres de diamètre sont collectées dans les plus grands cratères par gravité, Figure II-33. Cela signifie que des gouttelettes fondues ont été éjectées de la cible ; seules les plus grosses (100 nm - $1 \text{ }\mu\text{m}$) ont été piégées dans les porosités, les autres (1 - 100 nm) sont éjectées ou vaporisées dans la suspension.

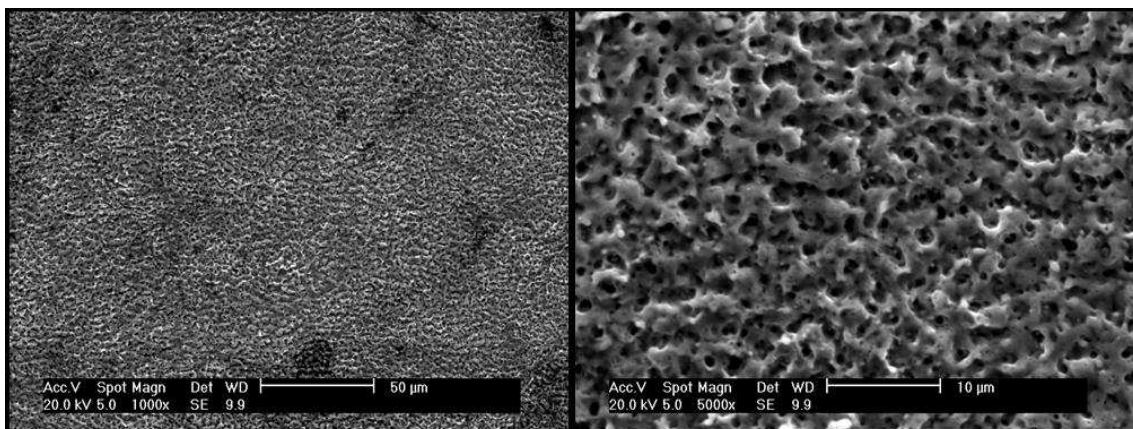


Figure II-32 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm^2

Grossissement $\times 1000$ et $\times 5000$.

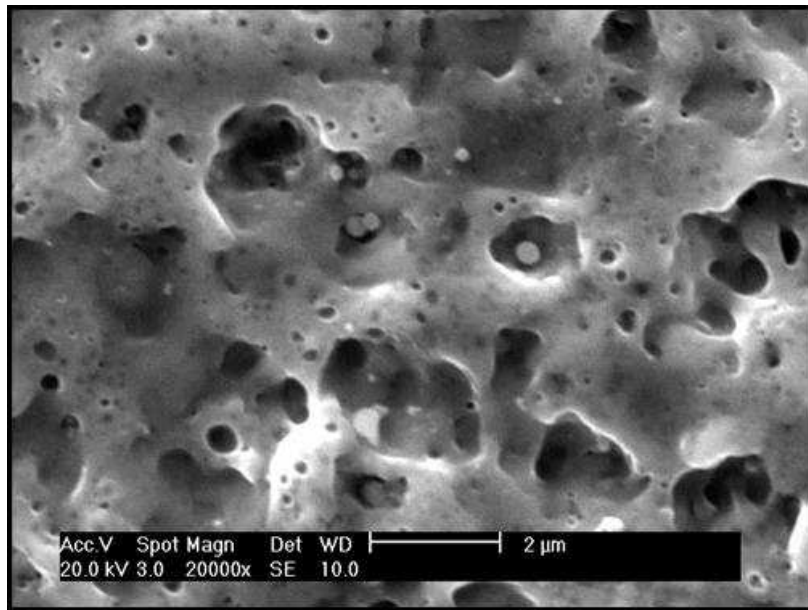


Figure II-33 Image à fort grossissement ($\times 20000$) de gouttelettes collectées dans des cratères.

II.8.1.b. Dans l'éthanol

- Fluence de $1,5 \text{ J/cm}^2$

Quand le processus d'ablation laser a lieu dans l'éthanol à une fluence de $1,5 \text{ J/cm}^2$, la région irradiée est comme boursouflée, Figure II-34 (image à gauche), mais la rugosité sous-jacente de la cible est discernable. Par conséquent, le taux d'ablation de la cible est moins important que dans l'eau à la même fluence.

De plus, les boursouffures sont désordonnées et ne forment pas de vagues perceptibles. Les cratères d'éjection de gouttelettes présents dans l'eau sont là aussi visibles et sont à peu près de la même taille, Figure II-34 (image à droite).

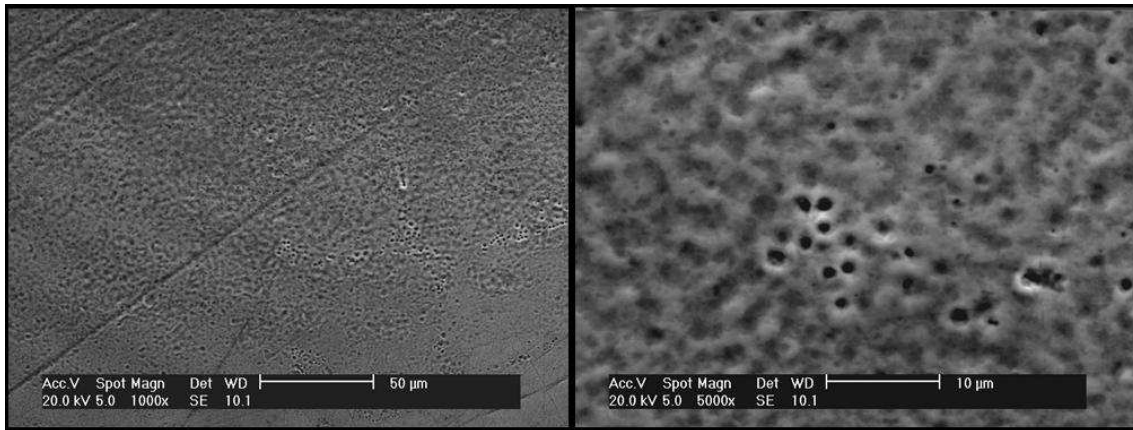


Figure II-34 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'éthanol pour une fluence de $1,5 \text{ J/cm}^2$.
Grossissement $\times 1000$ et $\times 5000$.

○ Fluence de 6 J/cm^2

A une fluence supérieure de 6 J/cm^2 , la rugosité de la cible est imperceptible, signe d'un meilleur enlèvement de matière, Figure II-35. De plus, on peut distinguer des ondulations orientées avec une distance crête à crête équivalente à l'expérience réalisée dans l'eau à fluence plus faible ($1,5 \text{ J/cm}^2$) et les cratères sont aussi de la même taille et distribution.

Un dernier point est la présence de fissures observées à un plus fort grossissement, Figure II-36, provenant certainement d'un violent traitement thermodynamique de la surface causé par la trempe rapide après l'ablation.

Par ailleurs, quelques cratères suivent la ligne des fissures induisant une possible implication de la nucléation de bulles sur la fissuration à travers l'explosion de phase.

Par contre, le phénomène de vaporisation thermique ne semble pas avoir lieu même à une fluence de 6 J/cm^2 , la surface étant peu altérée.

Pour conclure, l'influence du solvant sur le processus d'ablation laser est donc un phénomène crucial. L'interaction du solvant et de la zone fondue influence dramatiquement l'efficacité de l'enlèvement de matière de la cible.

Evidemment, la fluence est aussi un paramètre primordial mais son influence est moins importante dans l'éthanol que dans l'eau. Il est possible que le seuil entre la prédominance de la vaporisation et de l'explosion de phase ait été dépassé dans l'eau mais pas dans l'éthanol.

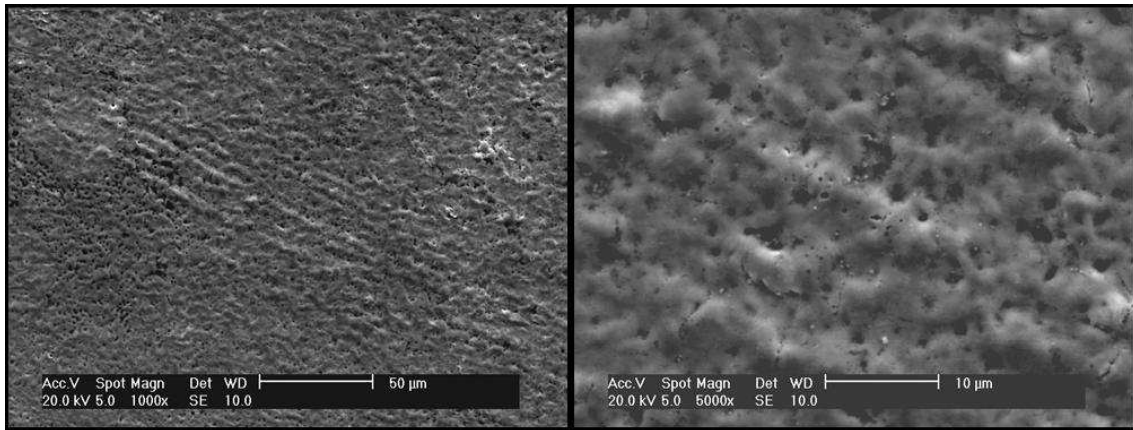


Figure II-35 Cliché MEB de la zone irradiée dans l'éthanol pour une fluence de 6 J/cm^2 .
Grossissement $\times 1000$ et $\times 5000$.

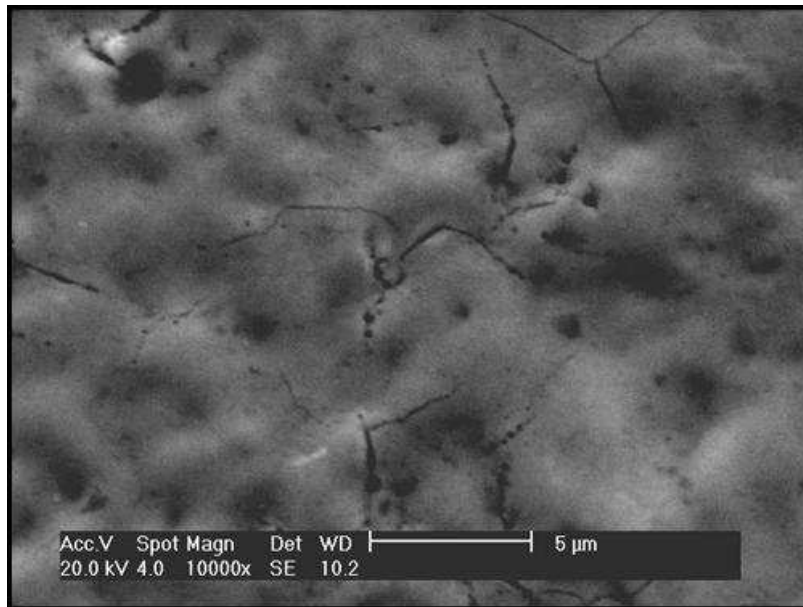


Figure II-36 Fort grossissement ($\times 10000$) de fractures dans la zone irradiée.

II.8.2. Observation « à l'œil nu » des suspensions

Après 40 min d'ablation, la suspension obtenue est recueillie avec une seringue puis injectée dans un flacon étanche en attente d'une observation microscopique ou d'une analyse spectrale.

La couleur de la suspension est d'un jaune grisâtre quand le solvant est de l'eau tandis que dans l'éthanol la suspension est presque transparente avec une légère teinte jaunâtre.

Si on laisse la solution évoluer pendant deux semaines, il n'y a pas de changement remarquable dans l'éthanol mais par contre dans l'eau, la couleur de la solution tourne en un jaune plus sombre.

Cette variation de couleur avec le temps peut être causée par l'oxydation des nanoparticules de cobalt ou bien due à une augmentation du degré d'oxydation.

Après plusieurs semaines, une légère sédimentation de poudres noires est observée, les particules les plus grosses ou plus probablement les plus agrégées tombent au fond du flacon par gravité tandis que les plus petites ou les moins agglomérées restent en suspension dans la solution.

II.8.3. Absorption UV-Visible

Des mesures de l'absorption de la suspension entre 200 et 1100 nm ont été effectuées avec un spectromètre de l'ENSCI pour des colloïdes de cobalt préparés dans 5 mm d'eau ou l'éthanol à des fluences de 1,5 ou 6 J/cm² pendant une durée de 40 min. Malheureusement, le pic de résonance plasmon de colloïdes de cobalt ne peut pas être observé à ces longueurs d'onde, il est situé plus loin dans l'ultraviolet.

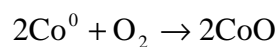
Cependant, les mesures d'absorption permettent d'avoir des idées sur l'oxydation des nanoparticules et de donner une valeur de l'énergie de bande interdite optique.

Pour calculer l'énergie de bande interdite optique, on a utilisé une méthode basée sur la fonction diélectrique de Tauc-Lorentz⁵⁸ : il faut tout d'abord tracer le carré de l'absorbance multipliée par l'énergie des photons : $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons : $h\nu$. L'asymptote de cette courbe aux grandes énergies coupe l'axe des abscisses en une valeur qui correspond approximativement à la valeur de l'énergie de bande interdite optique.

II.8.3.a. Dans l'eau

L'allure de la courbe d'absorption des suspensions de colloïdes de cobalt préparées dans l'eau est comparable à celle de la Figure II-28, il s'agit d'une décroissance exponentielle avec une forte valeur de l'absorption dans l'UV due aux transitions interbandes, c'est-à-dire à l'excitation des électrons de la bande d vers les niveaux vides au-dessus de l'énergie de Fermi.

De plus on remarque Figure II-37 deux épaulements à 350 et 650 nm typiques de l'oxydation du cobalt en CoO^{11} selon la réaction ⁵⁹ :



Équation II-16

L'épaulement à 350 nm est dû à une oxydation in situ lors de l'ablation tandis que l'épaulement à 650 nm serait dû à une oxydation post ablation dans l'eau¹¹.

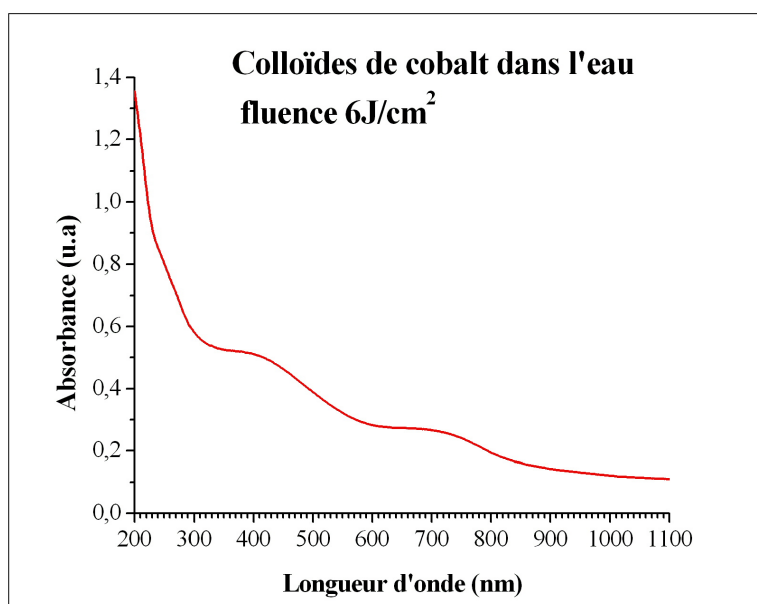


Figure II-37 Absorption dans l'UV-visible de suspension de colloïdes de cobalt dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm².

La Figure II-38 représente $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons : $h\nu$ pour des suspensions de nanoparticules de cobalt préparées dans l'eau pour des fluences de 1,5 et 6 J/cm².

L'intersection de la tangente à la courbe aux hautes énergies et l'axe des abscisses donnent une valeur de l'énergie de bande interdite identique pour les deux fluences soit environ 5,7 eV.

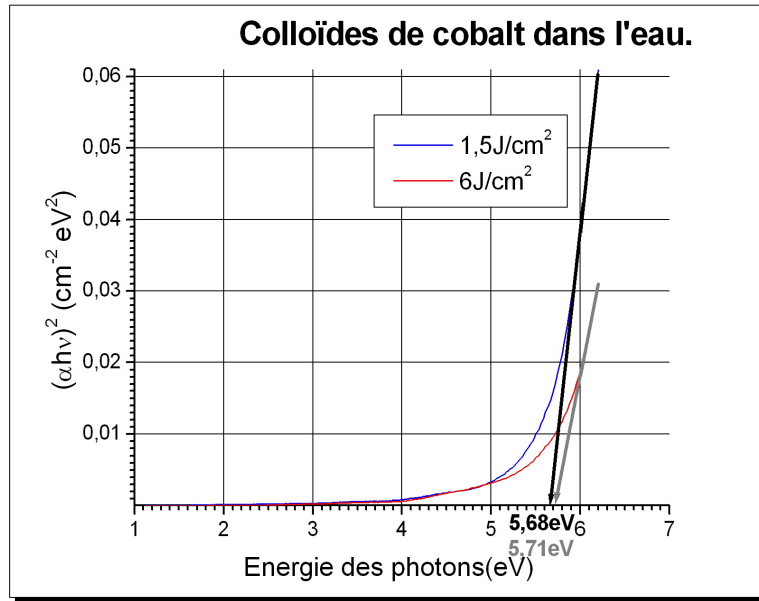
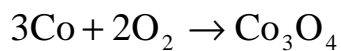


Figure II-38 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes de cobalt dans l'eau.

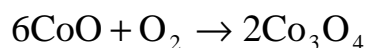
II.8.3.b. Dans l'éthanol

L'allure de l'absorption des suspensions de colloïdes de cobalt préparées dans l'éthanol (Figure II-39) est semblable à celle de la Figure II-29 avec une forte valeur dans l'UV consécutive aux transitions interbandes, cependant, on remarque (Figure II-39) un épaulement à 280 nm (non visible Figure II-29 car le spectre de la référence¹¹ commence à 300 nm) qui serait dû à l'oxydation du cobalt⁶⁰ par la réaction :



Équation II-17

Ou par l'augmentation du degré d'oxydation suivant le processus :



Équation II-18

Une caractérisation ultérieure des suspensions au microscope électronique à transmission semble éliminer l'hypothèse de l'augmentation du degré d'oxydation car la

phase CoO est absente des clichés de haute résolution, Figure II-46, Figure II-47, Figure II-48 et Figure II-49.

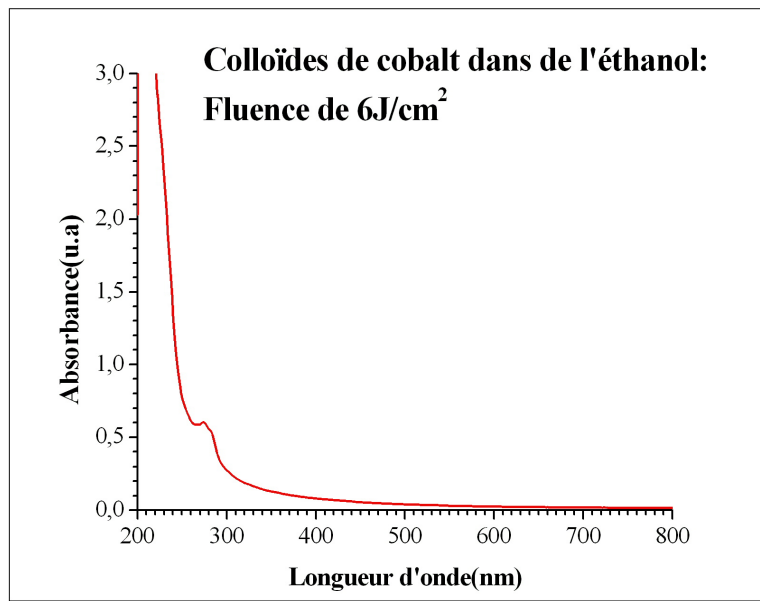


Figure II-39 Absorption dans l'UV-visible d'une suspension de colloïdes de cobalt réalisée dans l'eau pour une fluence de 6 J/cm².

Le tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ fournit une valeur de l'énergie de bande interdite optique d'environ 4,3 eV pour des fluences de 1,5 et 6 J/cm².

Ainsi l'énergie de bande interdite optique est plus faible pour des suspensions colloïdales de cobalt préparées dans l'éthanol que pour celles préparées dans l'eau ce qui provient probablement d'une taille ou d'une oxydation des particules différentes.

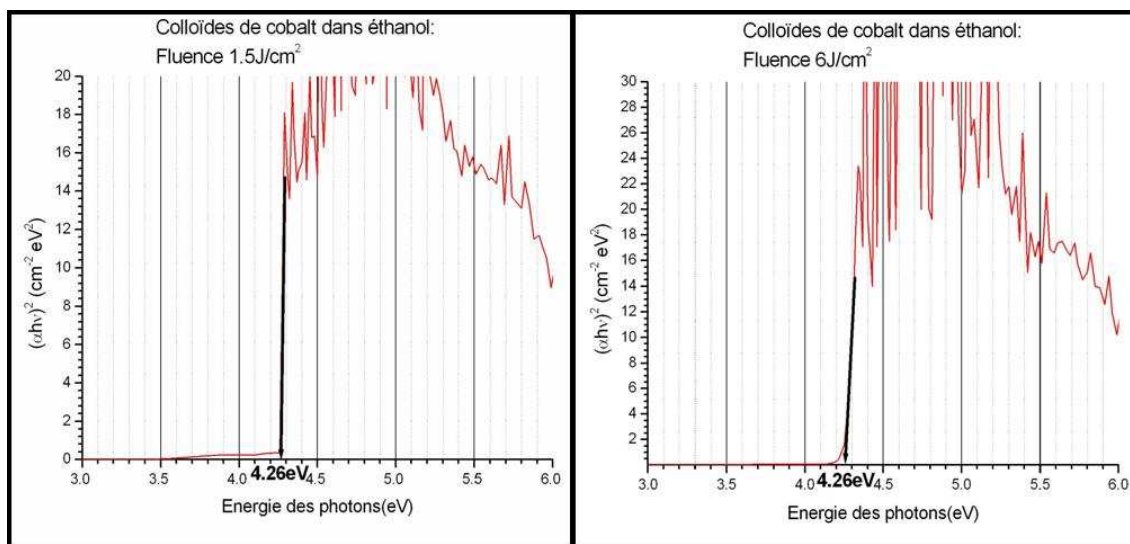


Figure II-40 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes de cobalt dans l'éthanol.

La fluence n'ayant pas d'influence sur les pics d'absorption et les valeurs des énergies de bande interdite optique, il semble donc qu'elle ne joue pas sur la structure ou l'oxydation des nanoparticules.

II.8.4. Morphologie et structure

La morphologie et la structure des nanoparticules de cobalt préparées dans l'eau ou l'éthanol pour des fluences de 6 J/cm^2 ont été examinées avec un microscope électronique en transmission de type JEOL 2010 fonctionnant à 200 kV.

La microscopie en transmission permet non seulement de déterminer la morphologie et la granulométrie des nanoparticules synthétisées mais aussi de déterminer leur structure cristallographique à l'aide des clichés de diffraction électronique et de microscopie à haute résolution.

De plus, la microscopie en transmission est une des seules techniques pour sonder l'intérieur de particules enrobées si la particule est suffisamment petite et le contraste entre le cœur et la coquille suffisant.

II.8.4.a. Dans l'eau

Des nanoparticules de cobalt préparées à une fluence de 6 J/cm^2 dans une hauteur d'eau de 5 mm ont été observées au MET après séchage.

Un cliché en champ sombre et pour un grossissement de 150000, Figure II-41 montre de petites entités globalement sphériques de taille assez homogène de 1 à 2 nanomètres de rayon en moyenne, les plus grosses n'excédant pas 10 nm de rayon

En outre, on peut voir que les particules sont nettement dispersées indiquant probablement que les particules ne sont pas magnétiques ou sinon très peu.

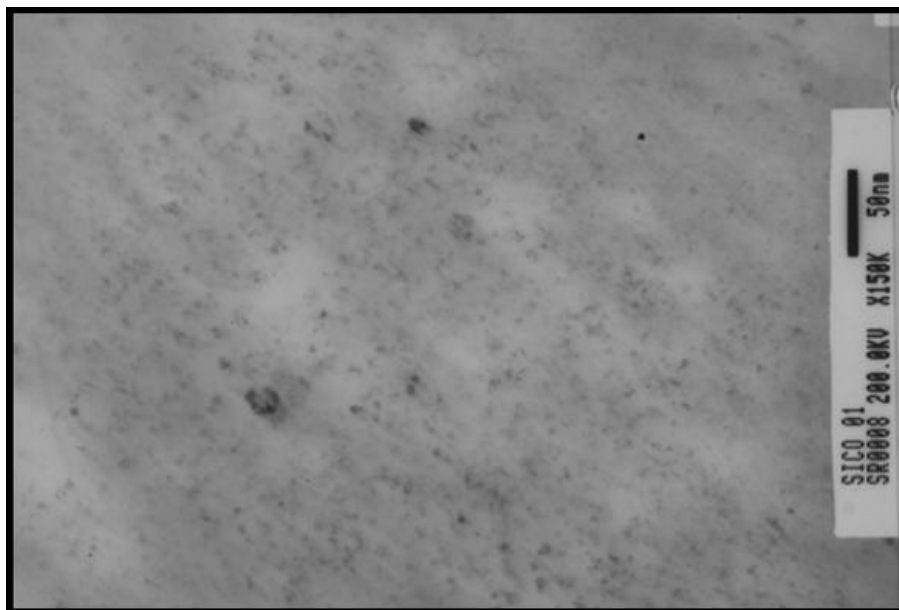


Figure II-41 Image TEM en champ sombre de la suspension séchée après ablation laser dans l'eau. Grossissement : $\times 150000$.

Sur la Figure II-42 est donné le cliché de diffraction électronique correspondant à la zone photographiée de la Figure II-41.

Ce cliché est composé d'anneaux concentriques assez nets correspondant à un ordre cristallin limité spatialement de l'échantillon.

Chaque cercle correspond à la diffraction des électrons par le plan d'un réseau cristallin atomique particulier.

En effet, dans le cas d'un solide cristallin, la diffraction des électrons par un plan du réseau cristallin se traduit par un point sur un cliché de diffraction. Comme les entités cristallines observées sont orientées aléatoirement, la succession des points de diffraction correspondant à un plan particulier d'une nanoparticule donne l'illusion d'anneaux continus.

En mesurant le diamètre des anneaux on peut revenir aux distances interréticulaires par la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{2\lambda L}{d_{anneau}}$$

Équation II-19

Avec d_{hkl} distance interréticulaire correspondant à un plan hkl du réseau cristallin, λ longueur d'onde de de Broglie liée à la tension d'accélération des électrons, L distance du film photographique ou du détecteur à l'échantillon et d_{anneau} diamètre de l'anneau.

Dans le cas du microscope utilisé, on a travaillé avec une tension d'accélération de 200 keV ainsi on peut considérer que les électrons sont relativistes. La relation entre la longueur d'onde de de Broglie et la tension d'accélération est⁶¹ donc:

$$\lambda(\text{nm}) \approx \frac{1,23}{\sqrt{V_{acc}(\text{eV}) + 10^{-6} V_{acc}^2(\text{eV})}}$$

Équation II-20

Dans notre cas, la distance du film à l'échantillon de 100 cm, donc l'Équation II-19 devient :

$$d_{hkl}(\text{Å}) \approx \frac{5,02}{d_{anneau}(\text{cm})}$$

Équation II-21

En comparant les distances interréticulaires obtenues en mesurant les diamètres des huit premiers anneaux de diffraction et les distances interréticulaires fournies par les fiches JCPDS du cobalt et de ses oxydes, il est apparu que la structure cristalline qui correspond le mieux à l'observation est la structure cubique face centrée (cfc) du CoO, comme indiqué dans le Tableau II-3.

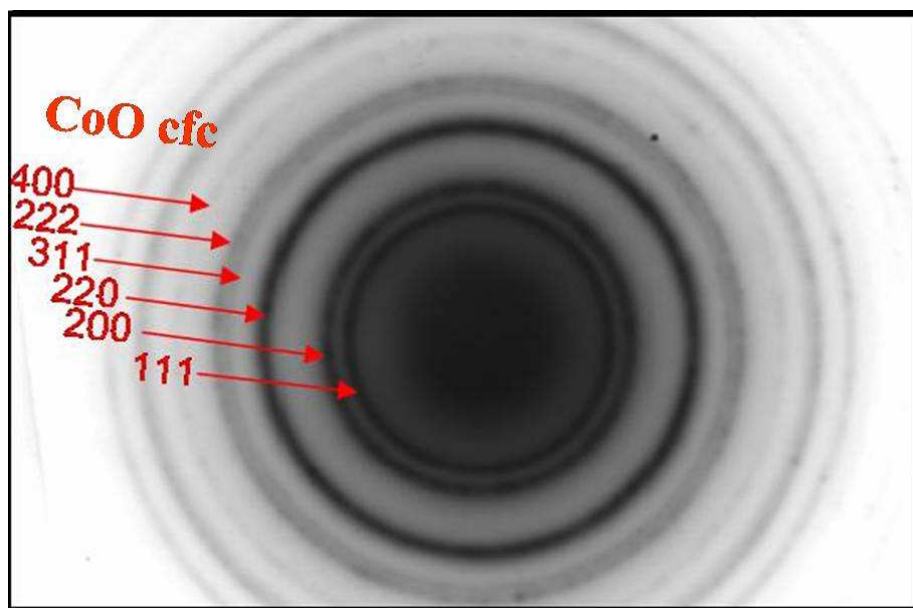


Figure II-42 Cliché de diffraction électronique de nanoparticules synthétisées par ablation laser d'une cible de cobalt dans l'eau, anneaux correspondant aux plans du CoO cfc.

L'écart étant inférieur au pourcent pour un grand nombre d'anneaux, on peut affirmer sans aucun doute que les entités obtenues par ablation laser d'une cible de cobalt dans l'eau sont des particules nanométriques de CoO avec une structure cfc.

Ligne	Diamètre mesuré	CoO(cfc) ^c	écart	h	k	l
1 ^{ère}	2,48Å	2,4602Å	0,80%	1	1	1
2 ^{ème}	2,12Å	2,1307Å	0,50%	2	0	0
3 ^{ème}	1,52Å	1,5066Å	0,89%	2	2	0
4 ^{ème}	1,31Å	1,2848Å	1,96%	3	1	1
5 ^{ème}	1,23Å	1,2302Å	0,02%	2	2	2
6 ^{ème}	1,07Å	1,0653Å	0,44%	4	0	0

Tableau II-3 Comparaison entre les raies mesurées sur le cliché de diffraction et les raies indexées du CoO(cfc)

^c fiche JCPDS 43-1004

La Figure II-43, représente un cliché MET à haute résolution, on remarque tout d'abord que les agrégats sont assez petits (quelques nm) et on discerne les plans interatomiques.

L'agrandissement de la Figure II-43 montre par exemple un cluster avec les plans 220 de la structure fcc du CoO ainsi que la valeur de la distance interéticulaire.

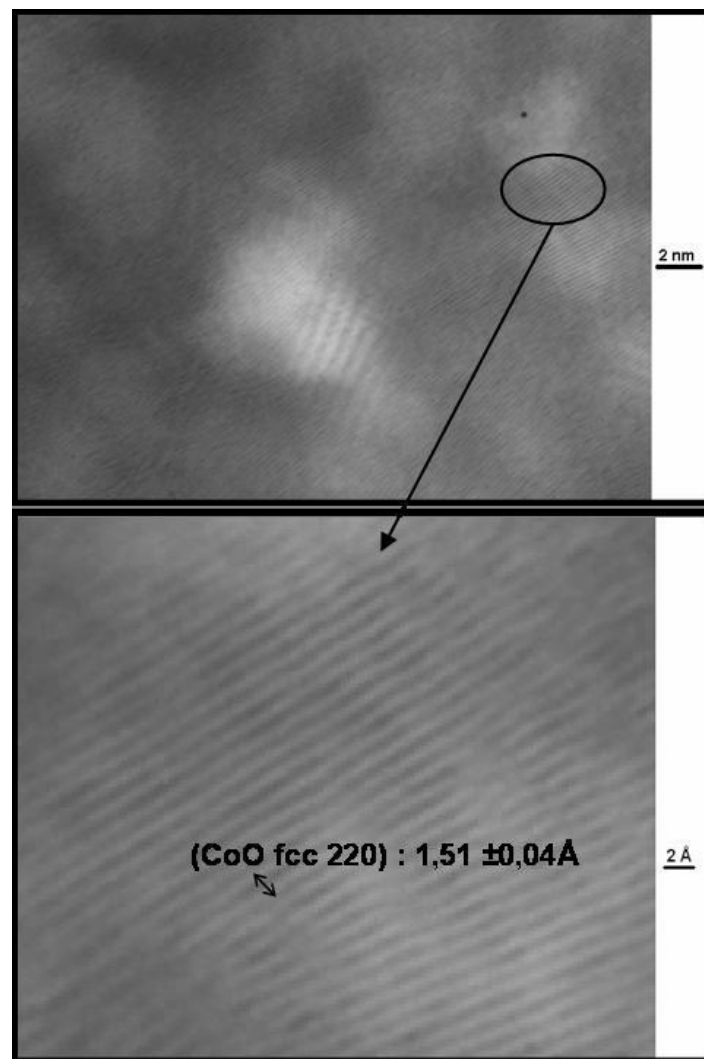


Figure II-43 Images MET haute résolution avec les plans atomiques. Grossissement : $\times 800000$.

Ainsi, les analyses MET et celles de spectrométrie d'absorption dans l'UV-visible montrent que l'ablation laser d'une cible de cobalt dans l'eau par notre procédé permet d'obtenir des suspensions de colloïdes nanométriques de CoO à structure fcc de tailles inférieure à 10 nm et assez homogènes par contre ces particules seraient faiblement magnétiques car elle ne s'organise pas spatialement en chapelet comme le feraient des

particules fortement magnétiques et surtout car elles sont composées de CoO qui est superparamagnétique pour des nanoparticules de quelques nanomètres de rayon⁶².

De plus cette analyse confirme que la vaporisation thermique est importante dans l'eau car les particules obtenues sont très petites et ne conservent pas la structure de la cible, étant apparemment entièrement oxydées en CoO au contact de l'eau.

II.8.4.b. Dans l'éthanol

Une suspension colloïdale synthétisée par ablation laser d'une cible de cobalt à une fluence de 6 J/cm^2 dans une hauteur d'éthanol de 5 mm a été observée au MET, après séchage.

La Figure II-44 montre un cliché MET en champ clair de la suspension séchée, réalisé à un grossissement de 50000.

Les nanoparticules obtenues sont de formes sphériques et bien moins homogènes en taille que celles préparées dans l'eau, avec des particules de 3 nm de diamètre à des particules d'une trentaine de nanomètre de rayon.

Contrairement à ce que nous avons observé pour les nanoparticules synthétisées dans l'eau qui étaient dispersées, dans l'éthanol elles sont organisées en chapelet ce que nous avons attribué au caractère magnétique du cobalt. On peut même voir dans l'agrandissement de la Figure II-44 des agrégats organisés en pentagone.

Après traitement de l'image de la Figure II-44 par seuillage il a été possible de déterminer la distribution en taille des nanoparticules de la suspension (encadré Figure II-44).

La distribution a été ensuite assez bien approchée par une lorentzienne ($R^2=0,92$) par un logiciel de traitements de données scientifiques.

Les paramètres de la lorentzienne sont un rayon de particule moyen d'environ 5 nm pour une dispersion d'environ 9 nm.

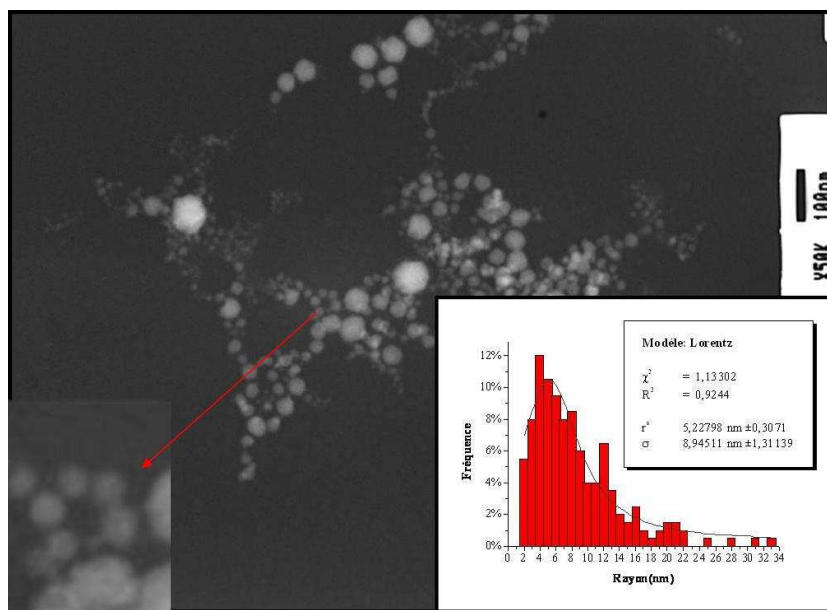


Figure II-44 Image TEM de la suspension séchée après ablation laser dans l'éthanol, grossissement : $\times 50000$. Encadré : distribution en taille.

Les études des clichés de diffraction (Figure II-45) n'ont pas donné de résultats probants, les anneaux de diffraction étant trop diffus pour pouvoir en tirer des informations pertinentes sur la structure cristalline des nanoparticules préparées par ablation laser dans l'éthanol.

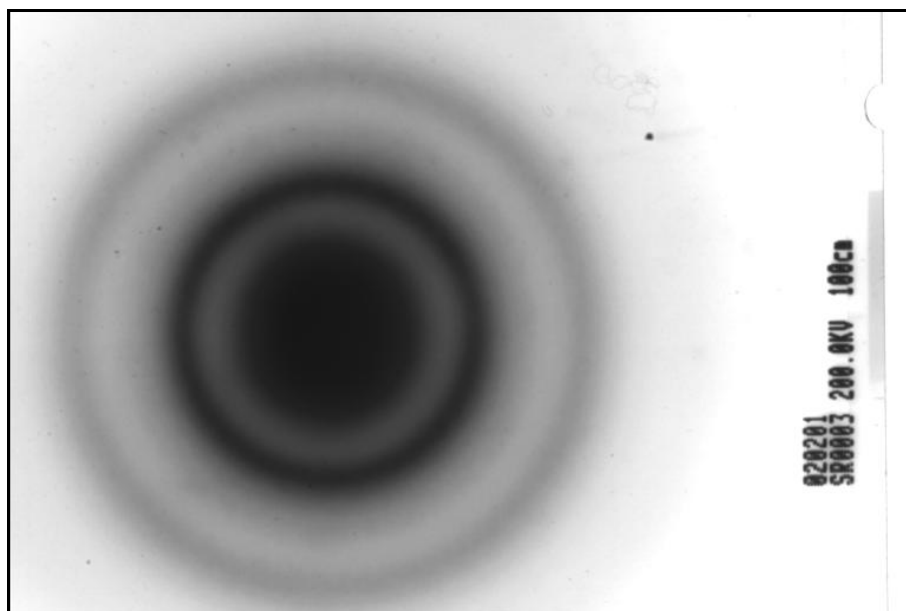


Figure II-45 Cliché de diffraction électronique de nanoparticules de cobalt préparées dans de l'éthanol.

Cela peut provenir des tailles diverses des agrégats obtenus, en effet comme la distance interréticulaire pour une même structure cristalline diminue avec la taille des l'agrégats, s'il y a une certaine continuité dans la distribution en taille des agrégats, il y aura donc un élargissement des anneaux de diffraction.

Une autre explication peut être la présence de plusieurs phases cristallines parmi les agrégats, ce phénomène étant amplifié par le précédent.

Devant ce manque d'informations des clichés de diffraction, une autre approche pour déterminer la structure des nanoparticules a été abordée.

En effet, les clichés de haute résolution contrairement au cliché de diffraction sont quant à eux assez précis, la présence des plans interatomiques étant clairement visible.

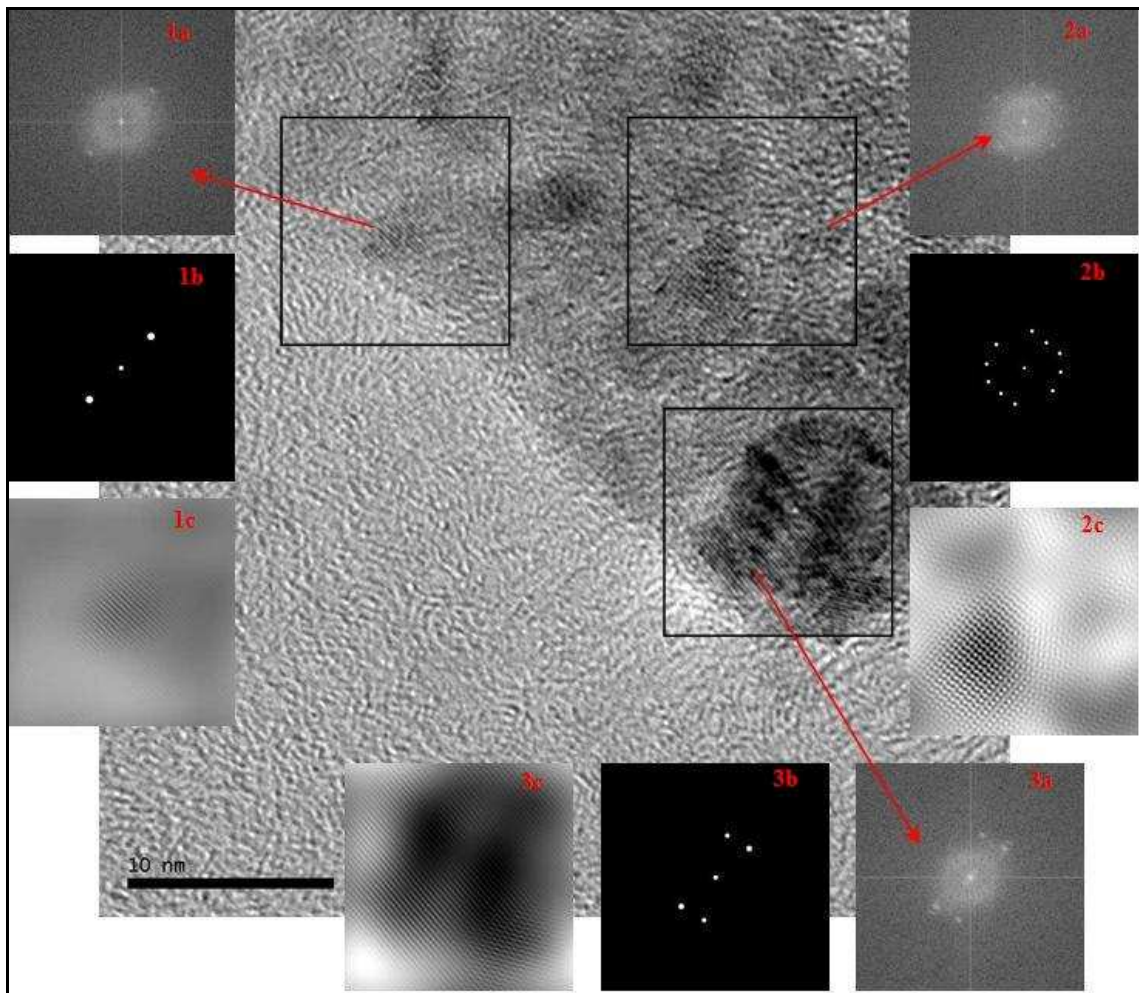


Figure II-46 Traitement en transformée de Fourier d'un cliché MET

Néanmoins, la mesure directe des distances interréticulaires n'est pas envisageable car elle n'est pas assez précise et un traitement informatique des clichés de haute résolution est

nécessaire afin d'avoir accès à des distances interplanaires "mesurables"(Figure II-46 et Figure II-47).

Le traitement d'image consiste tout d'abord en la transformée de Fourier d'une zone carrée intéressante de l'image à analyser où des plans atomiques sont visibles.

La transformée de Fourier obtenue est généralement constituée d'un point lumineux central et d'autres points lumineux symétriques par rapport au point central. Malheureusement, l'image obtenue est très bruitée (Figure II-46-1a, 2a, 3a et Figure II-47-1a, 2a).

Un traitement numérique utilisant plusieurs filtres permet d'extraire le signal du bruit pour ne garder que les points lumineux correspondant aux différents plans (Figure II-46-1b, 2b, 3b et Figure II-47-1b, 2b).

Enfin, un calcul de transformée de Fourier inverse de l'image "débruitée" donne des images nettes des plans atomiques (Figure II-46-1c, 2c, 3c et Figure II-47-1c, 2c).

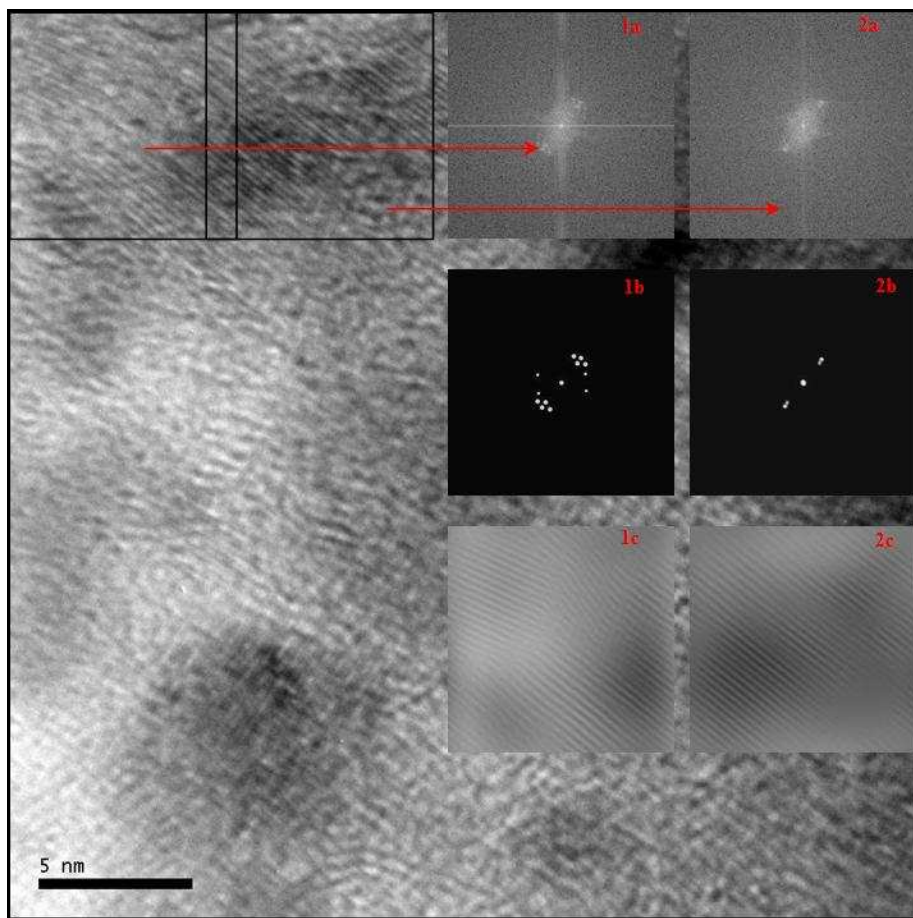


Figure II-47 Traitement en transformée de Fourier d'un cliché MET

Ainsi, on peut voir des nanoparticules isolées avec un seul plan visible (par exemple Figure II-46 1c), des particules adjacentes avec plusieurs plans visibles dans plusieurs directions (par exemple Figure II-47-1c et 2c) ou des particules superposées, les plans formant alors un quadrillage (par exemple Figure II-46-2c).

Pour un calcul précis des distances entre plans atomiques, il suffit de mesurer la distance entre n plans et de diviser cette valeur par $(n-1)$, évidemment plus le nombre n de plans est important, plus précise sera la mesure de la distance interréticulaire.

Ces mesures de distances entre plans hkl sont comparées dans le Tableau II-4 à des valeurs indexées de plans hkl des fiches JCPDS de Co cubique, de Co hexagonal, de CoO cubique et de Co_3O_4 cubique.

Valeurs indexées							
Co hexagonal ^d		Co cubique ^e		Co_3O_4 cubique ^f		CoO cubique ^g	
$d_{hkl}(\text{Å})$	plan(hkl)	$d_{hkl}(\text{Å})$	plan(hkl)	$d_{hkl}(\text{Å})$	plan(hkl)	$d_{hkl}(\text{Å})$	plan(hkl)
2,165	100	2,0467	111	4,6670	111	2,4595	111
2,023	002	1,7723	200	2,8579	220	2,1300	200
1,91	101	1,2532	220	2,4372	311	1,5061	220
1,480	102	1,0688	311	2,3335	222	1,2844	311
1,252	110	1,0233	222	2,0208	400	1,2298	222
1,149	103			1,6500	422	1,0650	400
1,083	200			1,5556	511	0,9773	331
1,066	112			1,4289	440	0,9526	420
1,047	201			1,3663	531	0,8696	422
1,015	004			1,2781	620	0,8198	511
				1,2327	533		
				1,2186	622		
				1,1667	444		
Valeur des distances interplanaires d_{hkl} mesurées au MET (Å)							
2,145±0,045		2,19±0,03		2,29±0,07		2,28±0,06	

Tableau II-4 Valeurs indexées des plans hkl du cobalt et de ses oxydes.

^d fiche JCPDS 05-0727

^e fiche JCPDS 15-0806

^f fiche JCPDS 73-1701

^g fiche JCPDS 43-1004

Ces comparaisons montrent que les plans visibles sur les clichés de haute résolution, correspondent :

- soit aux plans (100) du cobalt à structure hexagonale compacte (Figure II-48 et Figure II-49-2) cependant la valeur mesurée de d_{hkl} sur la Figure II-48 est litigieuse car du fait de l'incertitude des mesures, elle peut aussi correspondre aux plans (200) de l'oxyde de cobalt CoO mais les mesures des distances interréticulaires de la Figure II-49 permettent de supprimer cette hypothèse.
- soit aux plans (222) de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 à structure cubique à face centrée (Figure II-49-1 et 3).

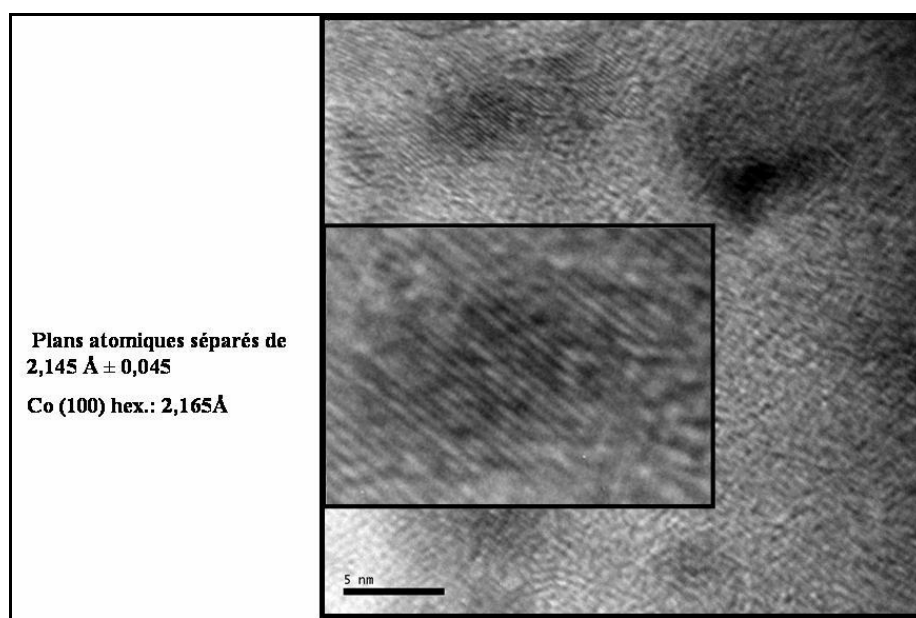


Figure II-48 Image haute résolution au TEM avec les plans atomiques.

Finalement, les analyses MET et celles de spectrométrie d'absorption dans l'UV-visible montrent que l'ablation laser d'une cible de cobalt dans l'éthanol par notre procédé permet d'obtenir des suspensions de colloïdes sphériques nanométriques de Co hexagonal et de Co_3O_4 cubique avec une distribution en taille (rayon) centrée sur 5 nm avec une dispersion de 9 nm, ces particules sont sûrement magnétiques compte tenu du fait de leur organisation spatiale et surtout car elles sont constituées de Co et de Co_3O_4 cristallins qui sont tous les deux des matériaux magnétiques, le Co_3O_4 étant antiferromagnétique et le Co ferromagnétique⁶³.

Ces résultats confirment aussi la prédominance de l'explosion de phase lors de l'ablation de la cible dans l'éthanol, en effet les particules présentent une distribution en taille assez étendue et le fait de retrouver la structure du Co indique sûrement que les particules sont oxydées en surface en Co_3O_4 au contact de l'éthanol après l'ablation, seul le cœur étant du cobalt.

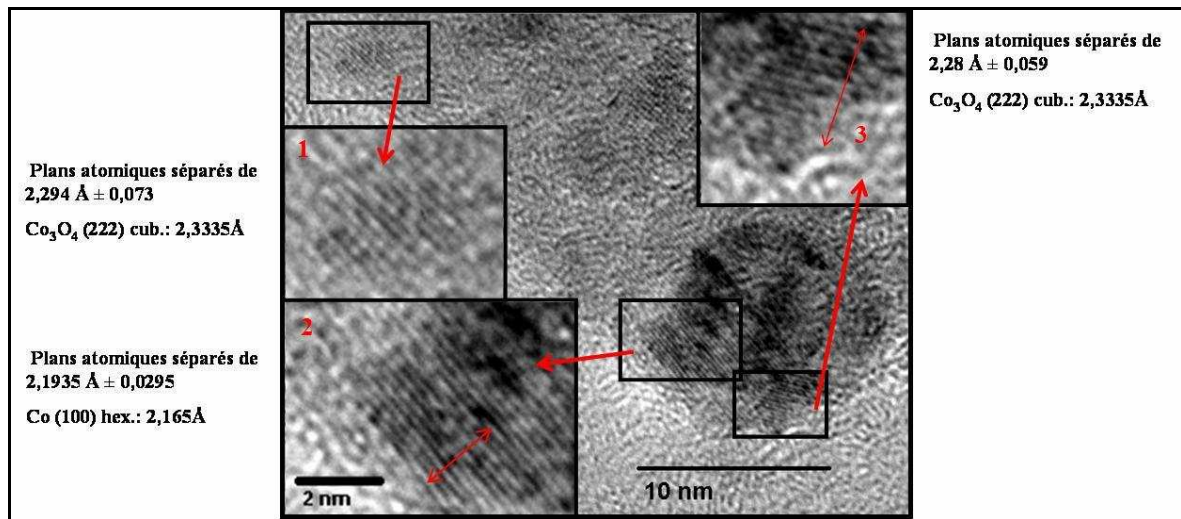


Figure II-49 Image haute résolution au TEM avec les plans atomiques.

II.9. Enrobage de nanoparticules de cobalt par de la silice

Les nanoparticules de cobalt sont intéressantes car elles peuvent servir à transporter des médicaments vers un organe précis⁶, leur localisation dans l'organisme étant due à leurs propriétés magnétiques qui en font de très bons traceurs magnétiques. Mais rappelons que les nanoparticules magnétiques de cobalt, prises telles quelles, ont une grande sensibilité ce qui les rend très instables en tant que vecteur de médicaments dans l'organisme et de plus elles ont tendance à s'agglomérer. Ainsi, il est important de pouvoir les enrober d'une couche d'un matériau plus stable comme la silice^{13, 14} qui est très stable chimiquement et qui peut être fonctionnalisée pour transporter des médicaments, en plus, la silice empêche l'agrégation et la dégradation des nanoparticules de cobalt.

Les nanoparticules en suspension synthétisées par notre procédé d'ablation laser dans l'éthanol semblent adéquates pour être utilisées en tant que traceurs magnétiques car même si elles sont oxydées en Co_3O_4 , elles montrent un comportement magnétique important.

Dans la suite, nous étudierons l'enrobage de ces nanoparticules a posteriori par une méthode chimique, la méthode de Stöber.

II.9.1. Méthode de Stöber

Une méthode de Stöber qui permet de synthétiser des billes de silice de 300 nm de diamètre a été utilisée pour enrober les nanoparticules de cobalt synthétisées par LAL, il s'agit d'une méthode développée par Enomoto *et al*⁶⁴.

Les méthodes de Stöber⁶⁵ permettent de synthétiser des sphères de silice monodisperses de taille contrôlée micronique ou submicronique. Il s'agit de méthodes de précipitation par hydrolisation d' alkyl silicates et de la condensation subséquente d'acide silicique dans des solutions d'eau et d'alcool. Une base, généralement de l'ammoniac, est utilisée comme catalyseur morphologique.

La solution d'enrobage utilisée ici, est composée par 0,2 mol/L d'un précurseur de silice, le tetraethylorthosilicate (TEOS), de 0,6 mol/L d'ammoniac et de 3,2 mol/L d'eau.

On ajoute à cette solution quelques mL de suspension colloïdale de cobalt synthétisée par ablation laser dans l'éthanol.

Cette mixture est ensuite agitée pendant 80 minutes à 90°C.

II.9.2. Observation « à l'œil nu » des suspensions

La couleur de la suspension de particules enrobées est blanche avec une légère teinte grisâtre mais après un certain temps, un dépôt gris sombre demeure au fond de la suspension, il est surmonté d'une suspension blanche et le haut de la suspension est translucide.

II.9.3. Morphologie

Les observations au microscope électronique à transmission du dépôt gris au fond de la suspension montrent que les billes ont une taille homogène, Figure II-50.

Leur diamètre moyen est d'environ 410 nm avec un écart type de seulement 40 nm.

La taille des billes est plus grande que celle préparée par la méthode de Enamoto *et al*, sans nanoparticules de cobalt, 400 nm en gros au lieu de 300 nm. Cela peut être imputé à un cœur des billes constituées de nanoparticules de cobalt.

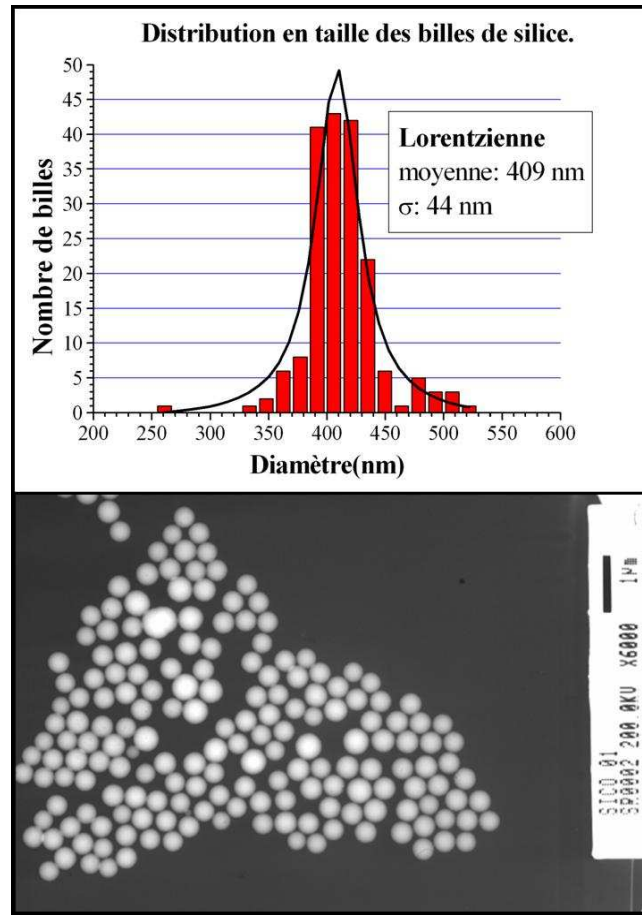


Figure II-50Bas : Image TEM de billes de silice, grossissement : $\times 6000$. **Haut :** distribution en taille.

A plus fort grossissement, Figure II-51, on remarque nettement que les billes sont formées d'un cœur constitué de plusieurs nanoparticules. Le nombre de particules au sein du cœur va de une seule à une vingtaine. Seule une petite proportion de billes ne contient pas de nanoparticule.

De plus, le cas de bille avec une seule nanoparticule au cœur est assez rare. Ce fait a été attribué à un manque de dispersion des nanoparticules de cobalt à l'intérieur de la suspension.

Pour obtenir, une plus grande proportion de billes à cœur "mono nanoparticulaire" il est donc nécessaire de réduire la concentration en nanoparticules ou d'utiliser un dispersant.

Néanmoins, les nanoparticules sont rassemblées au centre des billes de silice et aucune nanoparticule de cobalt n'est observable au bord ou en dehors des billes.

Les nanoparticules de cobalt sont globalement sphériques et leur diamètre est de l'ordre de plusieurs nanomètres tandis que l'épaisseur de la « coquille » en silice (entourant le cœur constitué d'agglomérats de nanoparticules de cobalt) à une distribution centrée à 90 nm d'épaisseur avec un écart type de 10 nm.

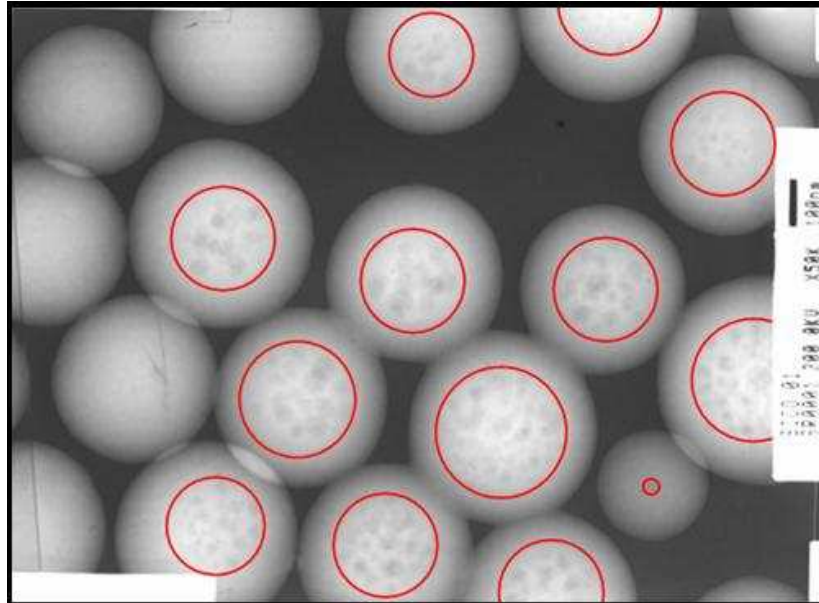


Figure II-51 Image TEM de billes de silice constituées d'un cœur de nanoparticules de cobalt. Grossissement : $\times 50000$.

En ce qui concerne la structure multiparticulaire des cœurs elle est assez disparate, cependant deux types différents de structure semblent émerger.

La première structure, type I, montrée sur la Figure II-52 (En bas à gauche) est une structure hétérogène en terme de taille de particules. De plus, les particules sont agglomérées sans former de structure géométrique claire.

Quant à la seconde structure, type II, Figure II-52 (en bas à droite), elle consiste en des particules de tailles homogènes, géométriquement structurées. Sur l'image présentée, elles forment un pentagone comme déjà observé sur la Figure II-44 traduisant clairement un caractère magnétique.

Finalement, dans le cas de cœur constitué d'une seule particule, Figure II-52 (en haut), le diamètre de la nanoparticule de cobalt est d'environ 30 nm pour une bille de silice de 240 nm de diamètre.

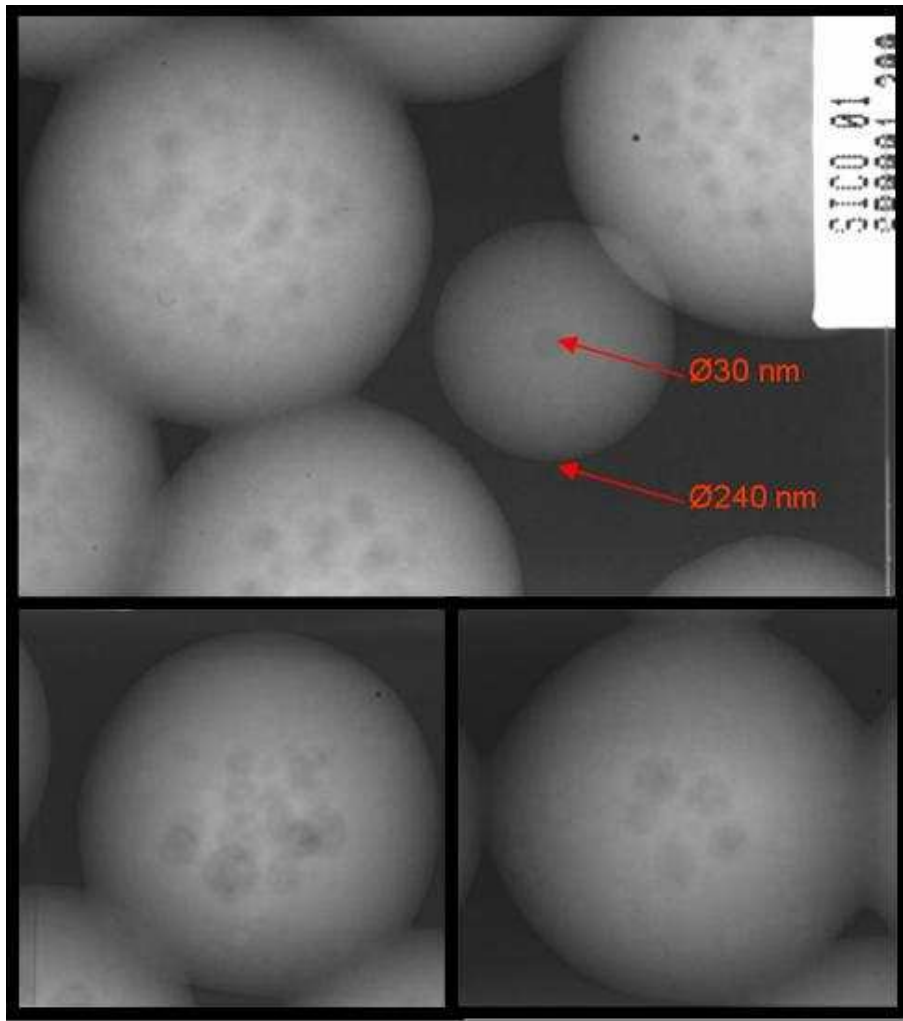


Figure II-52 Haut : Exemple de bille de silice avec un cœur constitué d'une seule nanoparticule. Bas : Billes de silice avec un cœur multiparticulaire de type I et de type II.

La taille de la bille est plus petite dans ce cas là que pour un cœur multiparticulaire ou en l'absence de cœur.

II.10. Caractérisation de suspensions colloïdales de nanoparticules d'argent synthétisées par ablation laser sous liquide.

Les nanoparticules d'argent en suspension dans une solution, supportée sur un substrat ou incorporé dans des matrices organiques ou inorganiques présentent des propriétés physiques et chimiques qui sont dépendantes de leur forme et de leur taille.

En ce qui concerne les propriétés optiques, les nanoparticules d'argent sont d'un grand intérêt grâce à leur importante nonlinéarité optique du troisième ordre et de leur pic de résonance plasmon de surface (RPS) très prononcé qui en font des applications potentielles dans les guides d'ondes optiques et les interrupteurs optiques^{66, 67}. Le pic RPS dépend des propriétés diélectriques du milieu environnant et des phénomènes d'adsorption à l'interface solide-solution^{68, 69} en plus de la forme et de la taille.

Les nanoparticules d'argent présentent aussi des effets de tailles remarquables pour les propriétés biologiques et au niveau médical. Il a été prouvé récemment que le virus du VIH-1 se liait exclusivement à des particules d'argent de 1 à 10 nm⁷⁰ et que les nanoparticules d'argent montraient une excellente activité antibactérienne contre *E.coli*⁷¹.

Pour l'investigation des propriétés optiques, la spectrométrie d'absorption de suspensions colloïdales de nanoparticules d'argent est intéressante car elle permet de repérer le pic de résonance plasmon qui est, contrairement au cobalt, présent dans le visible.

De la connaissance de la position et de la forme du pic on peut calculer le diamètre optique des nanoparticules. En effet, Doyle⁷² propose l'expression suivante pour le calcul de la taille moyenne des agrégats :

$$D_{opt} = \frac{v_F \lambda^2}{\pi c \Delta \lambda_{1/2}}$$

Équation II-22

Avec D_{opt} diamètre optique de l'agrégat, c la vitesse de la lumière dans le vide, v_F vitesse de Fermi des électrons dans le métal, λ position du pic et $\Delta \lambda_{1/2}$ largeur du pic à mi-hauteur. Pour l'argent, la valeur de v_F est de $1,39 \cdot 10^8$ cm/s⁷³.

Des expériences d'ablation laser d'une cible d'argent ont été effectuées pendant 40 min dans l'eau et dans l'éthanol, pour une fluence de 6 J/cm² et pour une hauteur de liquide de 5 mm.

La couleur des suspensions obtenues est jaunâtre si on utilise l'eau comme solvant et presque translucide dans l'éthanol.

II.10.1. Caractérisation de suspensions colloïdales d'argent élaborées dans l'eau

La Figure II-53 montre le spectre d'absorption de cette suspension selon que l'échantillon analysé ait été pris en bas ou en haut de la suspension.

Le spectre d'absorption de la Figure II-53 montre tout d'abord une absorption élevée dans l'UV typique des transitions interbandes des métaux nobles. De plus, le pic de résonance du plasmon de surface des agrégats se détache clairement à une valeur d'environ 402 nm et un léger épaulement est visible aux alentours de 250 nm qui peut être consécutif à un phénomène d'oxydation.

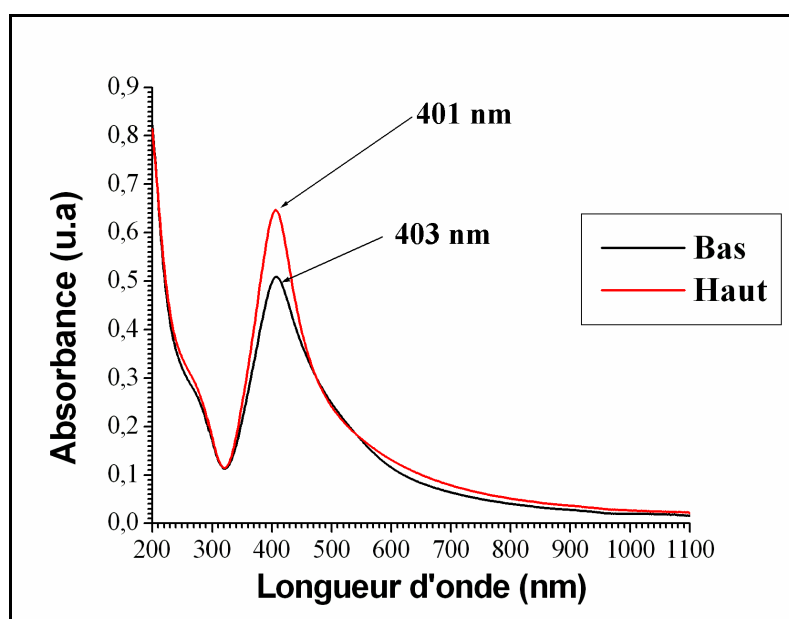


Figure II-53 Spectre d'absorption de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau selon la hauteur dans la suspension.

L'étude du graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ donne une valeur de l'énergie de bande interdite optique de 5,4 eV soit 230 nm, voir Figure II-54.

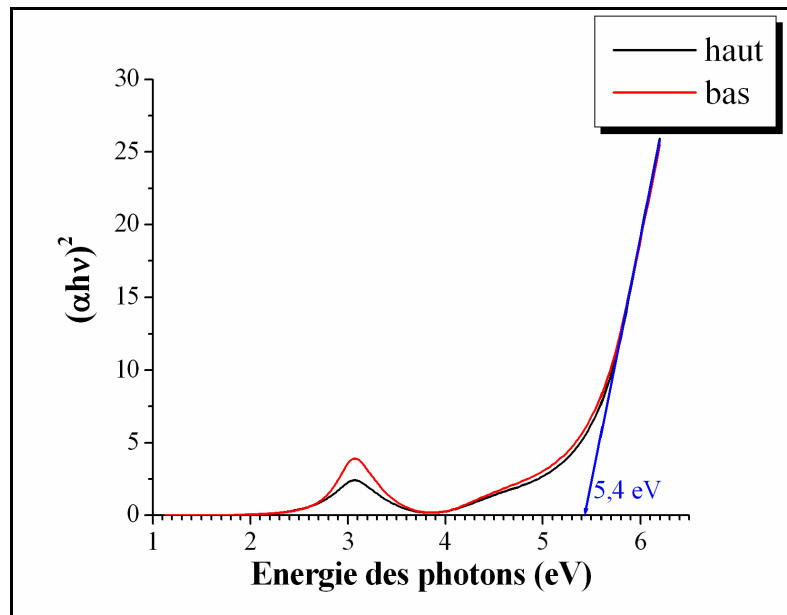


Figure II-54 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau.

La Figure II-55 montre l'approximation du pic de résonance plasmon par une Lorentzienne, pour $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv .

La largeur à mi-hauteur de 0,48 eV pour les agrégats du bas de la suspension correspond à une valeur de $\Delta\lambda_{1/2}$ égale à 62 nm ce qui pour une longueur d'onde de résonance plasmon de 401 nm correspond à une valeur de D_{opt} égale à 3,8 nm.

La largeur à mi hauteur de 0,59 eV pour les agrégats du haut de la suspension correspond à une valeur de $\Delta\lambda_{1/2}$ égale à 79 nm ce qui pour une longueur d'onde de résonance plasmon de 403 nm donne une valeur de D_{opt} égale à 3,0 nm.

Les particules du fond de la suspension ont donc un diamètre supérieur à celles du haut.

On a pu vérifier de manière originale que la taille des nanoparticules est plus petite en haut de la suspension qu'en bas, ce qui est dû à l'effet de la gravité. En effet, les particules dans la suspension sont soumises à la pesanteur et au mouvement brownien qui les empêche de se déposer au fond de la suspension, donc plus les particules sont grosses, plus elles sont lourdes et plus l'effet de la pesanteur sera important donc elles se trouveront plus bas dans la suspension.

Ainsi le diamètre moyen optique des nanoparticules d'argent synthétisées par ablation laser d'une cible d'argent dans l'eau est compris entre 3 et 4 nm.

Cependant comme le spectre d'absorption montre un épaulement faisant penser à un phénomène d'oxydation, il est possible que le diamètre optique calculé corresponde au diamètre du cœur en argent pur d'une particule plus grosse oxydée.

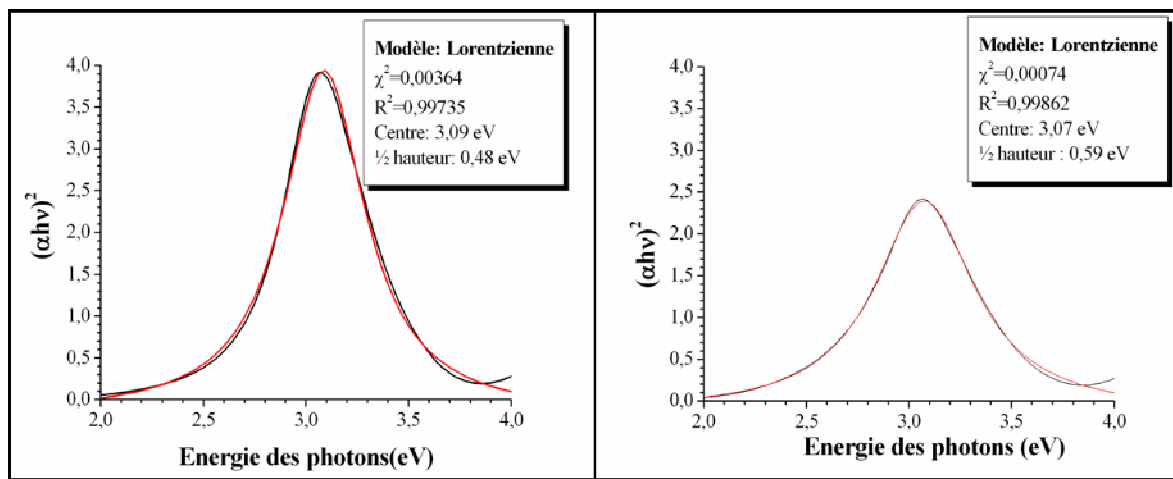


Figure II-55 Pics de résonance plasmon de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau, gauche : en bas de la suspension, droite : en haut de la suspension.

II.10.2. Caractérisation de suspensions colloïdales d'argent élaborées dans l'éthanol

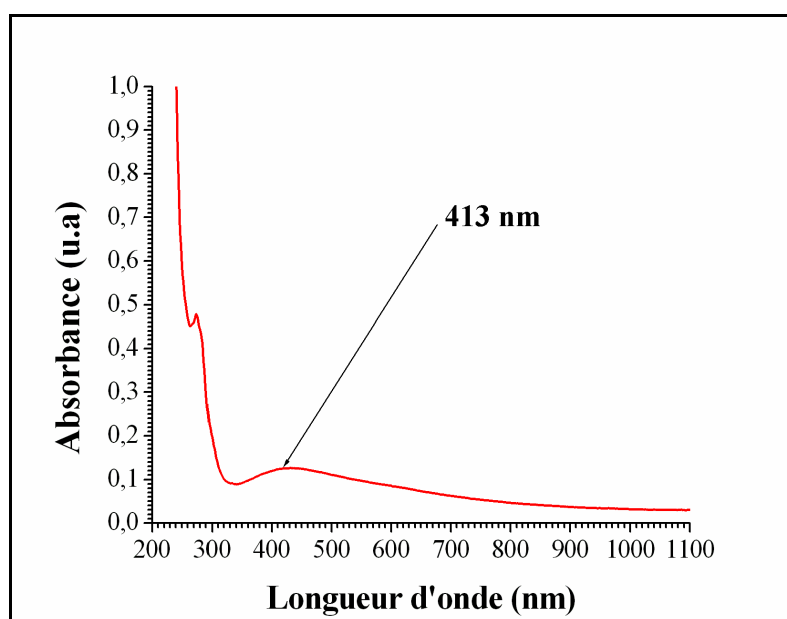


Figure II-56 Spectre d'absorption de colloïdes d'argent synthétisés dans l'éthanol.

Une suspension colloïdale de nanopoudres d'argent a été synthétisée par ablation laser d'une cible d'argent à une fluence de 6 J/cm^2 dans une hauteur d'éthanol de 5 mm.

Le spectre d'absorption de la suspension montre un pic plasmon vers 413 nm moins intense que dans l'eau ainsi qu'un pic assez net à 274 nm différent de celui observé dans l'eau (250 nm) correspondant probablement à un phénomène d'oxydation différent..

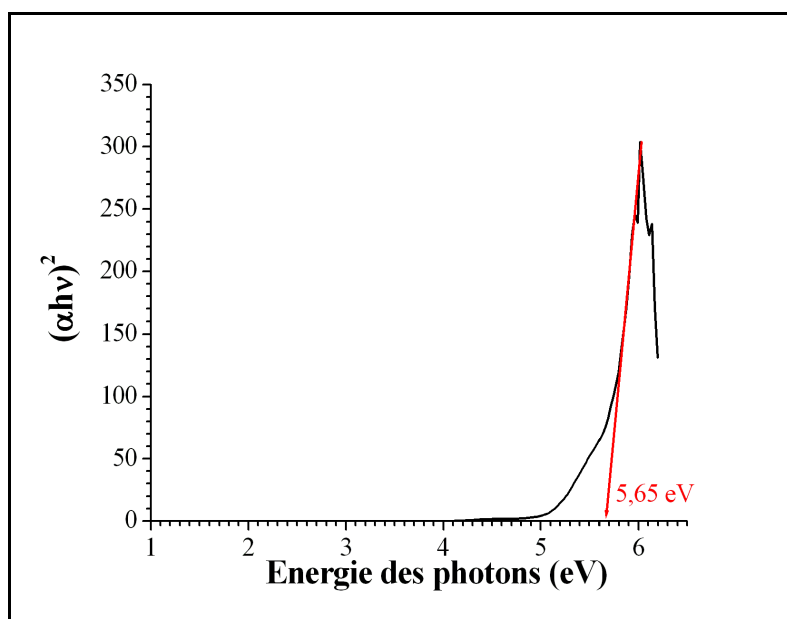


Figure II-57 Calcul de l'énergie de bande interdite optique pour des colloïdes d'argent synthétisés dans l'éthanol.

L'étude du graphe de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ (Figure II-57) donne une valeur de l'énergie de bande interdite optique de 5,65 eV (219 nm), légèrement supérieure à ce que nous avons obtenu pour les agrégats synthétisés dans l'eau (5,4 eV) ce qui laisse présager d'une distribution en taille, d'une forme ou d'une oxydation des particules différentes.

La Figure II-58 montre l'approximation du pic de résonance plasmon par une lorentzienne, pour $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.

La largeur à mi hauteur de 1,6 eV correspond à une valeur de $\Delta\lambda_{1/2}$ égale à 240 nm ce qui pour une longueur d'onde de résonance plasmon de 413 nm donne une valeur de D_{opt} égale à 1,05 nm.

Comme précédemment, il est possible que le diamètre optique calculé soit celui d'un cœur d'une particule plus grosse oxydée mais il est toutefois plus petit que lors de la synthèse dans l'eau traduisant une taille de nanoparticules plus petite ou une oxydation plus importante

dans l'éthanol (confirmé par un pic d' « oxydation » plus intense et un pic plasmon moins intense).

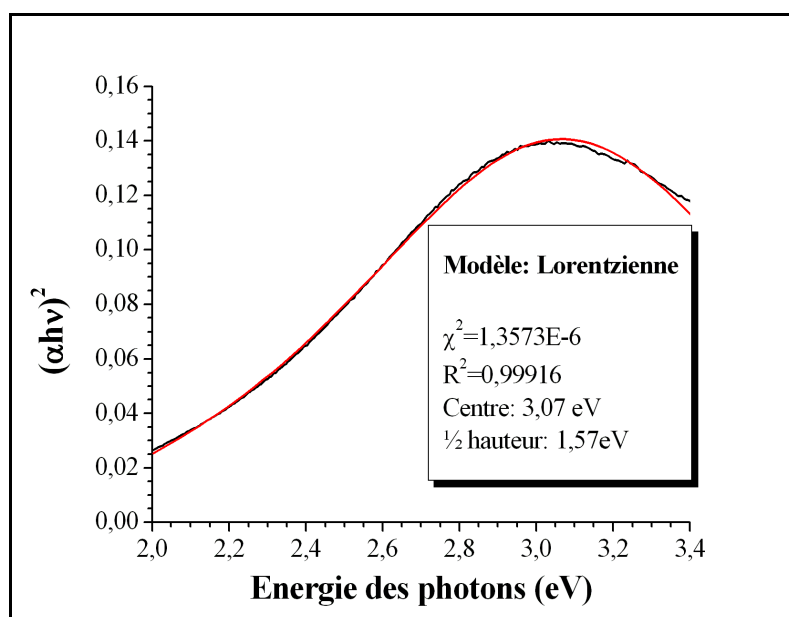


Figure II-58 Pic de résonance plasmon de colloïdes d'argent dans l'éthanol.

Selon Jian *et al.*⁵⁰, un pic à 470 nm apparaît si les particules sont agglomérées. En effet, cette longueur d'onde résulte selon la théorie de diffusion de Mie du mode d'oscillation plasma longitudinal^{74, 75} le long de l'axe des nanochaînes de particules d'argent.

Sur les graphes de spectrométrie d'absorption des colloïdes dans l'eau et dans l'éthanol on n'aperçoit pas de pic à 470 nm donc il semblerait donc que nos agrégats d'argent soient peu agglomérés dans la suspension.

De plus, il a été montré que la longueur d'onde du pic plasmon de nanoparticules d'argent dépend de la forme de ces particules^{76, 77}. Pour un pic de résonance plasmon dans le bleu, la forme des particules est sphérique, dans le vert plutôt de forme pentagonale et dans le rouge de forme triangulaire. La Figure II-59 représente la position du pic plasmon selon la taille et la forme des particules synthétisées par Moch *et al.*⁷⁶ et confirme que nos particules sont sphériques. En effet, le pic de résonance plasmon des suspensions colloïdales de nanoparticules d'argent synthétisées par notre procédé d'ablation laser dans l'eau et l'éthanol se situe entre 400 et 420 nm.

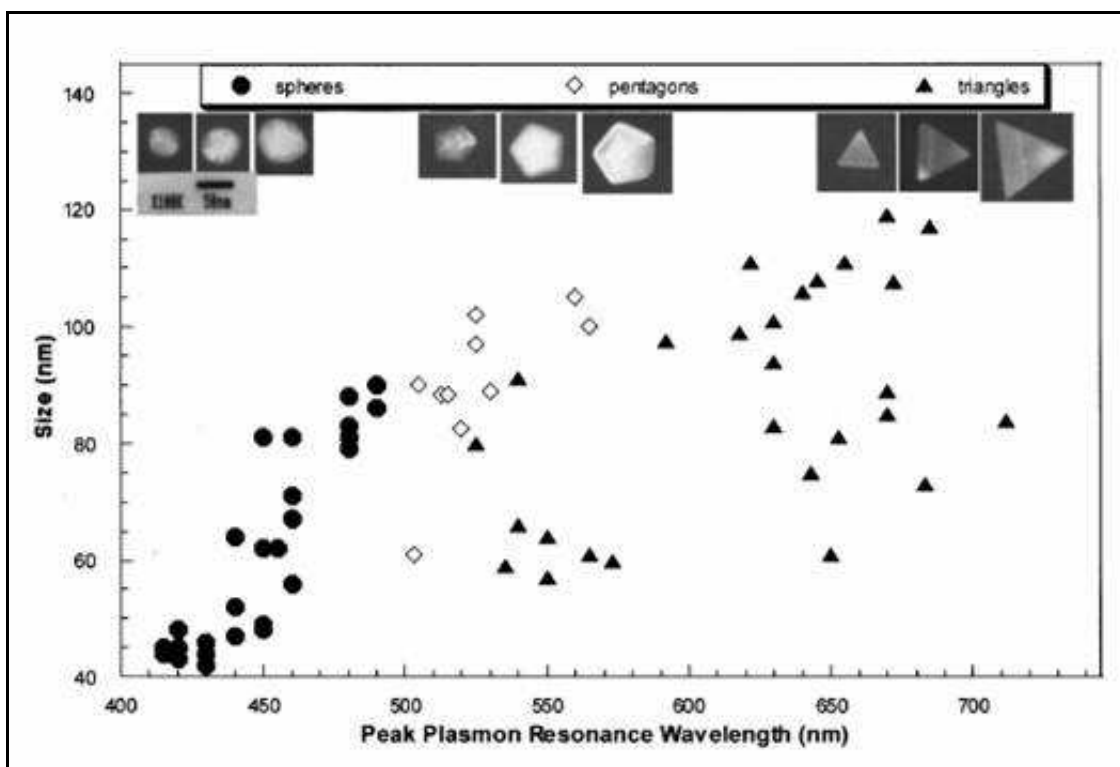


Figure II-59 Position du pic de résonance plasmon selon la forme et la taille de nanoparticules d'argent, Mock *et al.*⁷⁶

II.10.3. Mesure de fluorescence

Les mesures de fluorescence ont été faites sur un spectrophotomètre à fluorescence Cary Eclipse fabriqué par Varian, il couvre une gamme de longueur d'onde allant de 200 à 850 nm.

La luminescence photo-induite peut être causée par l'excitation de paires électron-trou, par la relaxation des électrons excités et par la recombinaison des électrons et des trous.

Dans le cas des nanoparticules de métaux nobles, il faut considérer à la fois les effets de tailles finies et les effets de surface.

Il a été montré que la bande d'énergie se divisait en une série de niveaux énergétiques en termes d'effet de taille quantique^{78, 79} et que la division des niveaux énergétiques deviendrait plus distincte avec la diminution de la taille des agrégats.

Le problème de la distribution statistique des niveaux d'énergie a été considéré pour la première fois par Kubo⁸⁰.

Il donne l'expression suivante pour l'espacement des niveaux :

$$\delta = \frac{E_F}{(3N)}$$

Équation II-23

Où δ est l'espacement entre niveaux d'énergie, E_F désigne l'énergie de Fermi et N représente le nombre d'électrons de conduction.

Pour des nanoparticules d'argent la densité électronique est d'environ $6.10^{22} \text{ cm}^{-3}$ et l'énergie de Fermi de 5,43 eV d'où :

$$\delta(\text{eV}) \cong \frac{(8,7.10^{-18})k_B}{d(\text{cm})^3} \cong \frac{0,75}{d(\text{nm})^3}$$

Équation II-24

Où k_B est la constante de Boltzmann et d le diamètre d'une nanoparticule.

Par exemple, pour des particules de 3 nm de diamètre, l'espacement entre niveaux est d'environ 3.10^{-2} eV et pour des particules de 12 nm de diamètre, il sera de seulement 4.10^{-4} eV ⁵⁰.

En conséquence, cette division des niveaux d'énergie altèrera la structure des niveaux et rendra les transitions électroniques abondantes.

Ainsi, l'émission de photons consécutive à l'excitation comportera d'autant plus de fréquences différentes que la taille de la particule sera importante.

La suspension de colloïdes d'argent synthétisée dans l'eau a été soumise à plusieurs longueurs d'ondes d'excitation au spectromètre en fluorescence (380, 400, 420 et 440 nm) et la réponse en émission a été analysée entre 500 et 700 nm.

On remarque, sur la Figure II-60, qu'à chaque longueur d'onde d'excitation correspondent deux pics d'émission assez étroits excepté pour une excitation à 380 nm où une troisième émission a lieu à 531 nm.

Comme résumé dans le Tableau II-5, on observe que les écarts entre les pics d'émission selon l'excitation sont d'environ de 28 nm pour les premiers pics ($\Delta\lambda_1$) et de 30 nm pour les seconds pics ($\Delta\lambda_2$) alors qu'entre chaque excitation il est de 20 nm.

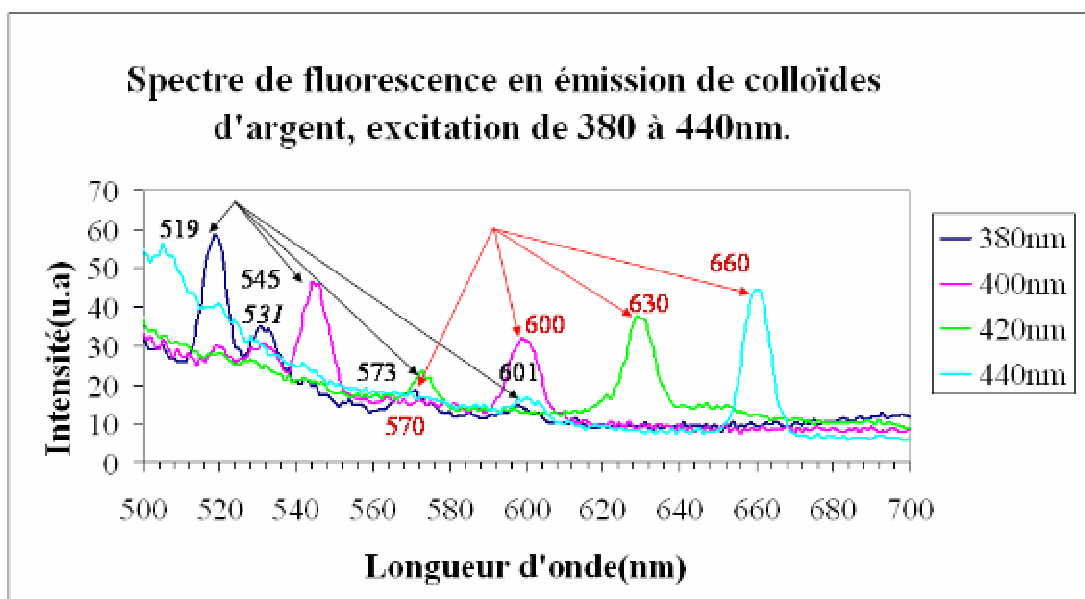


Figure II-60 Spectre de fluorescence en émission de colloïdes d'argent synthétisés dans l'eau.

De plus, l'intensité des premiers pics d'émission diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation passant d'une intensité de 59 à une intensité de 17; tandis que pour les deuxièmes pics d'émission cette tendance s'inverse, l'intensité augmentant de 19 à 45.

Et entre les deux principaux pics d'émission, l'écart $\Delta\lambda$ augmente sensiblement avec la longueur d'onde d'excitation allant de 51 nm à 59 nm (Tableau II-5).

Exc. (nm)	λ_1 (nm)	Intensité λ_1	$\Delta\lambda_1$ (nm)	λ_2 (nm)	$\Delta\lambda_2$ (nm)	Intensité λ_2	$\Delta\lambda$ (nm)
380	519	59		570		19	51
400	545	47	26	600	30	32	55
420	573	24	28	631	31	38	58
440	601	17	28	660	29	45	59

Tableau II-5 Longueurs d'onde d'émission pour différentes excitations et leurs corrélations.

Finalement, l'étalement des pics d'émission nous indique selon l'Équation II-24 que les particules émettrices sont de petite taille.

Et en comparant la Figure II-60 avec la Figure II-30 où les particules émettrices font 12 nm de diamètre et où les pics d'émissions sont assez larges, on peut prédire que la taille moyenne des particules synthétisées dans l'eau est bien inférieure à 10 nm de diamètre.

II.11. Conclusion de la partie II

Grâce au procédé expérimental d'ablation laser sous liquide monté au laboratoire, il est possible de synthétiser des suspensions colloïdales de poudres métalliques cristallisées, sphériques et de tailles nanométriques qui peuvent être enrobées *a posteriori* par de la silice amorphe par la méthode de Stöber.

Nous avons tout d'abord irradié des cibles de cobalt dans différents solvants (eau et éthanol) pour des fluences de 1,5 et 6 J/cm². L'état de surface des cibles irradiées a été observé au microscope électronique à balayage afin de juger du taux d'enlèvement de matière et de son type soit la vaporisation thermique des espèces atomiques de la cible soit l'éjection de gouttelettes fondues par explosion de phase. De ces observations, il semble que le phénomène d'explosion de phase ait lieu pour tous les paramètres mais dans l'eau, il est couplé à la vaporisation thermique, conduisant à une altération plus importante de la surface de la cible. L'augmentation de fluence, augmente évidemment le taux d'ablation mais de façon moins flagrante que le changement de solvant.

Les mesures de spectrométrie d'absorption dans l'UV-visible des suspensions après ablation montrent deux pics d'absorption à 350 nm et 650 nm pour des suspensions colloïdales préparées dans l'eau ainsi qu'une énergie de bande interdite optique de 5,7 eV tandis que pour les suspensions préparées dans l'éthanol, on observe un pic d'absorption à 280 nm et une énergie de bande interdite optique de 4,3 eV. Les pics d'absorption dans l'eau ont été attribués à l'oxydation du cobalt en CoO tandis que le pic d'absorption dans l'éthanol a été attribué à l'oxydation du cobalt en Co₃O₄.

Après séchage, les colloïdes synthétisés par ablation d'une cible de cobalt dans l'eau et l'éthanol à une fluence de 6 J/cm² ont été observés au microscope électronique en transmission (MET).

Dans l'eau, les particules synthétisées sont globalement sphériques de taille assez homogène de 1 à 2 nanomètres de rayon en moyenne, les plus grosses n'excédant pas 10 nm de rayon. Les particules sont très dispersées, elles semblent donc peu magnétisées. Les clichés de diffraction électronique montrent clairement que les particules synthétisées ont la structure cubique à face centrée (c.f.c.) du CoO. Ces résultats confirment les mesures d'absorption et l'observation de l'état de surface.

Dans l'éthanol, les particules synthétisées sont sphériques et plus dispersées en taille que celles synthétisées dans l'eau, de plus elles sont globalement plus grosses. Elles font 5 nm de rayon en moyenne, les plus grosses ayant un rayon d'une trentaine de nanomètres. Les nanoparticules sont organisées en chapelets et en structures polygonales traduisant des propriétés magnétiques. L'étude des clichés de MET en haute résolution couplée à des analyses de Fourier indique que ces particules sont composées de Co hexagonal et de Co_3O_4 c.f.c. Ces résultats confirment les mesures d'absorption et l'observation de l'état de surface.

Des suspensions colloïdales synthétisées par ablation laser d'une cible de cobalt dans l'éthanol ont été enrobées *a posteriori* par de la silice par une méthode de Stöber. On obtient des billes de silice d'une taille homogène d'environ 400 nm de diamètre comportant un cœur constitué de 1 à une vingtaine de nanoparticules de cobalt, l'épaisseur de la coquille étant de 90 nm en moyenne.

Des suspensions colloïdales synthétisées par ablation laser d'une cible d'argent à une fluence de 6 J/cm^2 dans différents solvants (eau ou éthanol) ont été exclusivement caractérisées par des méthodes spectroscopiques (absorption UV-visible et émission en fluorescence).

Dans l'eau, le spectre d'absorption montre un pic fin et intense de résonance plasmon de surface (RPS) à 402 nm ainsi qu'un léger épaulement d' « oxydation » à environ 250 nm. Le calcul de l'énergie de bande interdite optique donne une valeur de 5,4 eV. A partir de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic plasmon, on obtient une valeur du diamètre optique égale à 3 nm en haut de la suspension et à 3,8 nm en bas de la suspension.

Dans l'éthanol, le spectre d'absorption montre un pic RPS large et peu intense à environ 413 nm ainsi qu'un épaulement net d'oxydation à 274 nm. Le calcul de l'énergie de bande interdite optique donne une valeur de 5,65 eV. Le diamètre optique a été estimé à environ 1,05 nm. Ainsi, il semble que les particules soient plus oxydées dans l'éthanol que dans l'eau et que le degré d'oxydation soit différent. De plus, la position du pic plasmon assure que nos particules sont sphériques.

Enfin, l'excitation de la suspension colloïdale synthétisée dans l'eau avec des longueurs d'ondes allant de 380 à 440 nm provoque principalement l'émission en fluorescence de deux pics fins se décalant vers le rouge avec l'augmentation de la longueur d'excitation, de 520 à 600 nm pour le premier pic et de 570 à 660 nm pour le second. Les nanoparticules d'argent synthétisées dans l'eau ont donc une réponse précise en fluorescence,

la finesse des pics d'émission nous confirmant que le diamètre moyen des particules est inférieur à 10 nm.

Partie III. Simulation par dynamique moléculaire de la croissance et de la structure d'agrégats de cobalt.

"L'intérêt du numérique est d'ouvrir de nouveaux champs d'expérimentation. Les images obtenues en visualisant les résultats d'expériences numériques vont permettre de présenter les résultats, non plus comme une suite de chiffres, mais de façon globale, sous forme de courbes ou de tâches. L'idée de faire des facultés de reconnaissance de l'oeil le principal outil d'aide à l'analyse des données ou des résultats de calcul semble naturelle. L'esprit humain qui procède par images mentales demande des images "externes" pour être stimulé, confronté à de nouveaux problèmes, mené sur la voie de nouvelles découvertes et solutions.

Ces images numériques sont plus que de simples intermédiaires entre le chercheur et son modèle: en stimulant les fonctions associatives du cerveau, elles peuvent même devenir les vecteurs de découvertes. Ces formes qui naissent sous l'oeil de l'observateur et qui traduisent un ordre sous-jacent contenu de façon implicite dans les équations révèlent parfois un phénomène inattendu ou bien indiquent la direction à suivre pour attaquer un problème ouvert.(...)

JEAN-FRANCOIS COLONNA in "L'expérimentation numérique par ordinateur"
"La Recherche"-avril 1987

"If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, whatever you wish to call it) that all things are made of atoms – little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied."

RICHARD P. FEYNMAN in Six Easy Pieces, (Addison-Wesley, Reading, 1963), p.4,
"Matter is made of atoms".

III.1. Introduction

III.1.1. L'expérimentation numérique

L'expérimentation sur ordinateur joue aujourd'hui un rôle majeur dans la recherche scientifique.

Avant l'avènement de l'ordinateur et de l'informatique, les sciences physiques étaient caractérisées grâce à une interface entre expérimentation « à la paillasse » et théorie pure et dure. En sciences expérimentales, un système est soumis à toute une batterie de mesures et des résultats sous forme numérique sont obtenus. Par contre dans les sciences théoriques, un modèle du système est construit, généralement sous la forme d'un ensemble d'équations mathématiques. Ce modèle est ensuite validé par sa capacité à décrire le comportement du système physique pour quelques cas précis, suffisamment simples pour pouvoir extraire une solution des équations. Dans la majeure partie des cas, cela implique de considérablement simplifier le modèle pour éliminer les complexités invariablement liées au monde physique réel et ainsi avoir la possibilité de résoudre mathématiquement le problème.

Dans le passé, les modèles théoriques ne pouvaient être testés que dans quelques cas simples correspondant à des circonstances spéciales du modèle mathématique (cas limites et stationnaires, système symétrique, nombre de degrés de liberté limités...). Par exemple, en sciences de la matière condensée, un modèle pour les forces intermoléculaires dans un matériau spécifique ne peut être vérifié que dans le cas d'une molécule diatomique ou pour un cristal infini parfait. Mais même dans ces cas, des approximations devront être requises pour mener à bien le calcul.

Malheureusement, beaucoup de problèmes physiques d'intérêt majeur n'appartiennent pas à la classe de ces circonstances spéciales mathématiques. Parmi ces problèmes on peut citer la physique et la chimie des défauts et des surfaces, les agrégats d'atomes, les molécules organiques, mettant en jeu beaucoup de degrés de liberté, les systèmes désordonnés en général où la symétrie n'est d'aucun secours pour simplifier le problème *et caetera*.

Dans les années cinquante, l'émergence d'ordinateurs rapides (pour l'époque) a changé la donne en insérant un nouvel élément entre théorie et expérimentation : « *l'expérimentation numérique* ».

En expérimentation numérique, le modèle est toujours fourni par les théoriciens mais les calculs sont traités par la machine en suivant une sorte de « recette » (l'algorithme écrit dans un langage de programmation adéquat). De cette manière, de la complexité peut être introduite, avec précaution cependant, et des systèmes plus réalistes peuvent être étudiés ouvrant ainsi la voie à une meilleure compréhension des expérimentations réelles.

Sans aucun doute, le développement des expériences sur ordinateur a substantiellement altéré la relation traditionnelle entre la théorie et l'expérimentation.

D'une part, la simulation numérique a augmenté la demande de modèle plus précis. Par exemple, une simulation de dynamique moléculaire permet de déterminer la température de fusion d'un matériau, modélisé grâce à une certaine loi d'interaction. C'est un test difficile à passer pour le modèle théorique et non accessible dans le passé. La simulation apporte donc « la vie » aux modèles, dévoilant des zones critiques et apportant des suggestions pour les améliorer.

D'autre part, la simulation se rapproche souvent des conditions expérimentales, dans la mesure où les résultats fournis par l'ordinateur peuvent quelquefois être directement comparés avec les résultats expérimentaux. Dans ce cas, la simulation devient un outil extrêmement puissant non seulement pour comprendre et interpréter les expériences au niveau microscopique mais aussi pour étudier des régions qui ne sont pas accessibles expérimentalement ou qui impliqueraient des expériences trop coûteuses comme les phénomènes sous très hautes pressions et/ou températures.

Enfin, l'expérimentation numérique permet de simuler des phénomènes impossibles à concevoir dans la réalité mais qui apportent une grande amélioration de la compréhension du phénomène.

L'imagination et la créativité sont des qualités importantes pour le numéricien.

III.1.2. Théorie ou expérimentation ?

La simulation numérique est ressentie quelquefois comme de la théorie et d'autre fois comme de l'expérimentation.

D'un coté, on travaille encore sur des modèles et par sur du concret, ce qui classe la modélisation parmi les méthodes théoriques.

Mais d'un autre coté, la procédure qui permet de vérifier un modèle par une simulation numérique est assez proche d'une démarche expérimentale : une simulation est lancée puis les résultats sont analysés de la même manière que par les physiciens expérimentaux. Alors comment classer la simulation numérique : théorie ou expérimentation ?

Il n'existe pas de réponse tranchée à cette interrogation : les deux aspects sont des points de vue légitimes ce qui classe l'expérimentation numérique dans une branche à part. Il existe cependant une autre considération importante.

La théorie est traditionnellement basée sur une approche *réductionniste* : la complexité du système est traitée en le réduisant à un ensemble de sous-systèmes plus simples, ces sous-systèmes étant réduits à leur tour jusqu'à ce que les systèmes soient suffisamment simples pour être représentés par des modèles solubles. Quand on regarde seulement la simulation comme un objet pratique pour « vérifier et tester » des modèles dans des situations qui sont trop complexes à manipuler analytiquement, on suppose implicitement que le modèle représente le « niveau théorique » où l'intérêt est concentré.

Mais il est important de réaliser que la simulation peut jouer un rôle plus important et passionnant. Il faut la considérer non pas comme une aide au réductionnisme mais comme une alternative à celui-ci. En effet, la simulation augmente le seuil de complexité qui sépare les problèmes « solubles » des problèmes « insolubles » ce qui permet de se déplacer d'un niveau dans la description de systèmes physiques. Grâce à la simulation, il n'est plus nécessaire de travailler avec des modèles aussi simples que ceux utilisés dans le passé. Cela apporte un nouveau degré de liberté pour explorer et ouvrir des possibilités entièrement nouvelles.

Par exemple, dans le passé, les interactions interatomiques étaient obtenues par des potentiels à deux corps avec une forme analytique simple, tel que les potentiels de Lennard-Jones et de Morse. Maintenant, les potentiels les plus précis contiennent des termes à plusieurs corps et sont déterminés numériquement en reproduisant aussi fidèlement que possible les méthodes du *premier principe*. Ces potentiels nouveaux n'existeraient pas sans la simulation : la simulation n'est pas seulement un lien entre expérimentation et théorie mais elle est aussi un outil puissant pour propulser le progrès dans de nouvelles directions.

III.1.3. Echelles de temps et d'espace caractéristiques en science des matériaux

Les opérations de synthèse de matériaux impliquent des processus très divers étalés sur des échelles spatiales et temporelles différentes. Par exemple la synthèse de matériaux par dépôt par laser impulsif (PLD) met en jeu des réactions chimiques en phase homogène ou hétérogène, des processus d'excitation ou de relaxation d'atomes, des phénomènes d'agrégations à des niveaux divers, de la diffusion de surface qui impliquent des déplacements de l'ordre de 10^{-10} m pour des échelles de temps caractéristiques de 10^{-12} - 10^{-15} s. Tandis que le dépôt d'un film d'environ 10^{-6} m d'épaisseur dans une enceinte de 10^{-1} m nécessite 10^2 à 10^4 s.

Il n'existe généralement pas de modèle capable de décrire l'intégralité des processus mis en jeu en synthèse des matériaux. Des modèles de simulation spécifiques (spécialisés dans un processus précis) doivent être mis en œuvre pour résoudre les équations mathématiques qui traduisent différents sous-ensembles de phénomènes sur des échelles spatio-temporelles bornées.

III.1.4. Les différentes méthodes de simulation aux différentes échelles

Pour le chercheur en science des matériaux qui désire modéliser son système d'étude, un large éventail de méthodes s'offre à lui. Mais chaque méthode est cloisonnée à des échelles spatiales et temporelles spécifiques.

Voici, ci-dessous une liste non exhaustive des méthodes de modélisation numérique implémentées en sciences des matériaux :

- Les calculs *ab initio* (dont fait partie la théorie de la fonctionnelle de densité : DFT) sont surtout utilisés en statique pour déterminer des structures de surface, des énergies de liaisons, des structures d'état de transition, des potentiels interatomiques...
- Les méthodes de dynamique moléculaire quantique de type *Carr-Parinello*⁸¹ permettent de simuler des phénomènes dynamiques mais impliquant un nombre très restreint

d'atomes (une centaine) sur des échelles de temps extrêmement réduites (moins d'une picoseconde).

- Les modèles de *Dynamique Moléculaire Classiques*, qui utilisent des potentiels empiriques pour représenter les interactions électroniques, permettent de simuler des systèmes de plus grande taille (jusqu'à 10000 atomes), sur des durées qui peuvent excéder la nanoseconde.
- Les modèles *Monte-Carlo Classiques* de type Métropolis⁸² permettent de simuler des systèmes de taille comparable mais sans contrôle précis de leur dynamique.
- Les modèles *Monte-Carlo Cinétiques*⁸³ se situent entre l'échelle atomique et l'échelle des milieux continus, et ils sont capables de décrire à la fois des processus assez rapides, qui ne concernent que l'échelle atomique (diffusion de surface, réactions,...) et des évolutions beaucoup plus lentes, qui touchent la micro ou la méso-échelle (formation de microstructure).
- Les modèles utilisés pour simuler la microstructure à l'échelle micro ou mésoscopique (grains ou cristaux des films polycristallins,...) sont des modèles de *Potts*⁸⁴, des modèles *d'Automates Cellulaires*⁸⁵, des modèles *géométriques*, des modèles aux *éléments finis*,...
- Les modèles macroscopiques (transferts thermiques, évolution des contraintes mécaniques...) sont généralement des modèles aux *volumes finis* ou aux *éléments finis* qui permettent de simuler la dynamique d'évolution d'un système en résolvant des systèmes d'équations aux dérivées partielles.

La Figure III-1 présente les échelles accessibles pour les principaux modèles de simulation qu'il est possible de mettre en œuvre en science des matériaux⁸⁶.

Dans le cadre de ce travail, je décrirais essentiellement la méthode de Dynamique Moléculaire que j'ai appliquée à la simulation de la croissance d'agrégats de Cobalt.

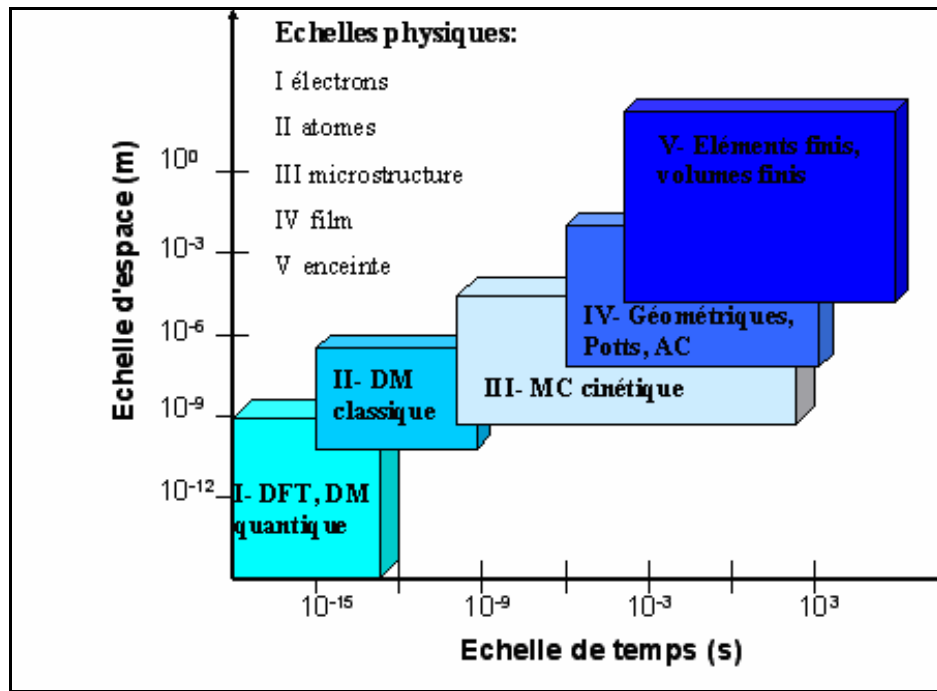


Figure III-1 Principaux modèles de simulation utilisés en science des matériaux.

III.2. La dynamique moléculaire

III.2.1. Historique de la dynamique moléculaire

Voici une liste non exhaustive des premiers articles et auteurs utilisant la dynamique moléculaire.

- Le premier article reportant une simulation de dynamique moléculaire a été écrit par Alder et Wainwright en 1957⁸⁷. Le but de cet article était de trouver le diagramme de phase d'un système de sphères dures, et tout particulièrement les phases liquides et solides. Dans un système de sphères dures, les particules interagissent via des collisions instantanées, et se déplacent comme des particules libres entre chaque collision. Le calcul fut lancé sur un UNIVAC et un IBM 704.
- L'article *Dynamics of radiation damage*⁸⁸ de J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram et G.H.Vineyard du Brookhaven National Laboratory est apparu en 1960 et est probablement le premier exemple d'un calcul de dynamique moléculaire avec un potentiel

continu basé sur une méthode d'intégration en temps aux différences finies. Le calcul pour un système de 500 atomes fut lancé sur un IBM 704 et pris à peu près une minute par pas de temps. L'article traitant de la création de défauts induits par des dommages radiatifs est très bien fait et il est difficile d'imaginer qu'il a été écrit il y a plus de quarante ans.

- Aneesur Rahman de Argonne National Laboratory a été un des plus célèbres pionniers en dynamique moléculaire. Dans son fameux article de 1964 *Correlations in the motion of atoms in liquid argon*⁸⁹, il étudie les propriétés de l'argon liquide en utilisant le potentiel de Lennard-Jones sur un système contenant 864 atomes avec un ordinateur CDC 3600. Les codes de Rahman sont toujours implémentés dans des programmes de dynamique moléculaire du monde entier.
- Loup Verlet calcula en 1967^{90, 91} le diagramme de phase de l'argon à l'aide du potentiel de Lennard-Jones et calcula des fonctions de corrélations pour tester les théories de l'état liquide. Le célèbre procédé de comptage connu sous le nom de *liste de voisinage de Verlet* fut introduit dans ces articles ainsi que « l'algorithme d'intégration en temps de Verlet ». Les transitions de phases dans le même système furent recherchées par Hansen et Verlet quelques années plus tard⁹².

III.2.2. Rôle de la dynamique moléculaire de nos jours

Les domaines d'application de la dynamique moléculaire sont nombreux et divers, en voici quelques exemples.

- **Liquides:** C'est le domaine où tout a commencé ; cependant il reste un travail important. La disponibilité de nouveaux modèles d'interaction réalistes permet d'étudier de nouveaux systèmes, élémentaires et multicomposants. A travers les techniques hors équilibre, les phénomènes de transport tels que la viscosité et le flux de chaleur sont étudiés.

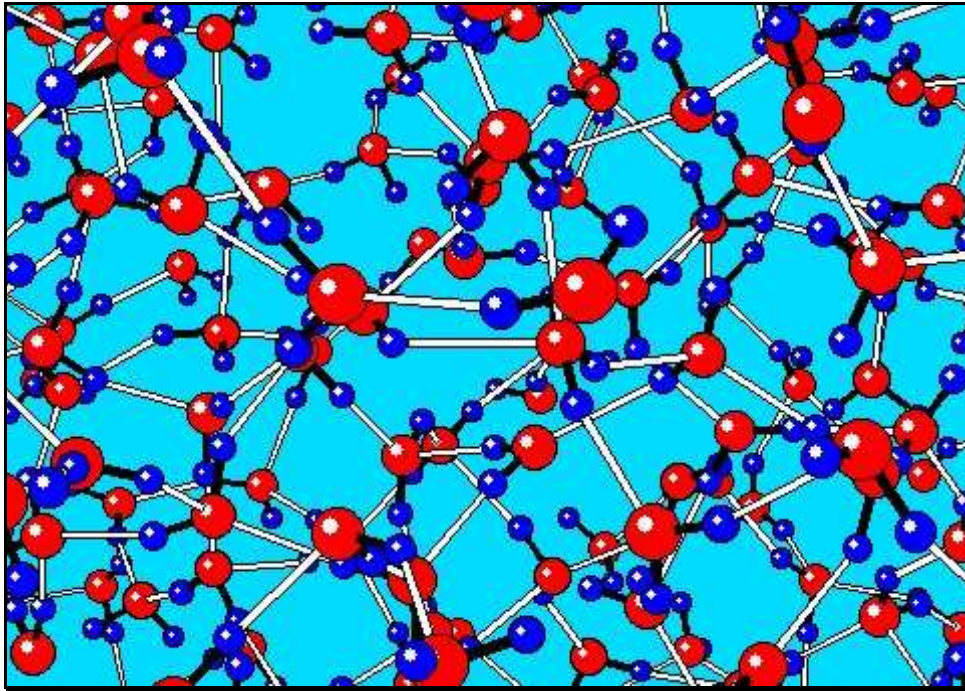


Figure III-2 Simulation en DM de molécules d'eau liquide en utilisant le potentiel MCYL ⁹³

- **Défauts :** L'étude des défauts dans les cristaux en DM a débuté il y a longtemps et reste encore un sujet d'importance, crucial pour leurs propriétés mécaniques et donc d'un intérêt technologique. Le centre d'intérêt s'est déplacé des défauts ponctuels (lacunes, interstices) aux défauts linéaires (dislocations) ou planaires (joints de grains, défauts d'empilement).

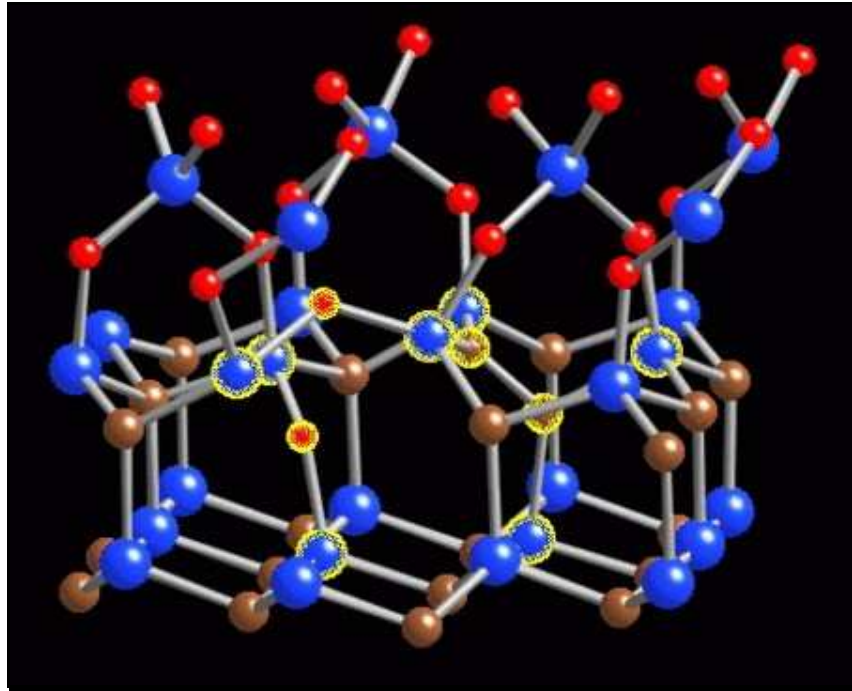


Figure III-3 Défauts à l'interface SiC/SiO₂⁹⁴

- **Fracture :** Sous l'effet d'une action mécanique, les solides se cassent en plusieurs morceaux. Le processus de fracturation peut se produire de différentes manières et avec différentes vitesses dépendant de plusieurs paramètres. L'importance technologique est majeure et la simulation apporte des réponses.

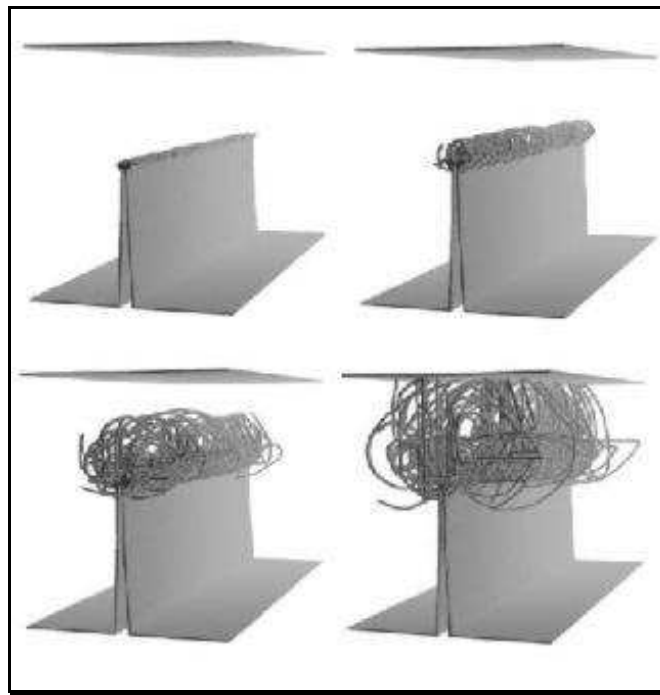


Figure III-4 Propagation de fractures dans un solide cfc⁹⁵.

- **Surfaces** : Les physiques des surfaces ont fait un bond en avant dans les années quatre-vingt grâce à la disponibilité de nouveaux outils expérimentaux avec une résolution microscopique (microscope à effet tunnel, microscope en transmission à haute résolution, techniques de diffusion diverses). La simulation joue encore un grand rôle dans la compréhension de phénomènes tels que les reconstructions de surface, la fusion en surface, la diffusion de surface, la rugosification demandant des échantillons importants et de grands temps de simulation.
- **Friction** : Les recherches de l'adhésion et de la friction entre deux solides sont assez récentes, propulsées par le développement de la microscopie à force atomique. Les bases de la connaissance au niveau macroscopique ont été revisitées et étendues au niveau microscopique.

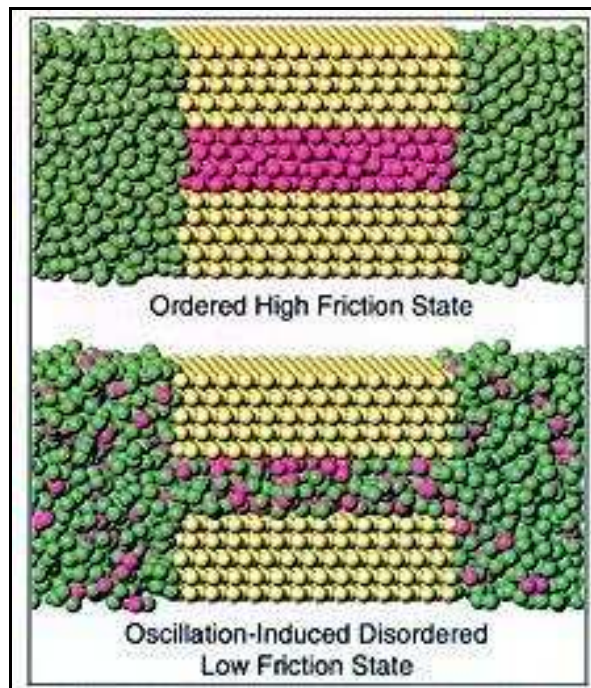


Figure III-5 Réduction de la friction par application d'oscillation à un film moléculaire confiné⁹⁶.

- **Clusters** : Les clusters, agrégats de quelques à plusieurs milliers d'atomes, constituent un pont entre les systèmes moléculaires et les solides, et apportent des caractéristiques innovantes. Il arrive que fréquemment un nombre important de configurations différentes ait des énergies similaires, faisant de la recherche de structures stables un exercice

compliqué. Leurs propriétés de fusion peuvent aussi être différentes de la phase solide, à cause de leur taille finie, la présence de surfaces et de leur anisotropie.

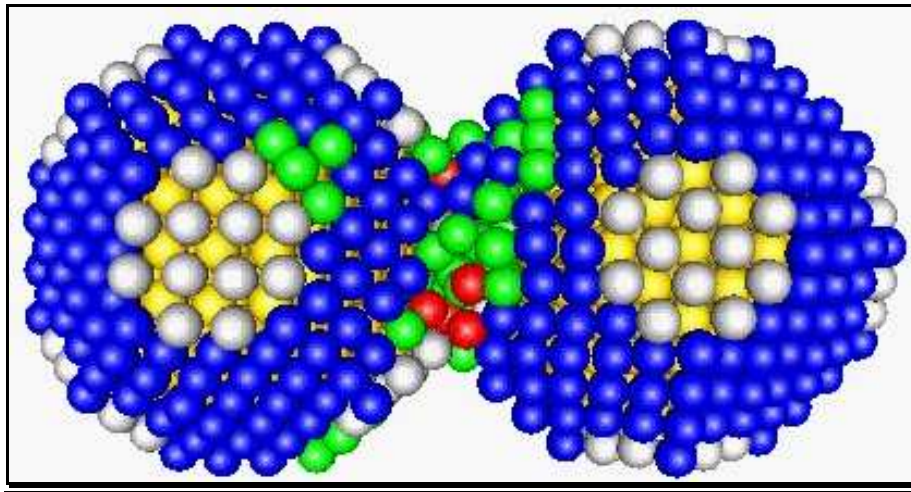


Figure III-6 Deux clusters fcc de plomb coalesçant⁹⁷

- **Biomolécules** : La dynamique moléculaire permet d'étudier les dynamiques des grosses macromolécules, incluant les systèmes biologiques comme les protéines, les acides nucléiques, les membranes.

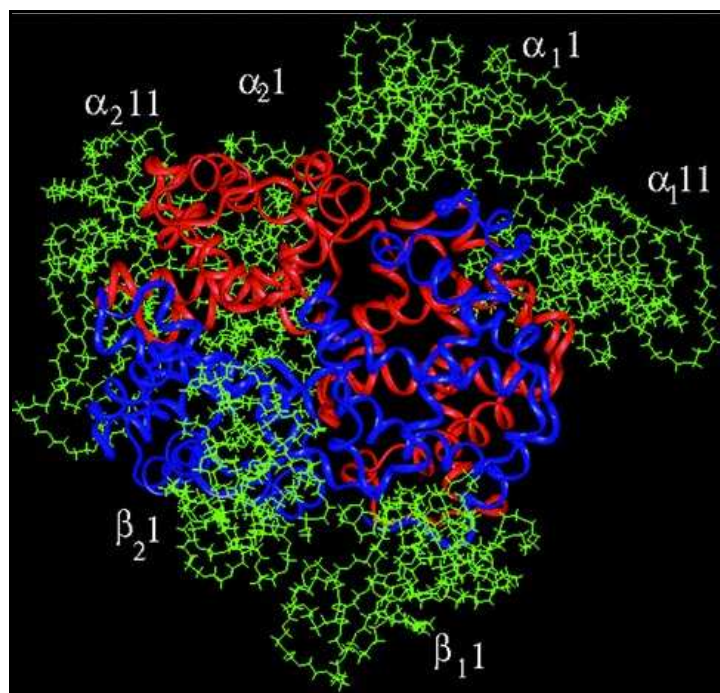


Figure III-7 Modèle moléculaire de hexaPEGylaté-Hb généré par chimie d'alkylation réductive⁹⁸

Les processus dynamiques peuvent jouer un rôle clé dans les procédés de contrôle qui affectent les propriétés fonctionnelles de la biomolécule. Le « *drug design* » est souvent utilisé dans l'industrie pharmaceutique pour tester les propriétés d'une molécule sur un ordinateur sans avoir besoin de la synthétiser.

- **Propriétés électroniques et dynamiques** : Le développement de la méthode Carr-Parinello, où les forces atomiques sont obtenues en résolvant le problème de structure électronique au lieu d'utiliser un potentiel interatomique, permet d'étudier les propriétés électroniques de matériaux en incorporant totalement leurs dynamiques (et ainsi les transitions de phases et les autres phénomènes dépendant de la température).

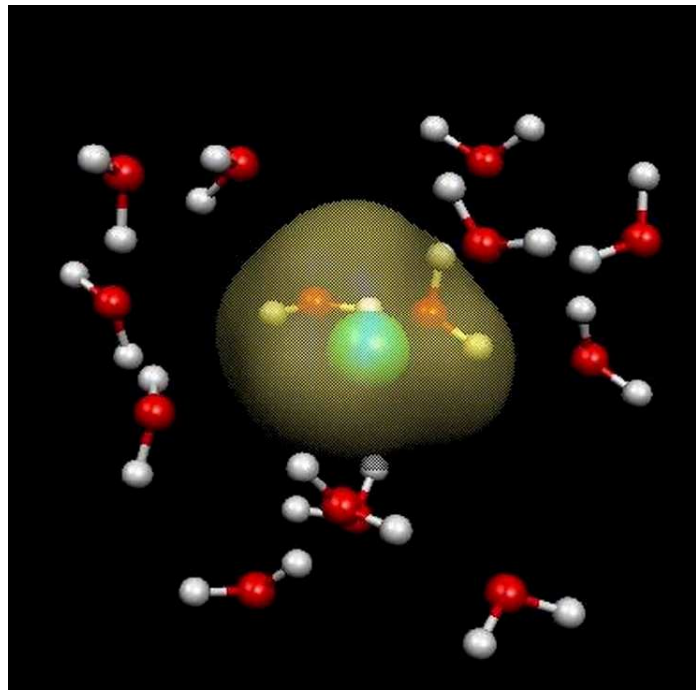


Figure III-8 Nuage de densité d'un électron hydraté (jaune) en interaction avec un ion Ag^+ (cyan).⁹⁹

III.2.3. Description de la méthode de dynamique moléculaire

III.2.3.a. Qu'est ce que la dynamique moléculaire ?

On appelle *dynamique moléculaire* (DM), une technique de simulation sur ordinateur dans laquelle l'évolution temporelle d'un ensemble d'atomes interagissant entre eux est suivie en intégrant les équations du mouvement des atomes.

Un système d'atomes qui interagissent est en fait constitué de noyaux et d'électrons interagissant entre eux. Pour décrire la totalité du système, il faudrait résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\boxed{H\Psi = E\Psi}$$

Équation III-1

Où le « vrai » Hamiltonien peut être écrit comme :

$$\boxed{H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{i,n} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}}$$

Équation III-2

Avec i, j indices pour les noyaux, et n, n' indices pour les électrons, \mathbf{R}_i et \mathbf{P}_i sont les positions et les moments du noyau, \mathbf{r}_n et \mathbf{p}_n ceux des électrons, Z_i le numéro atomique du noyau i , M_i sa masse, m la masse d'un électron et e sa charge.

Evidemment, cette équation est impossible à résoudre en l'état et des approximations doivent être faites. En 1923, Born et Oppenheimer remarquèrent que le noyau était beaucoup plus lourd que les électrons et qu'il se déplaçait sur une échelle de temps 100 fois plus longue. Il semblait donc raisonnable de regarder le noyau comme fixe par rapport au terme électronique. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler les termes nucléaires et électroniques. Et l'équation 1 devient pour les électrons :

$$\boxed{H_{el} \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)}$$

Équation III-3

Où :

$$H_{el} = \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{i,n} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}$$

Équation III-4

Et pour les noyaux :

$$\left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_i) \right] \Phi(\mathbf{R}_i) = E \Phi(\mathbf{R}_i)$$

Équation III-5

L'Équation III-3 est l'équation du problème électronique en considérant le noyau fixe. La valeur propre de l'énergie, $V(\mathbf{R}_i)$, dépendra paramétriquement des coordonnées du noyau, cette quantité est appelée le potentiel interatomique. Une fois $V(\mathbf{R}_i)$ trouvé en résolvant l'Équation III-3, $V(\mathbf{R}_i)$ est réinjecté dans l'Équation III-5 pour fournir le mouvement du noyau. Dans cette équation, il n'y a aucun degré de liberté électronique, tous les effets électroniques sont incorporés dans le potentiel $V(\mathbf{R}_i)$.

En dynamique moléculaire classique, on utilise les lois de la mécanique classique et tout particulièrement, la loi de Newton à la place de l'équation de Schrödinger:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V_i = m_i \mathbf{a}_i$$

Équation III-6

pour chaque atome i dans un système constitué de N atomes. Ici, m_i désigne la masse d'un atome, $\mathbf{a}_i = d^2 \mathbf{r}_i / dt^2$ son accélération et \mathbf{F}_i la force agissant sur lui provenant du potentiel d'interaction V avec les autres atomes.

Cependant, même en DM classique le potentiel est calculé à partir de l'Équation III-3 par des méthodes ab initio ou à partir de modèle théorique.

Il faut noter que contrairement aux méthodes Monte Carlo, la dynamique moléculaire est une méthode déterministe : étant donné un ensemble initial de positions et de vitesses, l'évolution temporelle subséquente est *en principe* complètement déterminée. En terme pictural, les atomes se déplaceront sur l'écran de l'ordinateur, rebondissant les uns sur les

autres, se déplaçant au hasard (dans le cas d'un fluide), oscillant de concert avec leurs voisins (dans le cas d'un solide), s'évaporant hors du système s'il y a une surface libre, d'une manière assez proche de ce que feraient des atomes dans une substance réelle.

Mais dans un certain sens, la méthode de dynamique moléculaire est aussi une méthode de mécanique statistique. En effet, elle permet comme les méthodes Monte Carlo d'obtenir un ensemble de configurations distribuées selon une certaine fonction de distribution statistique.

Suivant la physique statistique, les quantités physiques sont représentées par des moyennes sur des configurations distribuées dans un certain ensemble statistique.

Une trajectoire obtenue en dynamique moléculaire fournit un tel ensemble de configurations. Ainsi, une mesure d'une quantité physique par une simulation est simplement la résultante d'une moyenne arithmétique des nombreuses valeurs instantanées prises par cette quantité le long d'une implémentation de DM.

La physique statistique est le lien entre le caractère microscopique et la thermodynamique. De cette façon, la DM peut être utilisée pour mesurer des propriétés thermodynamiques. En plus de son utilisation traditionnelle, la DM est utilisée par exemple pour des études des processus hors équilibre^{100, 101} et est un outil puissant pour l'optimisation de structures via les minima d'énergie locale^{102, 103}.

III.2.3.b. Limites de la méthode

La dynamique moléculaire est une technique extrêmement performante mais elle a bien sûr des limites.

Tout d'abord, on peut se demander comment on peut utiliser les lois de Newton pour déplacer les atomes alors que l'on sait que les systèmes au niveau atomique obéissent aux lois quantiques plutôt qu'aux lois classiques et qu'ils suivent tout particulièrement l'équation de Schrödinger.

Un simple test de la validité de l'approximation classique est basé sur la longueur d'onde thermique de de Broglie¹⁰⁴ définie par :

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi M k_B T}}$$

Équation III-7

Où M est la masse atomique, T la température, h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann. L'approximation classique est justifiée si $\Lambda \ll a$, avec a la distance moyenne entre plus proches voisins. Par exemple pour des atomes de cobalt arrangés en une structure cfc, $M=9,78609 \cdot 10^{-26}$ kg et $a=2,5\text{\AA}$. La Figure III-9 montre l'évolution de la quantité Λ/a avec la température pour ce système. Ainsi, les effets quantiques deviennent importants pour des températures très basses.

Les simulations implémentées pour ce travail sont menées à une température variant de 300 à 800K où $\Lambda/a \ll 1$, donc l'approximation classique est amplement justifiée.

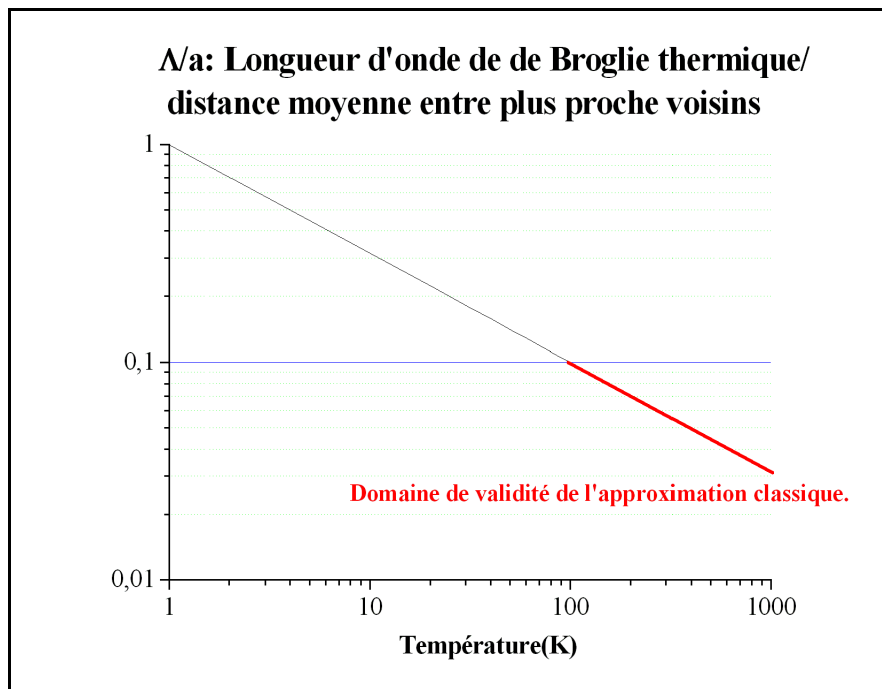


Figure III-9 Valeur de Λ/a selon la température pour des atomes de cobalt cfc.

Typiquement, les simulations de DM sont limitées à des systèmes contenant des milliers (voire des millions pour les supercalculateurs) d'atomes et pour une durée de simulation s'étalant de quelques picosecondes à des centaines de nanosecondes pour des pas de temps de plusieurs femtosecondes.

Une simulation est « saine » du point de vue de sa durée si le temps de simulation est beaucoup plus long que le temps de relaxation des quantités auxquelles on s'intéresse, de plus le pas de temps doit être inférieur au temps caractéristique de la simulation.

En ce qui concerne la simulation de la croissance d'agrégats d'atomes de cobalt, le temps de relaxation à prendre en compte est le temps de relaxation des vitesses ou temps inertiel de translation τ_B , qui correspond au temps mis par une particule sphérique de masse volumique ρ , de rayon a , dans un milieu de viscosité η pour atteindre sa vitesse limite et le temps caractéristique est le temps de relaxation structurale τ_I^t soit le temps mis par la particule pour parcourir son rayon par diffusion. Pour des atomes de cobalt de rayon $a=1,25 \text{ \AA}$ dans de l'air ($\eta=10^{-3}$ S.I.) à 500 K on obtient :

$$\tau_B = \frac{2}{9} \frac{\rho a^2}{\eta} = 1,72 \cdot 10^{-15} \text{ s} = 1,72 \text{ fs}$$

$$\tau_I^t = \frac{6\pi\eta a^3}{k_B T} = 9,60 \cdot 10^{-13} \text{ s} = 96 \text{ ps}$$

Ainsi pour avoir une simulation raisonnable, il est nécessaire de prendre un pas de temps de plusieurs fs et un temps de simulation de plusieurs nanosecondes de sorte qu'un atome libre puisse parcourir un millier de fois son rayon. De ce fait, pour les simulations de croissance d'agrégats, un pas de temps de 7 fs sera utilisé pour une durée de simulation de 1 à une centaine de ns.

Quant à la limitation spatiale, elle est surtout liée au nombre total d'atomes. En effet, le temps de calcul est exponentiellement proportionnel au nombre d'atomes. Pour les simulations menées dans ce travail, le nombre d'atomes s'étale de 7 à 1000 atomes pour une boîte de 10 nm à plusieurs microns.

III.2.3.c. Potentiels interatomiques

L'ingrédient majeur d'une simulation est un modèle pour le système physique. Pour une simulation de dynamique moléculaire, cela revient à choisir le *potentiel*. Ce potentiel est une fonction des positions des entités de la simulation (des atomes généralement) représentant l'énergie du système quand les atomes sont arrangés en une configuration spécifique. Cette

fonction est invariante par translation et par rotation, et est habituellement construite à partir des positions relatives des atomes entre eux plutôt qu'à partir des positions absolues.

Les forces sont calculées en tant que gradient du potentiel selon le déplacement atomique :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Équation III-8

Cette forme implique la présence d'une loi de conservation de l'énergie totale $E=K+V$, où K est l'énergie cinétique instantanée.

Le choix le plus simple pour V est de l'écrire comme une somme d'interactions de paires :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

Équation III-9

III.2.3.c.1. Potentiels de paire les plus utilisés

- Potentiel de sphères dures :

Le potentiel de sphères dures a été le premier potentiel utilisé en dynamique moléculaire, il modélise le cas de collisions instantanées. Même s'il ne fournit aucune information sur l'énergie du système puisque il ne modélise pas les liaisons, ce potentiel est utilisé pour étudier l'empilement dans les systèmes colloïdaux¹⁰⁵.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty & (r_{ij} \leq r_0) \\ 0 & (r_{ij} > r_0) \end{cases}$$

Équation III-10

- Potentiel de Lennard-Jones¹⁰⁶ :

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^m - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^n \right]$$

Équation III-11

Le potentiel de Lennard-Jones le plus utilisé est le potentiel d'indices $m=12$ et $n=6$.

Le terme d'indice m , dominant à courte distance, modélise la répulsion entre atomes quand ils sont très proches. Son origine physique est liée au principe de Pauli ; quand les nuages électroniques entourant les atomes commencent à se chevaucher, l'énergie du système augmente brusquement.

Le terme d'indice n , dominant à grande distance, constitue la partie attractive du potentiel. Il crée la cohésion du système et traduit l'action des forces de dispersion de Van der Waals.

- Potentiel de Morse¹⁰⁷:

Le potentiel de Morse est équivalent au potentiel de Lennard-Jones mais avec des exponentielles. Il est physiquement plus approprié mais le calcul d'une exponentielle est plus coûteux en terme de calcul. Ce potentiel est largement utilisé pour modéliser les molécules diatomiques avec des liaisons covalentes.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left(\exp^{-2\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} - 2 \exp^{-\alpha_{ij}(r_{ij}-r_{0ij})} \right)$$

Équation III-12

Les potentiels de paires de type Lennard-Jones ou Morse donnent une bonne description des interactions dans des systèmes tels que les gaz rares et le C⁶⁰ solide où la structure électronique d'un atome ou d'une molécule n'est pas perturbée par l'environnement de coordination locale de cet atome ou de cette molécule.

Dans les métaux notamment, l'environnement local affecte significativement les liaisons entre atomes. De ce fait, les potentiels de paires ne peuvent pas donner une description précise des interactions du système. Les potentiels de paires échouent à prédire la violation de Cauchy pour les solides cubiques. Ils n'arrivent pas non plus à prévoir la relaxation interne des couches externes des atomes d'une surface métallique.

Ces lacunes des potentiels de paires ont amené au développement de potentiels pour les métaux où l'environnement local d'un atome est incorporé dans le potentiel par le biais d'effets multicorps pour produire une plus fidèle description des interactions interatomiques.

Il existe deux principales approches pour introduire un caractère multicorps dans le schéma de liaison. On peut :

- soit utiliser une description explicite des termes de plus grand ordre dans le développement en séries de l'énergie du potentiel.
- soit introduire le caractère multicorps à travers une dépendance à la densité électronique locale.

III.2.3.c.2. Potentiels à plusieurs corps ajoutés à un potentiel de paires

- Potentiel de Axilrod-Teller¹⁰⁸ :

Le potentiel de Axilrod-Teller est une interaction à trois corps usuellement utilisé en conjonction du potentiel de Lennard-Jones.

$$\phi_{ijk} = Z \left[\frac{1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \right]$$

Équation III-13

Il est employé pour améliorer la précision des calculs faits pour des clusters de type Van der Waals tels que ceux formés par les gaz rares.

- Potentiel de Stillinger-Weber¹⁰⁹ :

Le potentiel de Stillinger-Weber est celui des premières tentatives pour modéliser un semi-conducteur avec un modèle classique.

$$\phi_{ijk} = g(r_{ij})g(r_{ik}) \left(\cos \theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2$$

Équation III-14

Ce potentiel donne une description assez réaliste du silicium cristallin.

III.2.3.c.3. Potentiel dépendant de la densité

- Potentiel de Finnis-Sinclair¹¹⁰ :

Finnis et Sinclair ont développé un potentiel empirique à courte portée pour étudier les métaux et leurs alliages.

$$V = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) - A \sqrt{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \rho_{ij}(r_{ij})} \right]$$

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - c)^2 (c_0 + c_1 r_{ij} + c_2 r_{ij}^2)$$

$$\rho_{ij}(r_{ij}) = (r_{ij} - d)^2 + \beta \frac{(r_{ij} - d)^3}{d}$$

Équation III-15

La théorie à l'origine de ce potentiel découle de l'approximation du second moment de la théorie de Liaison Forte (Tight Binding). Elle établit que la largeur de bande et donc l'énergie du système sont proportionnelles à la racine carrée de la densité électronique.

- Potentiel de Sutton-Chen¹¹¹:

Il s'agit d'une forme à longue portée du potentiel de Finnis-Sinclair.

$$\begin{array}{l}
 V = \varepsilon \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi_{ij} + c \right] \\
 \phi_{ij} = \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^n \\
 \rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m
 \end{array}$$

Équation III-16

Ce potentiel a été paramétré pour beaucoup de métaux et est aussi adapté pour les alliages métalliques.

- Potentiel de Gupta :

Le potentiel de Gupta a une forme fonctionnelle similaire au potentiel de Sutton-Chen excepté le fait qu'il utilise des fonctions exponentielles plutôt que des puissances. Il a la forme suivante :

$$\begin{array}{l}
 V = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij}(r_{ij}) - \sqrt{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N V_{ij}(r_{ij})} \right] \\
 V_{ij}^r = A \exp \left(-p_{ij} \left[\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right] \right) \\
 V_{ij}^m = \xi^2 \exp \left(-2q_{ij} \left[\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right] \right)
 \end{array}$$

Équation III-17

Cleri et Rosato ont paramétré ce potentiel pour une grande variété de métaux¹¹² tels que les métaux de transitions, l'aluminium et les métaux nobles ainsi que pour des alliages métalliques.

Métal	A (eV)	ξ (eV)	p	q
Ni	0,0376	1,070	16,999	1,189
Cu	0,0855	1,224	10,960	2,278
Rh	0,0629	1,660	18,450	1,867
Pd	0,1746	1,718	10,867	3,742
Ag	0,1028	1,178	10,928	3,139
Ir	0,1156	2,289	16,980	2,691
Pt	0,2975	2,695	10,612	4,004
Au	0,2061	1,790	10,229	4,036
Al	0,1221	1,316	8,612	2,516
Pb	0,0980	0,914	9,576	3,648

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres du potentiel de Gupta pour quelques métaux¹¹².

III.2.3.d. Discrétisation du système

Comme pour la plupart des programmes de modélisation sur ordinateur, la force motrice d'un programme de dynamique moléculaire est son algorithme d'intégration en temps. Cet algorithme est requis pour intégrer les équations du mouvement des particules et suivre leurs trajectoires.

La méthode standard pour résoudre les équations différentielles liées à l'évolution temporelle des coordonnées est d'utiliser une *méthode de différences finies* basée généralement sur un développement de Taylor fini (d'où le nom de la méthode).

Dans cette méthode, la ligne du temps est discrétisée par une grille finie ; le pas de temps Δt étant la distance entre deux points consécutifs de la grille. Connaissant les positions et certaines de leurs dérivées en temps à l'instant t , le schéma d'intégration interpole ces

quantités au temps $t + \Delta t$. En réitérant cette procédure, l'évolution du système peut être suivie sur une longue période.

Evidemment ces schémas sont des approximations et il existent des erreurs typiques qui leur sont associées. En particulier, on peut distinguer :

- *Les erreurs de troncature* : elles sont liées à la précision de la méthode de différences finies par rapport à la solution réelle. Plus la troncature du développement est faite sur un terme d'ordre élevé, plus précis sera l'algorithme, mais il sera aussi plus coûteux en temps de calcul. Ces erreurs sont intrinsèques à l'algorithme et ne dépendent pas de l'implémentation.

- *Les erreurs d'arrondis* : elles sont associées à une implémentation particulière de l'algorithme, comme le nombre fini de bits pour coder un nombre à virgule flottante. Ces erreurs sont classiques dans les calculs informatiques.

Ces deux erreurs peuvent être réduites en diminuant le pas de temps Δt .

Si Δt est trop grand, les erreurs de troncatures sont dominantes mais elles diminuent rapidement si Δt diminue. Par exemple, l'algorithme de Verlet a une erreur de troncature proportionnelle à Δt^4 pour chaque pas d'intégration en temps.

Quant aux erreurs d'arrondis, elles diminuent plus lentement avec le pas de temps et dominant pour de petits Δt . Le fait d'utiliser une précision 64-bit (correspondant au type « double précision » en Fortran) minimise les erreurs d'arrondis.

III.2.3.e. Algorithmes d'intégration en temps

En dynamique moléculaire, l'algorithme d'intégration en temps le plus couramment utilisé est probablement l'algorithme de Verlet.

L'idée de base est d'écrire deux développements de Taylor à l'ordre trois pour les positions $\mathbf{r}(t)$, pour un pas de temps avant et après dans le temps.

Soit \mathbf{v} la vitesse, \mathbf{a} l'accélération et \mathbf{b} la dérivée troisième de la position selon le temps, on peut écrire :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\Delta t^2}{2} + \frac{\mathbf{b}(t)\Delta t^3}{6} + O(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\Delta t^2}{2} - \frac{\mathbf{b}(t)\Delta t^3}{6} + O(\Delta t^4)$$

Équation III-18

Où $O()$ représente l'ordre de l'erreur.

Si on additionne les deux expressions de l'Équation III-18 on obtient :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

Équation III-19

L'Équation III-19 est la forme basique de l'algorithme de Verlet. Comme la dynamique moléculaire intègre les équations de Newton, l'accélération est simplement la force divisée par la masse et la force est à son tour une fonction des positions, par l'intermédiaire du potentiel :

$$\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{f}}{m} = -\frac{\nabla V(\mathbf{r}(t))}{m}$$

Équation III-20

L'Équation III-19 confirme que l'erreur de troncature est de l'ordre de Δt^4 même si les dérivées troisièmes n'apparaissent pas explicitement.

L'algorithme de Verlet est à la fois simple à implémenter, précis et stable, ce qui explique sa popularité parmi les simulateurs de dynamique moléculaire.

Le problème de l'algorithme de Verlet basique est que les vitesses ne sont pas exprimées directement. Même si elles ne sont pas nécessaires pour l'évolution en temps, la connaissance de leurs valeurs est quelquefois requise. De plus, elles sont indispensables pour calculer l'énergie cinétique du système, et ainsi l'énergie totale qui doit être conservée.

La conservation de l'énergie totale du système est un test nécessaire pour vérifier le bon fonctionnement d'une simulation de dynamique moléculaire.

Les vitesses peuvent évidemment se déduire des positions en utilisant l'équation suivante :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}$$

Équation III-21

Cependant, l'erreur associée à l'Équation III-21 est de l'ordre de Δt^2 et non de Δt^4 . Pour éviter les problèmes liés à ce manque de précision sur les vitesses, des variantes de l'algorithme de Verlet ont été développées comme l'algorithme du « leap-frog »¹¹³ où les vitesses sont mieux manipulées ou le « velocity Verlet » qui implémente encore mieux l'algorithme de Verlet de base.

Ces algorithmes donnent lieu à la même trajectoire que l'algorithme de Verlet classique et diffèrent quant aux variables à stocker en mémoire et à quel moment.

Dans l'algorithme du « velocity Verlet », les vitesses, les accélérations, et les positions au temps $t+\Delta t$ sont obtenues de la façon suivante :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{a}(t)\Delta t^2}{2} \quad (\text{a})$$

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{\nabla V(\mathbf{r}(t + \Delta t))}{m} \quad (\text{b})$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{[\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)]\Delta t}{2} = \mathbf{v}(t) + \frac{[\mathbf{f}(t) + \mathbf{f}(t + \Delta t)]\Delta t}{2m} \quad (\text{c})$$

Équation III-22

Le fonctionnement de cet algorithme est schématisé sur la Figure III-10 :

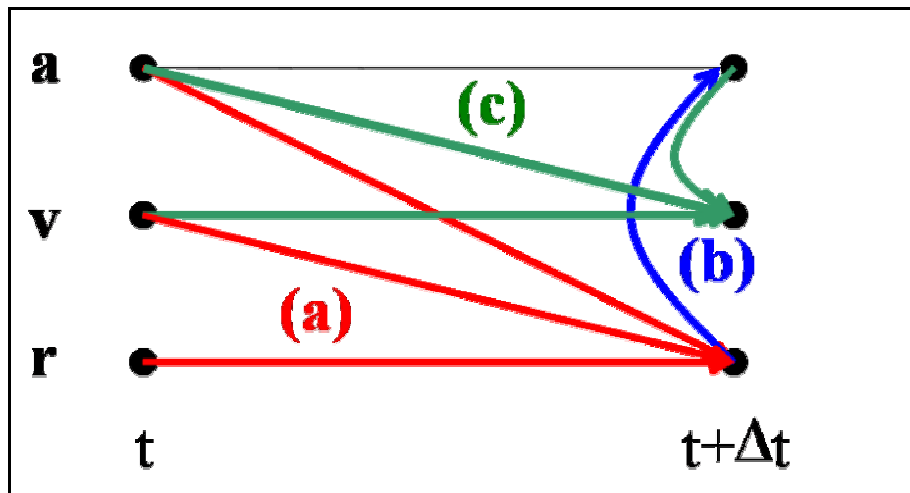


Figure III-10 Schématisation de l'algorithme dit du « velocity Verlet »

Une classe d'algorithmes intéressants à connaître pour résoudre les équations du mouvement est la classe des algorithmes Prédicteurs-Correcteurs dont l'algorithme de Gear¹¹⁴ est le représentant le plus connu.

Leur implémentation consiste en trois étapes :

- *Prédiction* : A partir des positions et de leurs dérivées en temps jusqu'à un certain ordre q , connues à l'instant t , on « prédit » les mêmes quantités à l'instant $t+\Delta t$ au moyen d'un développement de Taylor, et tout spécialement l'accélération.
- *Evaluation des forces* : Les forces sont calculées en prenant le gradient du potentiel pour les positions prédites. L'accélération résultante sera en général différente de l'accélération « prédite ». La différence entre les deux constitue un « signal d'erreur ».
- *Correction* : Ce signal d'erreur est utilisé pour « corriger » les positions et leurs dérivées. Toutes les corrections sont proportionnelles au signal d'erreur, le coefficient de proportionnalité étant un « nombre magique » déterminé pour maximiser la stabilité de l'algorithme.

III.2.3.f.

Liste de voisinage de Verlet

Le potentiel de Gupta utilisé pour nos calculs de dynamique moléculaire est paramétré avec une coupure ou « cut-off » spatiale dans la fonction d'énergie potentielle. L'introduction de ce cut-off dans le calcul de l'énergie potentielle améliore considérablement l'efficacité du calcul de l'énergie quand la taille du système augmente.

Quand le potentiel a un rayon de coupure, les particules éloignées les unes des autres n'interagissent pas. La liste de voisinage de Verlet¹¹⁵ est un algorithme qui utilise cette propriété. La liste de voisinage contient toutes les particules qui sont presque dans le rayon de coupure de chaque particule. Pour éviter le double comptage dans la sommation de l'énergie, seuls les voisins où « $i < j$ » sont stockés.

La Figure III-11 représente la liste de voisinage de Verlet, où R_{cut} est le rayon de coupure dans le potentiel, R_{verlet} celui de la liste de voisinage de Verlet et $R_{diff} = R_{verlet} - R_{cut}$.

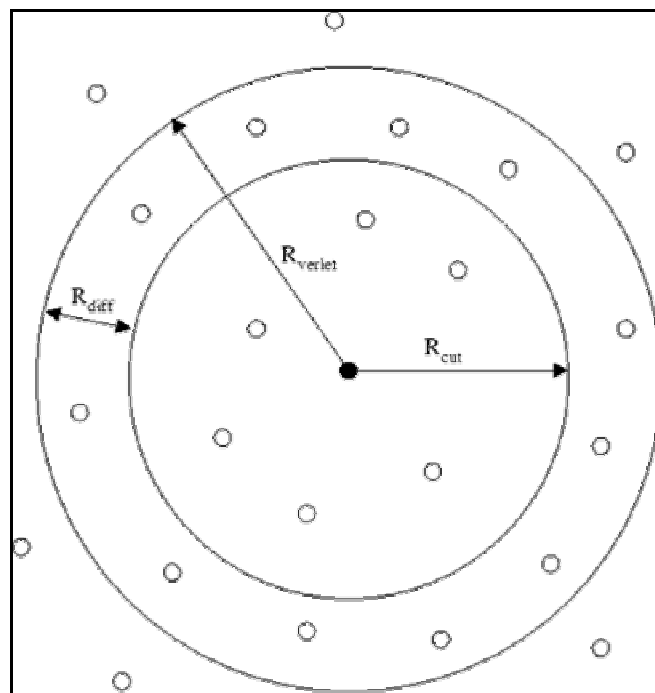


Figure III-11 Représentation graphique des rayons de coupures dans la liste de voisinage de Verlet.

Comme R_{verlet} est plus grand que le rayon de coupure du potentiel, il est seulement nécessaire de réactualiser la liste périodiquement. Quand un atome a bougé d'une distance de $0,5 R_{diff}$ alors il est nécessaire d'actualiser la liste. Si R_{diff} est trop petit alors la liste aura besoin d'être mise à jour trop fréquemment, s'il est trop grand alors à chaque évaluation du potentiel

un nombre non nécessaire de calculs sera fait. Typiquement, une valeur de R_{diff} de $0,1R_{cut}$ semble le meilleur compromis entre ces deux facteurs en compétition.

Les calculs de l'énergie et des dérivées pour le système feront une boucle sur les voisins de chaque particule plutôt que sur tous les atomes.

L'implémentation de la liste de voisinage de Verlet est composée de deux parties, la première est une liste d'entiers qui contient le nombre de voisins de chaque atome et une plus longue liste d'entiers qui contient tous les voisins de tous les atomes.

Il est évident que lorsque la taille du système augmente l'algorithme devient plus utile.

Par exemple, considérons un système de $N=1000$ atomes chacun ayant 10 atomes à l'intérieur du rayon de coupure. A chaque évaluation de fonction on calcule la distance entre 10000 paires d'atomes (1000 atomes avec 10 voisins chacun) au lieu de 499500 paires, (1000 atomes interagissant avec les 999 autres, divisé par deux pour éviter les doublons) sans cut-off.

Le calcul de la liste de voisinage est de l'ordre de N^2 , et pour le cas limite d'un système de densité uniforme, le calcul des forces et des énergies est de l'ordre de N .

Pour des interactions à deux corps, l'échelle est de nN où n est le nombre de voisins d'un atome.

L'expression du temps, T pris pour faire une simulation est :

$$T = a + (b + cn)N + eN^2$$

Équation III-23

Où a contient les temps machines inhérents au système informatique, bN la mise à jour des positions et des vitesses des particules, cnN les calculs des interactions entre deux corps et eN^2 le temps pris pour réactualiser la liste de voisinage de Verlet.

La liste de voisinage de Verlet contient toujours un terme quadratique par rapport à la taille du système mais ce terme devient dominant seulement pour des systèmes beaucoup plus grands que ceux considérés dans cette étude.

III.2.3.g.

Conditions périodiques

Dans la plupart des simulations de dynamique moléculaire, les atomes évoluent dans une boîte de dimension finie et fixe. Il se pose donc tout naturellement le problème des frontières du système.

Une idée naturelle est de ne rien faire de spécial, le système s'arrête et ainsi les atomes proche de la frontière auraient moins de voisins que ceux de l'intérieur. En d'autres termes, le système est entouré de surfaces.

Evidemment cette situation n'est pas réaliste, à la limite si l'on étudie un seul cluster d'atomes cette approche n'a pas d'effets importants mais si l'on veut étudier l'évolution d'un gaz d'atomes, les effets de surface induits fausseraient les résultats de simulation.

Une solution à ce problème est d'utiliser des conditions périodiques aux frontières. Dans ce cas, les particules sont toujours enfermées dans une boîte mais cette boîte est virtuellement répliquée par des translations dans les trois directions de l'espace cartésien, remplissant ainsi complètement l'espace autour de la boîte d'origine. Autrement dit si une particule est située à une position \mathbf{r} dans la boîte, on suppose qu'en fait cette particule représente un ensemble de particules localisé à :

$$\mathbf{r} + l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}, (l, m, n = \pm L)$$

Équation III-24

\mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont les vecteurs unitaires des coins de la boîte et L la longueur de la boîte (supposée cubique ici). Toutes ces « images » se déplacent ensemble mais en fait seule l'une d'elles est représentée dans le programme.

L'astuce est que maintenant chaque particule dans la boîte a la possibilité d'interagir non seulement avec les autres particules j dans la boîte mais aussi avec leurs images dans les boîtes adjacentes. Ainsi les interactions « traversent » les frontières de la boîte.

Cependant, pour éviter que les particules interagissent avec trop d'images, une particule interagira avec une autre particule ou l'image de cette autre particule la plus proche d'elle. Ce critère d'interaction est communément appelé le « critère d'image minimum ».

Enfin, il arrive fréquemment qu'une particule, du fait de son mouvement, soit amenée à quitter la boîte. Au lieu de la faire purement et simplement disparaître, on la fait réapparaître du côté opposé de la boîte.

La Figure III-12 représente le concept de conditions aux frontières périodiques et de critère d'image minimum. La particule 2 interagit avec la particule 3 par l'intermédiaire de

son image la plus proche 3' et vice et versa. La particule 1 quant à elle quitte la boîte par la gauche mais est réintégrée par le côté droit.

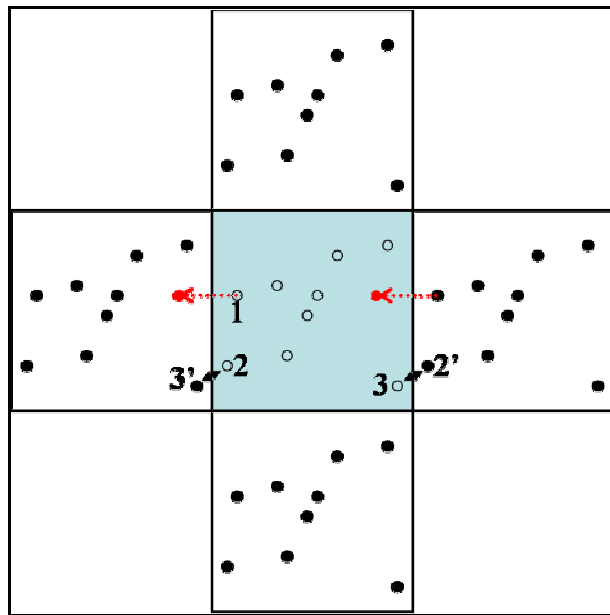


Figure III-12 : Conditions aux frontières périodiques et critère d'image minimum.

III.2.3.h. Algorithmes d'optimisation.

De nombreux problèmes de physique ou de mathématique demandent la recherche de l'optimum d'une fonction.

Dans notre cas, pour trouver les structures de clusters les plus stables, il est essentiel de minimiser l'énergie totale du système

Le code de minimisation utilisé est la version 2.1 du code L-BFGS-B^{116, 117} développé par le Optimization Technology Center, entreprise commune du Argonne National Laboratory et de la Northwestern University.

Il s'agit d'un code, limité en mémoire, basé sur une approche quasi-Newton pour des problèmes d'optimisation à frontière contrainte ou non contrainte.

Un problème de minimisation sous contrainte se pose de la manière suivante :

$$\min f(\mathbf{x})$$

$$\{l_i \leq x_i \leq m_i\}_{1 \leq i \leq n}$$

Équation III-25

Où f est la fonction non linéaire de n variables à minimiser, l_i et m_i sont les frontières inférieure et supérieure des composantes x_i du vecteur \mathbf{x} correspondant aux n variables.

Pour la minimisation de l'énergie potentielle d'un cluster, les variables correspondent aux coordonnées des distances entre chaque atome.

Comme on peut le voir sur la Figure III-13, il peut exister un grand nombre de minima locaux correspondant chacun à une structure différente du cluster, ce qui entraîne une recherche ardue et coûteuse en temps machine du minimum global, surtout si le nombre d'atomes N devient important car n est proportionnel à N^6 (3 coordonnées pour les N^2 paires d'atomes).

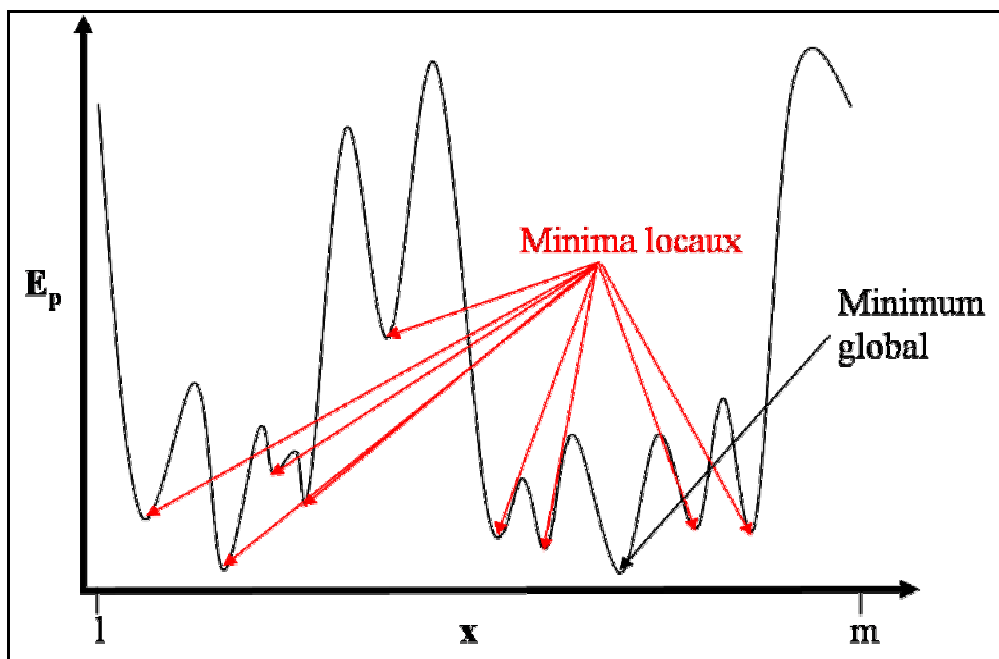


Figure III-13 Minima locaux et globaux.

Afin, d'accélérer la recherche des minimums locaux et globaux, les algorithmes complexes de recherche type BFGS (des initiales de leur auteurs Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) ont été développés.

La méthode BFGS est tirée de la méthode d'optimisation de Newton qui recherche le point stationnaire d'une fonction où le gradient est nul.

La méthode de Newton suppose que la fonction peut être localement approchée par une forme quadratique autour de la région de l'optimum afin d'utiliser les dérivées première et seconde pour trouver le point stationnaire.

Dans les méthodes de quasi-Newton, la matrice Hessienne des dérivées secondes de la fonction à minimiser n'a pas besoin d'être calculée à chaque étape. A la place, le Hessien est mis à jour en analysant des gradients successifs. Les méthodes de quasi-Newton sont une généralisation de la méthode de la sécante pour trouver la racine de la dérivée pour des problèmes à plusieurs dimensions. Dans des problèmes multidimensionnels, l'équation de la sécante est sous déterminée et les méthodes de quasi Newton diffèrent dans la manière de contraindre la solution.

La méthode BGFS est la plus appréciée des méthodes quasi Newton.

Les algorithmes L-BFGS-B sont des généralisations des algorithmes BFGS pour les problèmes à mémoire limitée (L pour « limited ») et à frontières contraintes (B pour « bounded »)

III.2.3.i. Analyse de structure (CNA)

L'analyse des structures des configurations atomiques de clusters obtenues à partir de simulation de dynamique moléculaire est généralement conduite par la fonction de corrélation de paire ou fonction de distribution radiale, $g(\mathbf{r})$. Cette fonction, Figure III-14, décrit la probabilité de trouver un atome à une certaine distance d'un atome de référence, elle a la forme suivante :

$$g(r) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle$$

Équation III-26

Où ρ est la densité du système, N le nombre d'atomes et r_{ij} la distance entre les atomes i et j .

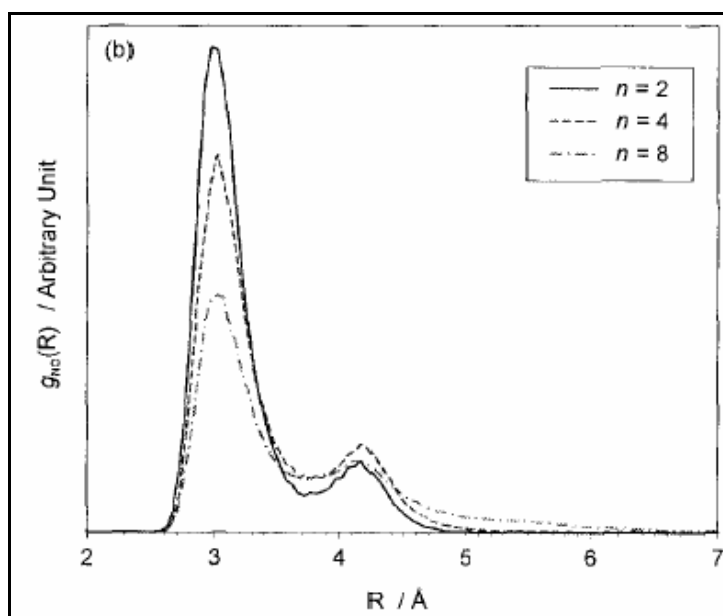


Figure III-14 Fonction de distribution radiale pour des clusters de $\text{CN}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ¹¹⁸

Par comparaison avec des fonctions de corrélation de paires de structures de cristaux parfaits ordonnés, on peut déterminer la structure type d'un système. Des difficultés surviennent quand plusieurs structures cristallines différentes sont présentes ou dans le cas de structure cristalline en 3 dimensions comme dans les agrégats.

Dans ces cas, l'analyse des voisins communs (common neighbour analysis CNA)^{119, 120, 121, 122} est pratique. Il s'agit d'une méthode puissante pour déterminer les différentes structures cristallines et leur proportion dans des configurations atomiques obtenues à partir de simulation de dynamique moléculaire.

Cette méthode peut être vue comme une décomposition de la fonction de corrélation de paires (FCP) selon l'environnement des paires.

Le premier pic de la FCP représente les plus proches voisins. Si on définit le premier pic comme étant à $r < r_c$ où r_c est la position du premier minimum de la FCP, chaque paire d'atomes sera systématiquement classée de la façon suivante :

Un ensemble de trois indices jkl indique l'environnement local de la paire avec le premier indice j qui est le nombre de voisins communs à chaque atome de la paire et le second indice k qui est le nombre de liaisons entre voisins communs. Enfin, le troisième indice est le nombre de liaisons de la plus longue chaîne continue formée par les k liaisons entre voisins communs.

Une fois que les signatures de chaque paire par les indices jkl sont obtenues, les fonctions de corrélations de paires pour chaque type de paires, les $g_{jkl}(\mathbf{r})$, sont calculées.

Ainsi les $g_{jkl}(\mathbf{r})$ peuvent être vues comme des composantes de voisins communs de la FCP et sont normalisées de telle sorte que la FCP puisse se décomposer en :

$$g(\mathbf{r}) = \sum_{j,k,l} g_{jkl}(\mathbf{r})$$

Équation III-27

La méthode de CNA peut être utilisée pour interpréter des configurations diverses de la FCP. Par exemple, une signature de paires de type 555 est caractéristique d'un ordre icosaédrique tandis que les paires 421 et 422 sont caractéristiques de l'ordre cubique face centrée et de l'ordre hexagonal compact.

Enfin, un programme de calcul de symétrie permet de relier les signatures de paires aux groupes ponctuels cristallographiques en 3D selon la notation de Schönflies.

La notation de Schönflies¹²³ est l'une des deux conventions généralement utilisée pour décrire les groupes ponctuels cristallographiques.

En trois dimensions, il existe 32 groupes ponctuels cristallographiques :

- La lettre O (pour octaèdre) indique que le groupe a la symétrie d'un octaèdre (ou d'un cube), Oh inclut les opérations impropres qui changent le sens de rotation et O les exclut.
- La lettre T (pour tétraèdre) indique que le groupe a la symétrie d'un tétraèdre. T_d inclut les opérations impropres, T les exclut et T_h est T avec une inversion.
- C_n (pour cyclique) indique que le groupe a un axe de rotation de dimension n . C_{nh} est C_n avec un plan de réflexion miroir perpendiculaire à l'axe de rotation. C_{nv} est C_n avec un plan miroir parallèle à l'axe de rotation.

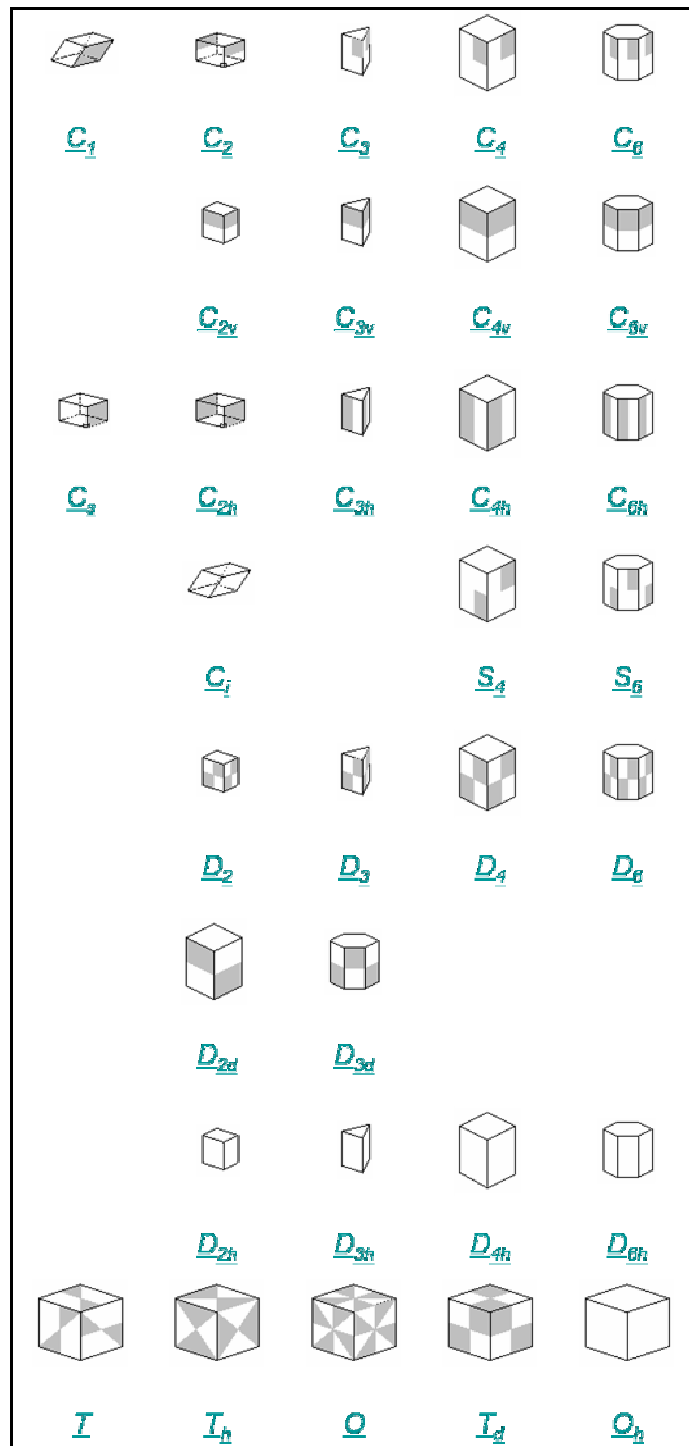


Figure III-15 Représentations graphiques des 32 groupes ponctuels cristallographiques.

- S_n (pour Spiegel, miroir en allemand) décrit un groupe qui contient seulement un axe de rotation-réflexion de dimension n .
- D_n (pour dièdre) dénote un groupe avec un axe de rotation de dimension n et avec un axe de dimension 2 perpendiculaire à cet axe.

D_{nh} contient en plus un plan miroir perpendiculaire à l'axe de dimension n quant à D_{nv} il contient, en plus des éléments de D_n , des plans miroirs parallèles à l'axe de dimension n .

Selon le théorème de restriction cristallographique¹²⁴, n est limité aux valeurs 1, 2, 3, 4 et 6 mais pour des cristaux finis comme les clusters, n peut prendre la valeur 5.

La Figure III-15 montre une représentation des 32 groupes.

On peut rajouter le groupe I de symétrie chirale icosaédrique, groupe de rotation de l'icosaèdre et du dodécaèdre et I_h groupe de symétrie icosaédrique totale, groupe de symétrie de l'icosaèdre et du dodécaèdre.

III.3. Simulation de la croissance d'agrégats de cobalt par dynamique moléculaire

III.3.1. Codes utilisés

Les codes informatiques utilisés pour nos simulations de dynamique moléculaire sont écrits en langage Fortran (fichiers .f ou .f90) et ils ont été principalement implémentés sur le serveur de l'université de Gênes ainsi que sur celui de l'ENSCI (école nationale supérieure de céramique industrielle de Limoges).

Les principaux programmes sont donnés en annexes.

Les codes Fortran sont compilés et liés avec leurs dépendances grâce à un fichier **Makefile**, Figure III-16, qui crée un seul fichier exécutable. Celui ci lit les fichiers de données d'entrée, exécute la simulation et crée des fichiers de données en sortie.

```

PROG = prova

SRCS = module_parameters.f90 module_cluster.f90 module_structures.f90\
md_main.f90 leggi_input.f90 bimet.f90 \
init.f90 bigvoi.f90 voisin.f90 \
force.f90 therma.f90 vel.f90 \
gauss.f90 write_output.f90 ranmar_bh.f \
minimization_lbfgsb.f90 l-bfgs-b.f90 voisin_min.f90 \
struttura.f90 cna.f90 permutazioni.f90 \
cna_piccola.f90 simmetria.f write_structures.f90

OBJS = module_parameters.o module_cluster.o module_structures.o\
md_main.o leggi_input.o bimet.o \
init.o bigvoi.o voisin.o \
force.o therma.o vel.o \
gauss.o write_output.o ranmar_bh.o \
minimization_lbfgsb.o l-bfgs-b.o voisin_min.o \
struttura.o cna.o permutazioni.o \
cna_piccola.o simmetria.o write_structures.o

LIBS =

FC= pgf90
FFLAGS=
F90 = pgf90
F90FLAGS =
LDFLAGS =

all: $(PROG)

$(PROG): $(OBJS)
    $(F90) $(LDLAGS) -o $@ $(OBJS) $(LIBS)

clean:
    rm -f $(PROG) $(OBJS) *.mod p.* q.*

.SUFFIXES: $(SUFFIXES) .f90

.f90.o:
    $(F90) $(F90FLAGS) -c $<

```

Figure III-16 Exemple d'un fichier **Makefile**

Voici, dans ce qui suit l'architecture principale des programmes de simulation de croissance et de nucléation de clusters de cobalt ainsi que de calcul de leurs structures.

III.3.1.a. Fichiers d'entrées

Les fichiers d'entrées sont tous les fichiers de données qui sont lus par le programme avant l'exécution proprement dite de la simulation.

– Paramétrage de la simulation :

Les paramètres de configuration ou, autrement dit, les différentes « lois » de la simulation sont entrées par l'utilisateur dans le programme **leggi.in** (leggi signifie loi en italien).

Un exemple de configuration de fichier **leggi.in** est montré Figure III-17.

```
1 461 # pour le générateur de nombre aléatoire, ranmar
2 533 # idem
3 1000000 # npas, le nombre total de pas
4 0 # nterm, le nombre de pas sans écrire de données de sortie (<npas)
5 10000 # scrivo, nombre de pas pour écrire un fichier avec les coordonnées d'un cluster
6 no # quenching, quenching = "si" ou "no"
7 20000 # nquench, je "quenche" le cluster tout les nquench pas
8 -100 # rate_temp, taux de changement de la température [K/ns]
9 3500 # tinit, température initiale
10 300 # tfin, température finale
11 si # conditions aux frontières ("si" ou "no")
12 2 # box_fact: distanza_max_fra_atomi*box_fact=box_edge
13 si # cut-off du potentiel
14 si # random_cluster, pour savoir si on veut commencer avec une configuration aléatoire
15 500 # random_number, nombre total d'atomes
16 Co # random_elem1, élément 1
17 Co # random_elem2 élément 2
18 500 # random_number1, nombre d'élément 1
19 5.75E+24 # random_density, densité [atomes/m3]
```

Figure III-17 Exemple d'un fichier **leggi.in** contenant les paramètres de l'utilisateur.

Les deux premiers paramètres du fichier sont deux nombres entiers utilisés par le générateur de nombres aléatoires.

Viennent ensuite, le nombre total de pas de la simulation, le nombre de pas sans écrire de données de sortie (énergie, température, structures..), le nombre de pas au bout duquel on enregistre les coordonnées du cluster ou des atomes.

La 6^{ième} ligne demande si l'on veut « quencher » le cluster i.e. si l'on veut geler la simulation à intervalles réguliers pour rechercher la structure d'énergie minimale.

La 7^{ième} est le nombre de pas entre chaque calcul de structure optimale.

Les paramètres suivants sont le taux de changement de la température (positif ou négatif), la température initiale et la température finale.

La 11^{ième} ligne demande si l'on veut des conditions périodiques aux frontières au sens du III.2.3.g .

Le paramètre suivant est utile pour la taille de la boîte cubique initiale, ce paramètre multiplié par la plus grande distance entre atomes donne la longueur du côté de la boîte.

La 13^{ième} ligne demande si l'on veut un rayon de coupure dans le calcul du potentiel, il est recommandé de le faire si l'on ne veut pas des temps de calcul extrêmement long.

La 14^{ième} ligne demande si l'on veut partir d'une configuration aléatoire ; pour étudier l'évolution d'un gaz de monomères, on initialisera ce paramètre à 'si' mais si l'on veut commencer la simulation avec un cluster initial, le paramètre sera initialisé à 'no'.

Ensuite, dans le cas d'une configuration initiale aléatoire, vient le nombre total d'atomes, le type de l'élément 1 et de l'élément 2 et le nombre d'atomes de l'élément1 (dans notre cas comme on ne s'intéresse qu'à un seul type d'atomes, l'élément 1 et l'élément2 ont le même type et le nombre d'atomes de l'élément 1 est égal un nombre d'atomes total).

Finalement, le paramètre de la dernière ligne est la densité atomique dans le cas d'une configuration initiale aléatoire.

– *Cluster initial* :

Dans le cas d'une configuration initiale non aléatoire, le programme de dynamique moléculaire lit le fichier **cluster.in** qui contient les coordonnées de la configuration atomique initiale.

Un exemple de fichier **cluster.in** pour un cluster de 10 atomes est donné Figure III-18.

La première ligne du fichier est le nombre d'atomes, la deuxième ligne est juste un descriptif, généralement elle contient le type d'atomes des éléments 1 et 2 suivi de l'énergie potentielle du système.

Les lignes suivantes contiennent la description de chaque atome, tout d'abord le type d'élément puis les coordonnées spatiales euclidiennes.

Ecrire les fichiers de description des configurations atomiques de cette façon est pratique car ces fichiers peuvent être visualisés par la plupart des logiciels de visualisation moléculaire (Rasmol, VMD...) sous le format « xyz ».

```

      10
Co Co  -34.536943847364
Co    -2.617386135846   10.878560591784   -9.106749874045
Co    -5.901778929424    8.926451134427   -8.012073830728
Co    -4.728456548818   10.893532165274   -8.198916727354
Co    -6.321972943123   10.685506755334   -6.529133711553
Co    -4.269630161229   11.493879961962   -5.751698932757
Co    -3.216579219681   12.531226447633   -7.564150022868
Co    -5.504617241808   12.786388342048   -7.152172474219
Co    -2.586636726101   10.381789706209   -6.891039987085
Co    -3.592095636087    8.881655421636   -8.377186843709
Co    -4.501139343698    9.243887238132   -6.252943303141

```

Figure III-18 Exemple d'un fichier **cluster.in** des coordonnées d'un cluster de 10 atomes.

III.3.1.b. Programme principal

Le programme principal *MolDin* du fichier **md_main.f90** est le squelette qui appelle toutes les sous-routines (programmes intermédiaires), qui lit les données et écrit les sorties. De plus il comporte la boucle principale en temps.

La principale modification faite au programme de départ de simulation classique de dynamique moléculaire est l'ajout d'un code pour ajouter un atome à un cluster initial à une fréquence particulière. Cette partie du code est écrite ci-dessous.

```

...
1  write(*,*) 'un atome toutes les', frequence*tstep*1.d9,'ns'
2
3  do ipas=1, npas
4  if (mod(ipas,frequence).eq.50000) then
...
5      natom=natom+1
6      rho=((distance_max)/2.0)+5.0
7      call ranmar(zzz)
8      theta=2.d0*pi*zzz
9      call ranmar(zzz)
10     phi=2.d0*pi*zzz
11     x(natom)=rho*sin(theta)*cos(phi)
12     y(natom)=rho*sin(theta)*sin(phi)

```

```

13      z(natom)=rho*cos(theta)
14      elem(natom)='Co'
...
15      xn=x(natom)/norme
16          yn=y(natom)/norme
17          zn=z(natom)/norme
18
19      vx(natom)=-xn
20      vy(natom)=-yn
21      vz(natom)=-zn
22      endif

```

Tout d'abord un atome de cobalt est ajouté aléatoirement dans une coquille autour d'un cluster initial (lignes 5 à 14) puis cet atome est dirigé vers le centre du cluster (lignes 15 à 21).

III.3.1.c. Modules de définition des variables

Les modules sont des parties de code qui contiennent des variables globales pouvant être utilisées dans tout le programme. Pour les valider, il suffit d'utiliser la commande **USE** suivi du nom du module en début de programme (un module peut aussi utiliser des variables d'un autre module).

Ces modules sont au nombre de trois :

- Le module *parameters* du fichier **module_parameters.f90** contient toutes les constantes et les variables globales utilisées dans tout le programme.
- Le module *cluster* du fichier **module_cluster.f90** contient spécifiquement toutes les variables relatives au cluster : ses coordonnées, le type des atomes...

- Le module *structures* du fichier **module_structures.f90** contient spécifiquement les variables relatives au calcul de structures.

III.3.1.d. Subroutines

- *Lecture des données :*

La subroutine *leggi_input* du fichier **leggi_input.f90** est chargée en début de programme d'initialiser les valeurs des variables du fichier **leggi.in** et de lire le fichier **cluster.in** dans le cas d'une configuration non aléatoire.

- *Initialisation :*

La subroutine *bimet* du fichier **bimet.f90** fixe les valeurs des paramètres du potentiel de Gupta selon le type d'éléments lu dans **leggi.in** ou **cluster.in**. En effet la subroutine *bimet* contient la valeur des paramètres du potentiel de Gupta pour la plupart des métaux (Cu, Ni, Co, Rh, Pd, Ag, Id, Au, Li et Na) et les interactions bimétalliques (Au-Cu et Ag-Pd).

La subroutine *init* du fichier **init.f90** est utilisée une seule fois avant la boucle en temps, elle initialise aléatoirement les vitesses de chaque atome selon la température lue dans **leggi.in** et selon une distribution maxwellienne.

- *Calcul des plus proches voisins :*

Les subroutines *voisin*, *bigvoi* et *voisin_min* des fichiers **voisin.f90**, **bigvoi.f90** et **voisin_min.f90**, appelées pratiquement à chaque pas de temps, servent à créer et à utiliser les listes de voisinage de Verlet définies dans le paragraphe III.2.3.f et selon le critère d'image minimum du paragraphe III.2.3.g .

- *Calcul des forces :*

La subroutine *force* du fichier **force.f90** permet de calculer les forces entre atomes de la liste de voisinage de Verlet. Ces forces dérivent évidemment du potentiel de Gupta défini au paragraphe III.2.3.c.3 . Pour éviter des temps de calculs trop longs et inutiles, les

exponentielles sont remplacées à partir d'une certaine distance par un développement limité réduit.

Tandis que pour une distance plus petite entre atomes où de la précision est nécessaire pour avoir une structure fiable, on utilise la fonction Fortran **dexp** qui fournit une valeur des exponentielles en double précision plus précise mais plus coûteuse en temps machine.

La valeur des forces interatomiques est stockée pour être ensuite utilisée au pas suivant.

Enfin, l'énergie potentielle du système est stockée à chaque pas de temps par cette subroutine.

– *Calcul des vitesses :*

La subroutine *vel* du fichier **vel.f90** permet de calculer les vitesses de chaque atome à chaque pas de temps.

De plus, pour garder le système à une certaine température, cette subroutine simule aussi la collision des atomes avec un gaz virtuel à une température T selon le thermostat d'Andersen¹²⁵.

La fréquence de collision ϕ suit une loi de Poisson, Équation III-28 et est d'environ une collision tout les 300 pas soit environ toutes les 2 ps.

$$P(t) = \phi \exp(-\phi \delta t)$$

Équation III-28

Où, δt est le pas de temps.

Après une collision, la vitesse \mathbf{v} de l'atome est distribuée dans une Maxwellienne selon la température T , voir Équation III-29.

$$P(\mathbf{v}) = \frac{m}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{m v^2}{2k_B T}\right)$$

Équation III-29

Où k_B est la constante de Boltzmann et m la masse d'un atome.

Entre deux collisions la vitesse est calculée selon l'Équation III-22.c de l'algorithme du velocity Verlet.

Les vitesses des atomes sont stockées pour être ensuite utilisées au pas suivant.

Les énergies cinétiques et totales du système sont calculées et stockées par cette subroutine.

– *Calcul des positions :*

La subroutine *therma* du fichier **therma.f90** permet de calculer les positions des atomes à chaque pas de temps selon l'Équation III-22.a de l'algorithme du velocity Verlet.

De plus les atomes qui sortent de la boîte sont déplacés selon les conditions de frontières périodiques du paragraphe III.2.3.g .

– *Calcul de structure :*

La subroutine *minimization_lbfgsb* du fichier **minimization_lbfgsb.f90** et la collection de subroutines du fichier **l-bfgs-b.f90** servent à approcher la structure d'énergie optimale lors des étapes de « quenching » selon l'algorithme d'optimisation l-bfgs-b décrit dans le paragraphe III.2.3.h .

Une fois la structure d'énergie minimale approchée, la subroutine *struttura* du fichier **struttura.f90**, *Bestlex* de **permutazioni.f90**, *cna* de **cna.f90**, *cna_piccola* de **cna_piccola.f90** et la collection de subroutines du fichier **simmetria.f**, permettent d'analyser la structure du cluster selon les techniques d'analyse du paragraphe III.2.3.i .

– *Ecriture des fichiers de sortie :*

La subroutine *write_output* du fichier **write_output.f90** crée à chaque pas d'écriture et écrit dans des fichiers les coordonnées des atomes. Elle écrit aussi dans un fichier **energie.out** la valeur des énergies et de la température stockées à chaque pas d'écriture.

La subroutine *write_structures* du fichier **write_structures.f90** stocke dans un fichier **analisi_strutt.out** les résultats de l'analyse de structure calculée à chaque étape de « quenching ».

– *Génération de nombres aléatoires :*

Les sous-routines *ranmar* et *rmarin* du fichier **ranmar_bh.f** permettent de générer des nombres aléatoires dans une distribution uniforme sur l'intervalle [0, 1].

La sous-routine *gauss* du fichier **gauss.f90** sert à générer des nombres aléatoires dans une distribution gaussienne.

III.3.1.e. Fichiers de sorties

– *Fichiers Rasmol :*

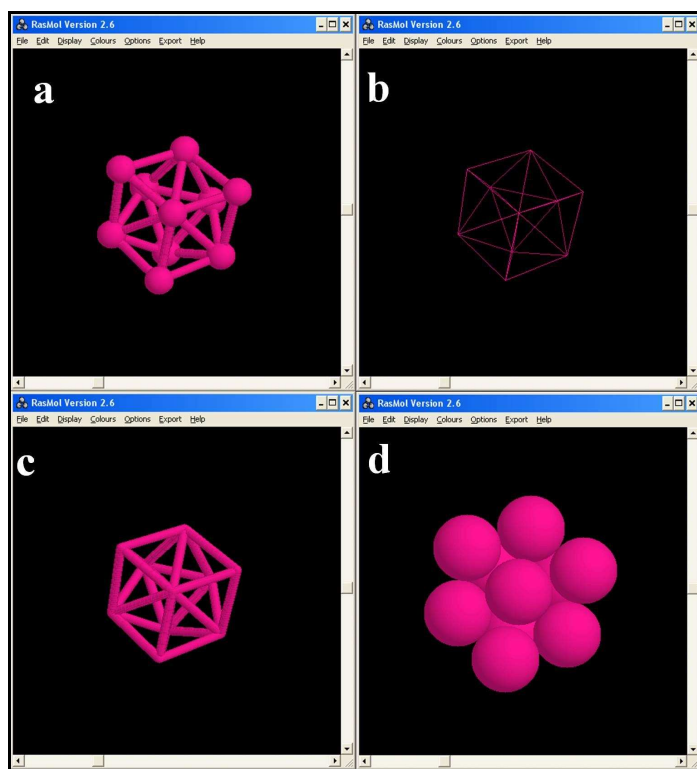


Figure III-19 Différents modes de visualisation de Rasmol : a : « balls and sticks », b : « wireframe », c : « sticks » et d : « spacefill »

Les coordonnées des clusters sont écrites dans un fichier au format xyz qui peut être directement visualisé par le logiciel libre de visualisation moléculaire Rasmol.

Plusieurs modes de visualisation sont disponibles dans ce logiciel, entre autres :

- Le mode « balls and sticks » où les atomes sont représentés par des boules de rayon bien inférieur au rayon de van der Waals et les liaisons par des bâtons.
- Le mode « wireframe » où seules les liaisons sont représentées en mode fil de fer.
- Le mode « sticks » où seules les liaisons sont représentées sous forme de bâtons.
- Le mode « spacefill » où seuls les atomes sont représentés par des boules de rayon égal au rayon de van der Waals de l'élément.

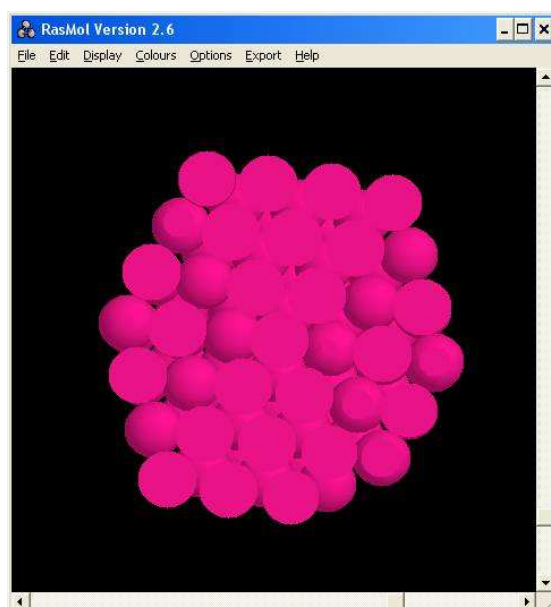


Figure III-20 Coupe d'un cluster de 192 atomes avec le mode « slab ».

Un autre mode intéressant de Rasmol est le mode « slab » avec lequel on peut couper un cluster par un plan. Ainsi, il est possible de voir l'empilement des atomes à l'intérieur du cluster.

– *Structures :*

Le résultat des analyses de structures est noté dans le fichier **analisi_strutt.out**, un exemple est donné Figure III-21 .

Ce fichier est constitué de plusieurs colonnes, la première représente les numéros des pas de temps où l'analyse est faite, la seconde affiche la température virtuelle du système, les

quatre colonnes suivantes désignent le pourcentage de paires d'atomes ayant les signatures suivantes au sens de la CNA (voir paragraphe III.2.3.i) : 666, 555, 421 et 422, la septième colonne décrit le type de structure, la huitième colonne indique à quel groupe ponctuel cristallographique appartient la structure du cluster avec la notation de Schönflies enfin la dernière colonne indique le numéro ordinal du groupe.

#	ipas	temperatura	(666)	(555)	(421)	(422)	tipo	gruppo	ordine_gruppo	#	ipas	temperatura	(666)	(555)	(421)	(422)	tipo	gruppo	ordine_
10000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN		0	10000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?		0	
20000	600.0000	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C3v	6	20000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
30000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C2	2	30000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
40000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	40000	600.0000	0.00	4.35	0.00	21.20	?	Ih	120	
50000	600.0000	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	50000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	I	1	
60000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C2	2	60000	600.0000	1.27	13.50	0.00	24.47	?	Ih	120	
70000	600.0000	0.00	8.70	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	70000	600.0000	1.27	12.29	0.00	27.12	?	Cs	2	
80000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	Cs	2	80000	600.0000	0.85	12.71	0.00	26.27	?	I	1	
90000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	90000	600.0000	0.85	12.71	0.00	26.27	?	Cs	2	
100000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C3v	6	100000	600.0000	0.00	9.09	0.00	28.88	?	Cs	2	
110000	600.0000	3.70	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	110000	600.0000	0.00	3.76	0.00	18.82	?	I	1	
120000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C2	2	120000	600.0000	0.00	2.58	0.00	15.48	?	I	1	
130000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	130000	600.0000	0.00	4.03	0.00	19.46	?	I	1	
140000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	140000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	I	1	
150000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN	C3v	6	150000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
160000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C3v	6	160000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
170000	600.0000	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	170000	600.0000	0.00	8.82	0.00	30.39	?	Ih	120	
180000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	180000	600.0000	0.49	7.28	0.00	29.13	?	I	1	
190000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	190000	600.0000	0.53	6.42	0.00	12.30	?	I	1	
200000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	C3v	6	200000	600.0000	0.85	12.71	0.00	26.27	?	I	1	
210000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	210000	600.0000	0.85	12.71	0.00	26.27	?	Cs	2	
220000	600.0000	0.00	4.55	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	220000	600.0000	0.85	12.71	0.00	26.27	?	Cs	2	
230000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	230000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Cs	2	
240000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	240000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
250000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	250000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
260000	600.0000	0.00	11.11	0.00	0.00	0.00	CCN	I	1	260000	600.0000	0.00	10.26	0.00	38.46	?	Ih	120	
270000	600.0000	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00	?	C3v	6	270000	600.0000	0.00	2.05	0.00	11.64	?	Ih	120	
280000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	280000	600.0000	0.00	3.76	0.00	18.82	?	I	1	
290000	600.0000	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	?	I	1	290000	600.0000	0.50	12.00	0.00	18.50	?	I	1	

Figure III-21 Exemple de fichier de structure **analisi_strutt.out** d'un cluster de 10 atomes à gauche et d'un cluster de 55 atomes à droite.

– *Energies potentielle, cinétique, totale, température :*

Le fichier **energie.out** est constitué de 6 colonnes, les deux premières contiennent le numéro de pas de temps où les données sont enregistrées ainsi que le temps en picosecondes, les trois colonnes suivantes représentent respectivement l'énergie totale, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique du système exprimées en eV, enfin la dernière colonne affiche la température réelle du système en Kelvins.

Un exemple d'un fichier de sortie **energie.out** est donné Figure III-22 pour un cluster de 55 atomes qui est refroidi de 600 K à 300 K, on peut remarquer que la température réelle varie beaucoup (dernière colonne).

#ipas,	tempo,	etot,	ener,	ecinet,	temperatura
10000	70.000000	-203.196773	-208.511459	5.314686	747.336858
110000	770.000000	-203.881486	-208.181276	4.299790	604.624848
210000	1470.000000	-204.469179	-209.117735	4.648556	653.667439
310000	2170.000000	-205.946869	-209.820444	3.873575	544.691682
410000	2870.000000	-204.974738	-209.840699	4.865960	684.238217
510000	3570.000000	-205.587712	-209.664996	4.077285	573.336793
610000	4270.000000	-206.333027	-210.279903	3.946876	554.999044
710000	4970.000000	-205.171266	-209.240932	4.069666	572.265452
810000	5670.000000	-206.665148	-210.232899	3.567750	501.687443
910000	6370.000000	-204.625524	-209.058035	4.432511	623.287830
1010000	7070.000000	-206.807691	-210.530514	3.722823	523.493360
1110000	7770.000000	-207.048991	-210.496583	3.447592	484.791119
1210000	8470.000000	-207.024647	-210.461202	3.436555	483.239060
1310000	9170.000000	-204.948091	-209.194046	4.245955	597.054840
1410000	9870.000000	-206.474668	-209.884038	3.409370	479.416505
1510000	10570.000000	-206.921665	-211.152543	4.230878	594.984697
1610000	11270.000000	-206.237339	-210.056825	3.819486	537.085893
1710000	11970.000000	-207.036838	-210.711255	3.674417	516.686670
1810000	12670.000000	-205.967791	-209.900251	3.932460	552.971981
1910000	13370.000000	-206.940528	-210.403990	3.463462	487.022675
2010000	14070.000000	-206.967398	-210.285222	3.317824	466.543548
2110000	14770.000000	-207.139389	-210.684717	3.545328	498.534496
2210000	15470.000000	-206.703927	-210.330662	3.626734	509.981620
2310000	16170.000000	-207.971124	-210.707244	2.736120	384.745838
2410000	16870.000000	-208.327423	-211.206751	2.879328	404.883423
2510000	17570.000000	-208.187223	-211.260558	3.073335	432.164122
2610000	18270.000000	-207.091351	-210.043673	2.952322	415.147631
2710000	18970.000000	-207.688462	-210.391662	2.703200	380.116745
2810000	19670.000000	-208.204222	-211.327746	3.123524	439.221564
2910000	20370.000000	-208.249335	-211.481614	3.232279	454.514333
3010000	21070.000000	-208.872960	-211.562698	2.689738	378.223736
3110000	21770.000000	-208.552276	-211.483205	2.930928	412.139272
3210000	22470.000000	-208.306107	-211.008242	2.702135	379.966933
3310000	23170.000000	-208.584897	-211.327681	2.742784	385.682924
3410000	23870.000000	-209.292116	-211.740243	2.448128	344.249129
3510000	24570.000000	-208.769475	-211.456925	2.687450	377.901979
3610000	25270.000000	-209.368910	-211.556324	2.187414	307.588276
3710000	25970.000000	-209.485480	-211.436019	1.950539	274.279522
3810000	26670.000000	-209.342723	-211.546648	2.203924	309.909897
3910000	27370.000000	-208.936273	-211.705462	2.769190	389.395987
4010000	28070.000000	-209.520994	-211.972883	2.451890	344.778109

Figure III-22 Exemple d'un fichier **energie.out** d'un cluster de 55 atomes.

III.3.2. Résultats des simulations

Deux différents types de simulation de croissance ont été implémentés, le premier pour la recherche des structures de croissance de clusters de cobalt composés de 4 à 600 atomes, le second pour l'investigation de la nucléation des agrégats dans une vapeur métallique.

Dans le premier type de simulation correspondant à la recherche de structure de croissance de clusters de cobalt, un agrégat isolé grandit dans le temps en ajoutant des atomes

à partir d'une petite graine¹²⁶. Les atomes sont ajoutés un par un avec un taux de dépôt constant d'un atome toutes les 7 ns (i.e. tous les un million de pas de temps).

Entre deux dépôts, l'agrégat évolue à une température constante de 600 K.

Chaque nanoseconde, des calculs de minimisations locaux sont générés et les structures minimisées localement sont retenues.

Ensuite, les structures obtenues dans les simulations de croissance sont analysées en prenant des « photographies » instantanées du cluster toutes les 70 picosecondes.

Pour chaque instantané, les signatures de CNA et le groupe de symétrie du cluster sont déterminés, selon les techniques d'analyse du paragraphe III.2.3.i.

Une fois que toutes les structures minimisées des clusters ont été calculées, la distance au plus proche voisin dans chaque cluster est calculée et reliée au paramètre de maille (111) de la structure cfc. Ce paramètre de maille est tracé en fonction de la taille du cluster et comparé avec celui d'un agrégat de 3 nm synthétisé par ablation laser (les résultats expérimentaux sont décrits plus loin) au laboratoire.

La distribution de la distance au plus proche voisin est tracée pour chaque cluster pour mettre en évidence l'apparition des différentes couches d'atomes ou « coques » dans les agrégats.

Enfin, à partir des relevés de l'énergie potentielle des structures optimisées, l'énergie potentielle moyenne par atome est tracée selon la taille des agrégats et des modèles théoriques sont confrontés à la courbe obtenue.

Le deuxième type de simulation, qui correspond à la nucléation d'agrégats à partir d'une vapeur métallique, a pour but de déterminer la dépendance du taux de nucléation avec la température et la pression de vapeur.

Pour atteindre cet objectif, on laisse évoluer un gaz de 1000 monomères de cobalt à une température et une densité données pendant 10 ns. Après quoi, la distribution en taille des agrégats formés est déterminée en fonction du temps.

Huit températures et trois densités différentes ont été considérées lors de cette étude.

La croissance d'un cluster est causée par l'adsorption de monomères à sa surface (nucléation) ainsi que par la coalescence avec d'autres clusters. Ces deux phénomènes sont souvent en compétition durant la simulation.

Pour pouvoir jauger l'ampleur de ces deux phénomènes, on suit l'évolution de la densité de monomères J_1 , de petits agrégats du dimère au decamère $J_s = \sum_{j=3}^{10} J_j$ et des clusters plus gros que le decamère $J_b = \sum_{j=10}^{\infty} J_j$ où J_j dénote la densité de j-mères.

Pour les temps de simulation et les densités considérées, le nombre total moyen d'atomes du plus gros cluster ne dépasse guère 3 atomes pour la densité la plus faible utilisée et 200 atomes pour la plus forte densité utilisée, ainsi, il est raisonnable de fixer le decamère comme étant l'agrégat intermédiaire entre les petits et les gros clusters et ainsi d'avoir une évolution de J_s suffisamment caractéristique pour pouvoir déterminer les régimes de coalescence selon les différentes densités utilisées.

Le taux de nucléation est défini par $\zeta = -\frac{\partial J_1}{\partial t}$.

III.3.2.a. Résultats expérimentaux de comparaison

Les résultats expérimentaux présentés dans ce qui suit ont été obtenus dans le cadre de la Thèse de Doctorat de Frédéric Dumas-Bouchiat⁹ qui a mis au point la source d'agrégats, décrite dans la Partie II.2.4, synthétisé et caractérisé les agrégats de Co qui seront comparés à nos simulations. Rappelons simplement quelques points essentiels à la compréhension. La taille moyenne des agrégats peut être ajustée dans une gamme allant de 1 nm à 10 nm en variant la pression d'hélium en amont, le délai de déclenchement de la valve laser, la fluence du laser et le profil de la tuyère. Les agrégats sont ensuite déposés sur un substrat dans un régime de dépôt par faisceau d'agrégats de faible énergie (LECBD)¹²⁷. En effet, à la sortie de la tuyère, l'énergie cinétique moyenne par atome de cobalt est estimée à moins de 0,5 eV¹²⁸, ce qui est d'un ordre de grandeur plus petit que l'énergie de cohésion des atomes de cobalt dans le massif. Ainsi, les agrégats impactant sur le substrat sont assurés de conserver la structure cristalline qu'ils ont acquise "en vol".

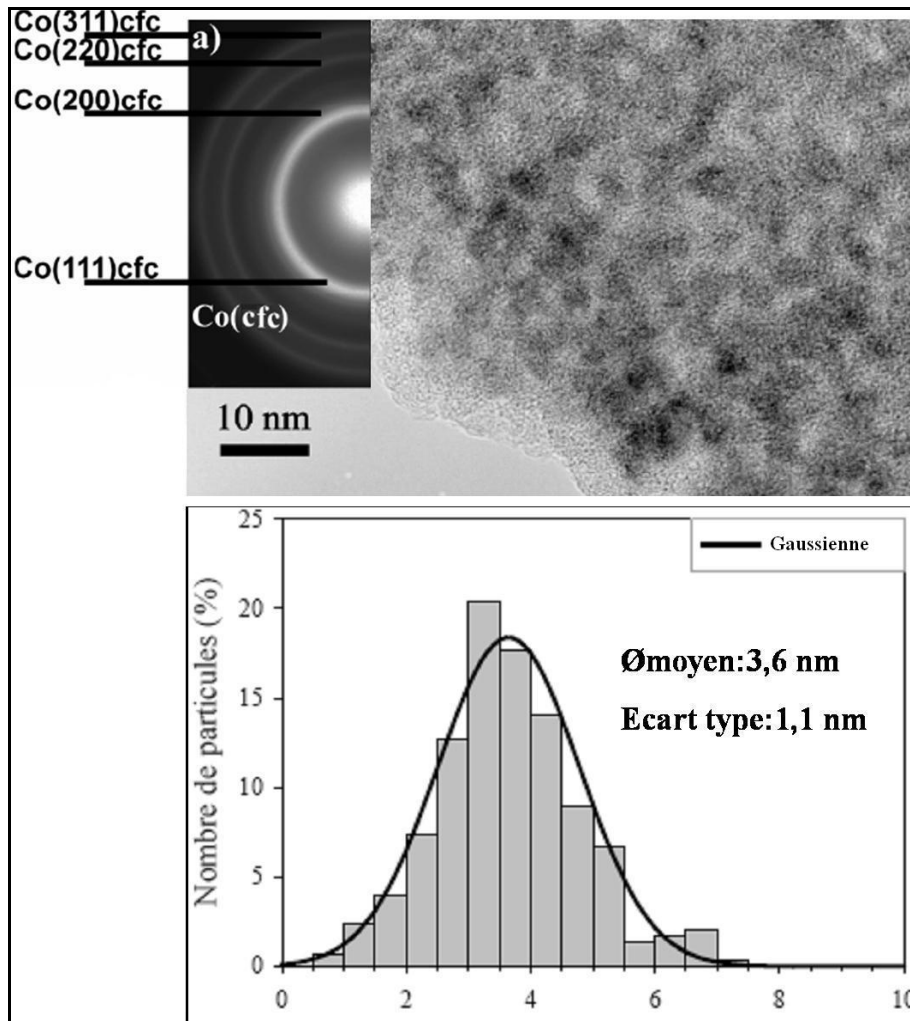


Figure III-23 En haut : image MET d'une couche de 20 nm d'agrégats de cobalt. Insert : cliché de diffraction. En bas : distribution en taille des clusters⁹.

La Figure III-23(haut) montre une image MET typique d'un film constitué d'un assemblage d'agrégats de cobalt d'environ 20 nm d'épaisseur réalisés par le procédé précédent et recouvert d'une fine couche de carbone déposée par ablation par laser impulsionnel (PLD) conventionnelle. Le cliché de diffraction en insert montre la structure cfc de petites entités de cobalt alors que dans des conditions normales, la structure du cobalt massif est hexagonale compacte. Une analyse d'image donne une taille moyenne d'agrégats de 3,6 nm de diamètre avec un écart type de 1,1 nm correspondant à un nombre d'atomes constituant les agrégats compris entre 10^2 et 10^4 .

Un cliché MET à haute résolution d'un agrégat isolé est montré Figure III-24. Cet agrégat semble facetté et a un diamètre d'environ 3 nm.

En sus, la mesure de la distance entre les raies visibles sur le cliché, équivalente à une distance entre plans atomiques donne une valeur de $1,92 \text{ \AA} \pm 5\%$ à comparer avec la distance interréticulaire des plans (111) du cobalt cfc massif, qui est de $2,05 \text{ \AA}$.

Une certaine contraction du paramètre de maille semble donc se produire dans les nanoparticules, phénomène qui se rencontre souvent pour de toutes petites tailles de particules¹²⁹.

Dans la suite, on verra que cette contraction des distances interatomiques est bien retrouvée numériquement.

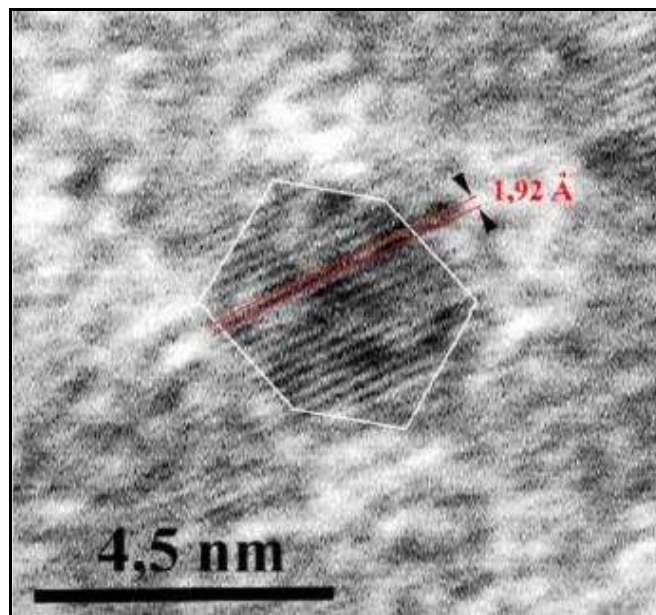


Figure III-24 Image MET haute résolution d'un cluster de cobalt de 3 nm avec ses plans cfc (111).

III.3.2.b. Structures calculées et comparaison avec l'expérience

○ Structure cristallographique :

Des structures d'agrégats de cobalt obtenues dans nos simulations de croissance dans un intervalle de 4 à 600 atomes sont montrées Figure III-25 pour une température de 600 K.

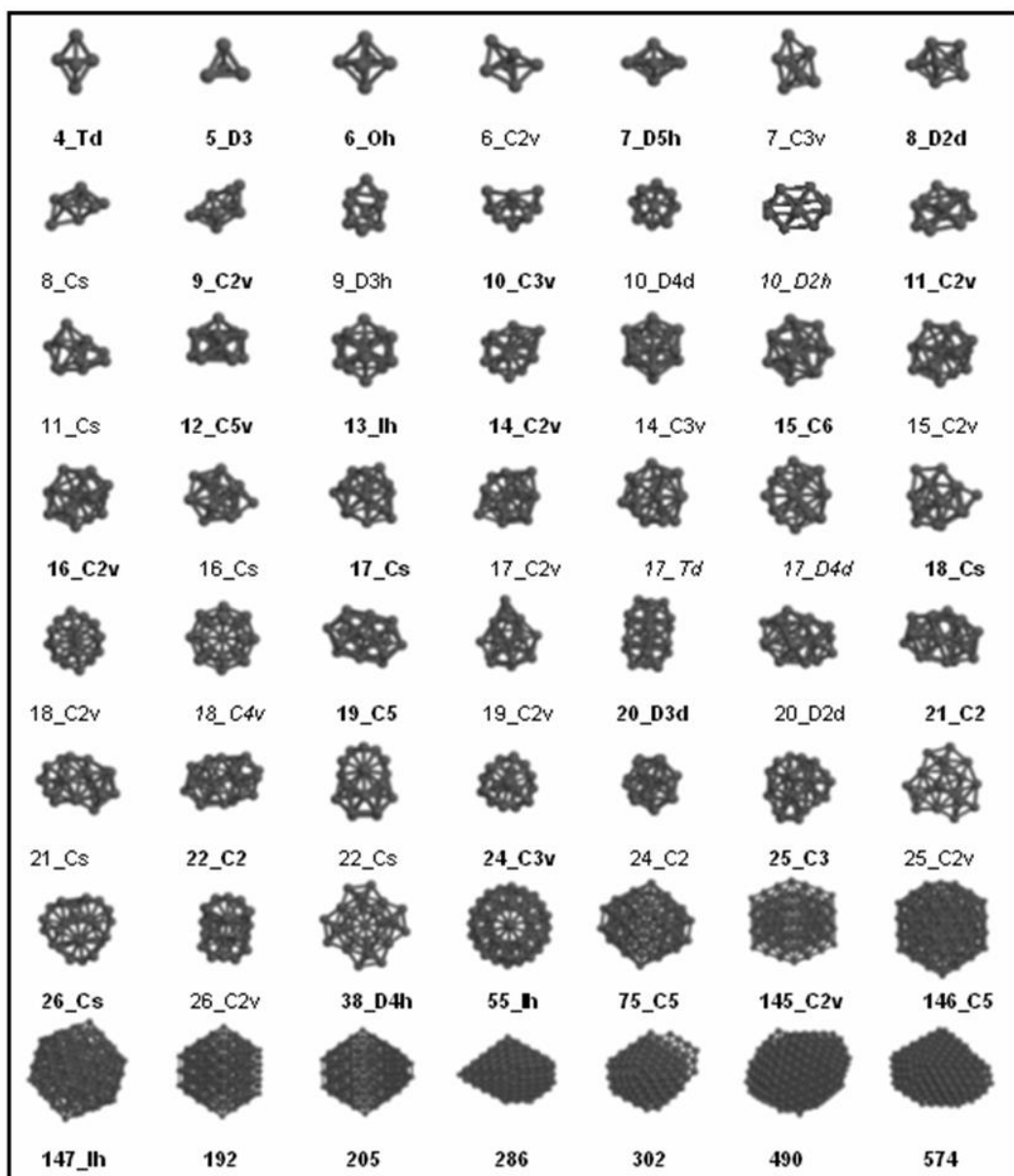


Figure III-25 Agrégats de cobalt et leurs structures pour différentes tailles à 600 K, la structure du premier isomère est écrite en gras, celle du second en style normal et celle des isomères suivants en italique.

Pour la plupart des tailles, la structure de l'isomère de plus basse énergie est comme celle trouvé dans la littérature^{130, 131, 132, 133} pour des clusters de cobalt. Par exemple, on trouve des structures icosaédriques aux nombres magiques de 13, 55 et 147 atomes ainsi que la structure de décaèdre tronqué pour 75 atomes et la structure d'icosaèdre tronqué pour 146 atomes, Figure III-26.

Une exception intéressante est la taille 38 pour laquelle on ne retrouve pas la structure usuelle cfc octaédrique tronqué mais une structure avec une symétrie D_{4h} comme indiqué sur la Figure III-26 .

Quant aux minima d'ordre supérieur, on trouve des structures un peu différentes de celles trouvées par Rodriguez-Lopez *et al.*¹³⁰

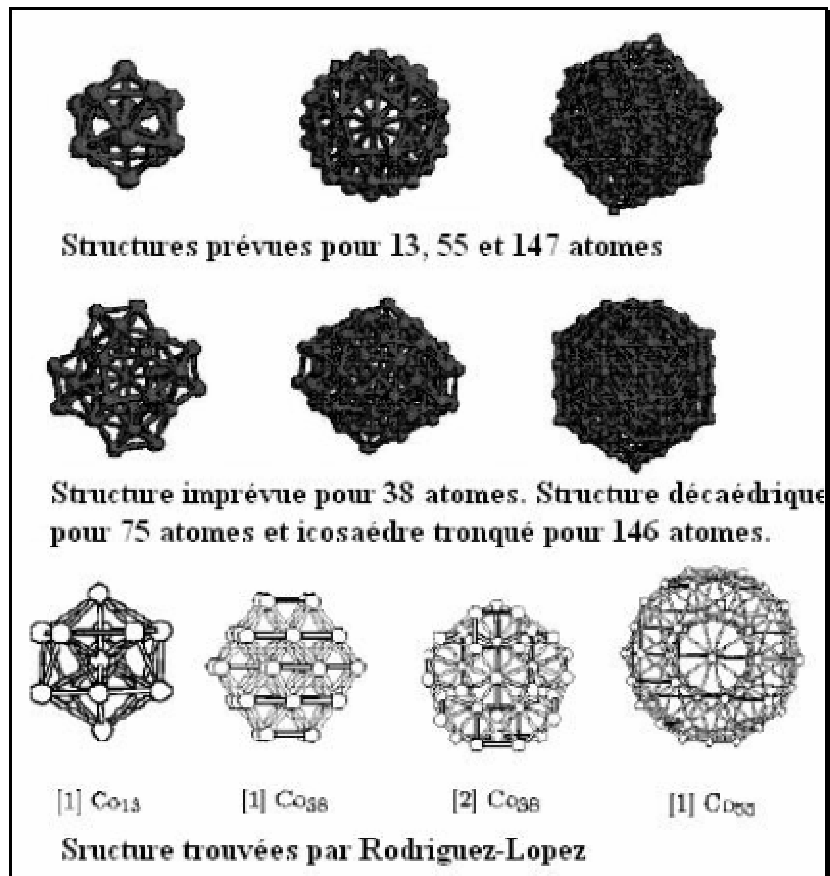


Figure III-26 Structures calculés pour des agrégats de cobalt aux nombres magiques, comparaison avec les structures de Rodriguez-Lopez¹³⁰

Alors que pour de petites tailles, on pouvait s'attendre à ce que nos simulations de croissance suivent le motif des structures les plus stables du point de vue thermodynamique, quand la taille augmente le phénomène de piégeage cinétique¹³⁴ devient de plus en plus probable de telle sorte que les structures de croissance deviennent très différentes des structures d'équilibre dynamique.

Ce phénomène est très probable pour des tailles supérieures à 200 atomes.

Ici, nous obtenons des structures allongées affichant cependant des facettes pour la plupart de structure cfc (111). Très souvent des îlots hexagonaux compact nucléent sur les faces (111)^{135, 136} comme l'on peut le voir sur la Figure III-27.

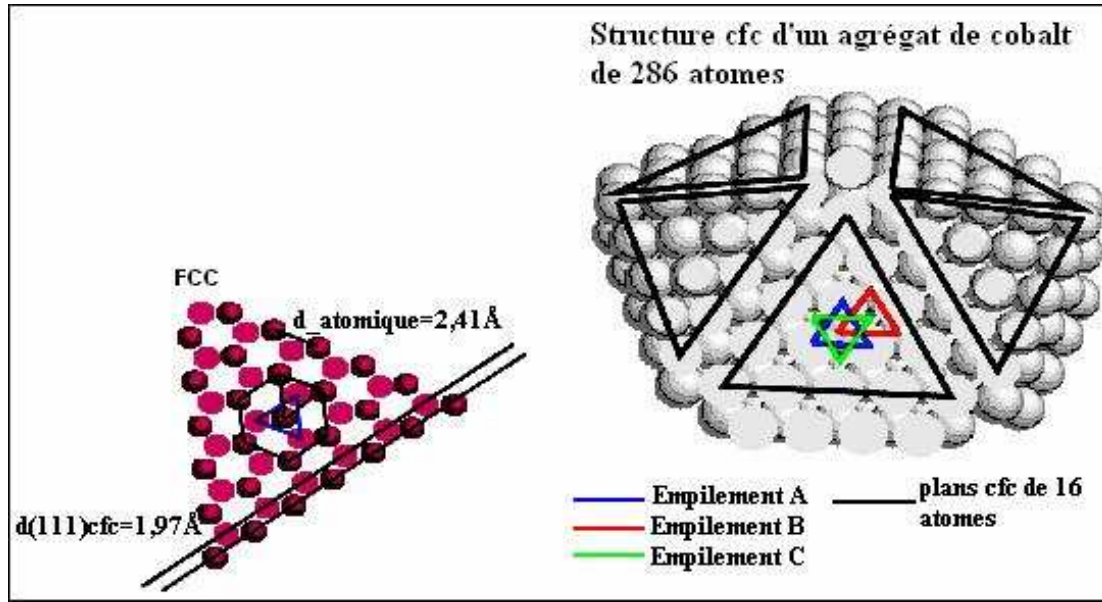


Figure III-27 Distances interréticulaires de faces cfc et structure d'un cluster de 286 atomes.

○ Réduction du paramètre de maille :

Les distances interatomiques et interplanaires moyennes de nos structures simulées sont plus petites que dans le cobalt massif. Une estimation quantitative des distances interatomiques et interplanaires a été obtenue en calculant, pour chaque taille d'agrégat, la distance moyenne au plus proche voisin \bar{a} . Cette distance est facilement reliée à la distance moyenne entre les plans (111) cfc, \bar{d}_{111}^{cfc} , par des considérations géométriques :

$$\bar{a} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \bar{d}_{111}^{cfc}$$

Équation III-30

La Figure III-28 montre clairement que \bar{a} augmente avec la taille de l'agrégat. Autrement dit, il y a une réduction du paramètre de maille quand le nombre d'atomes décroît dans l'agrégat. Pour un cluster de 4 atomes, $\bar{a}=2,23 \text{ \AA}$ tandis que pour un cluster de 574 atomes (diamètre d'environ 2,9 nm) ; $\bar{a}=2,41 \text{ \AA}$.

L'analyse du cliché MET d'un agrégat de cobalt de 3 nm (voir Figure III-24) donne une distance entre les plans (111) cfc de $1,92 \text{ \AA} \pm 5\%$, ce qui correspond à une distance interatomique de $2,34 \text{ \AA} \pm 5\%$. Comme le montre le graphe de la Figure III-28, aux incertitudes près, nos calculs sont en bon accord avec ce résultat pour des clusters de taille équivalente. On remarque que dans le cobalt massif les distances interatomiques et interplanaires sont respectivement de $2,50 \text{ \AA}$ et de $2,05 \text{ \AA}$.

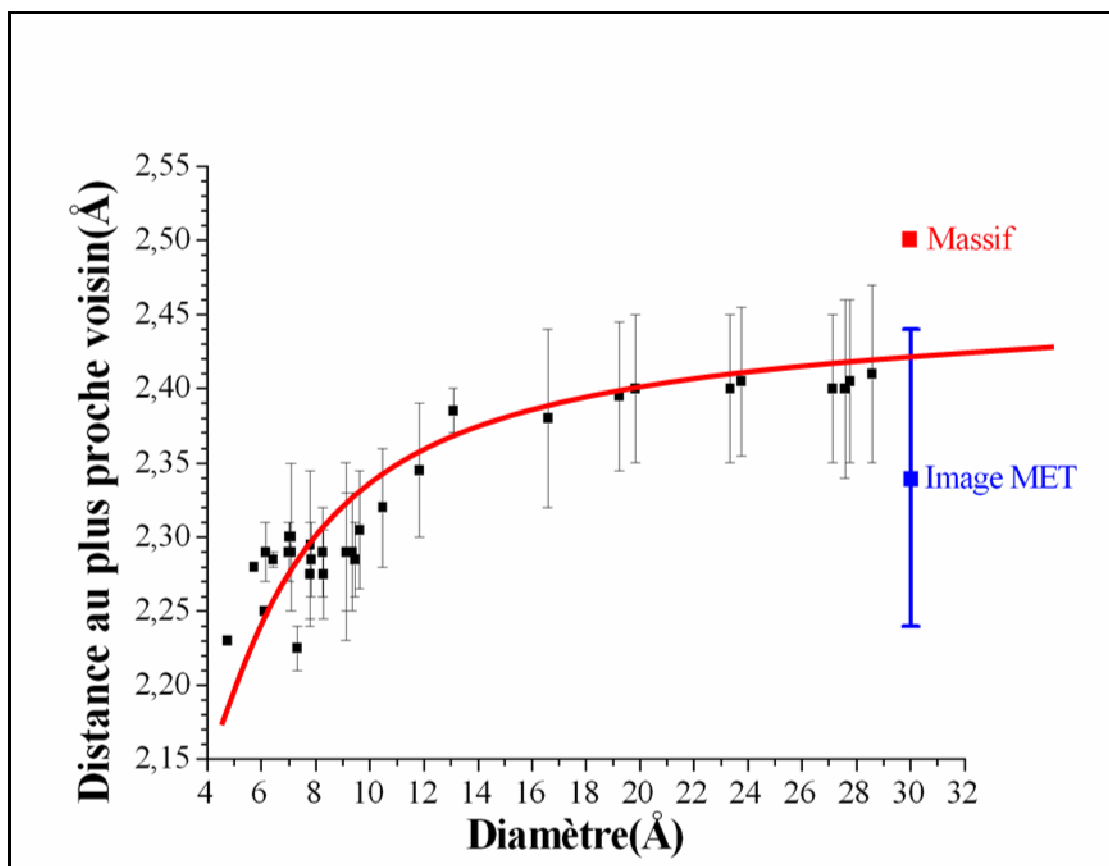


Figure III-28 Evolution de la distance entre plus proches voisins calculée avec le diamètre de l'agrégat, comparaison avec la valeur expérimentale et celle du matériau massif.

Bien que des améliorations soient toujours possibles, notamment avec la prise en compte d'effets magnétiques, d'un rayon de coupure plus important ou d'une étape de minimisation plus poussée cette comparaison tend à valider les simulations numériques effectuées et notamment les potentiels d'interactions utilisés.

III.3.2.c. Structure en « coquilles »

Un agrégat est constitué de plusieurs couches ou coquilles géométriques disposées comme des poupées gigognes, il s'est posé légitimement la question de savoir si ces coquilles avaient d'une part des paramètres de mailles différents et d'autre part des énergies potentielles par atomes différentes selon qu'elles étaient situées vers l'extérieur ou vers l'intérieur de l'agrégat

○ *Relation entre les coquilles et la distance entre plus proches voisins :*

Les histogrammes de la distance au plus proche voisin ont été tracés Figure III-29 pour différentes tailles d'agrégats. Ces histogrammes apportent des informations sur l'apparition des différentes « coquilles » géométriques formant les agrégats et sur un autre aspect de la réduction du paramètre de maille lié à la structure en « coquilles ».

En effet, les atomes intérieurs de l'agrégat sont généralement dans une structure plus compacte que ceux situés à l'extérieur de telle sorte que la distance entre plus proches voisins est plus importante dans les coques extérieures.

Par exemple, dans un agrégat icosaédrique de 13 atomes il n'y a qu'une seule coque entourant un atome central à une distance interatomique de 2,29 Å. Dans un agrégat icosaédrique de 55 atomes, il existe deux coques entourant l'atome central, la distance interatomique de la première coque étant d'environ de 2,30 Å (plus grande que dans un cluster de 13 atomes, ce qui est un effet du rétrécissement du paramètre de maille) tandis que pour la seconde coque elle est de 2,39 Å en moyenne.

L'agrégat de 192 atomes semble être constitué de trois coquilles avec une coque extérieure inachevée, les distances entre plus proches voisins de la première, seconde et troisième coque sont respectivement de 2,35 Å, 2,40 Å et de 2,44 Å en moyenne.

Enfin, pour un agrégat de 286 atomes le nombre de coques semble être de quatre avec des distances moyennes entre plus proches voisins suivantes, de la coque intérieure à la coque extérieure : 2,33 Å, 2,36 Å, 2,41 Å et 2,45Å.

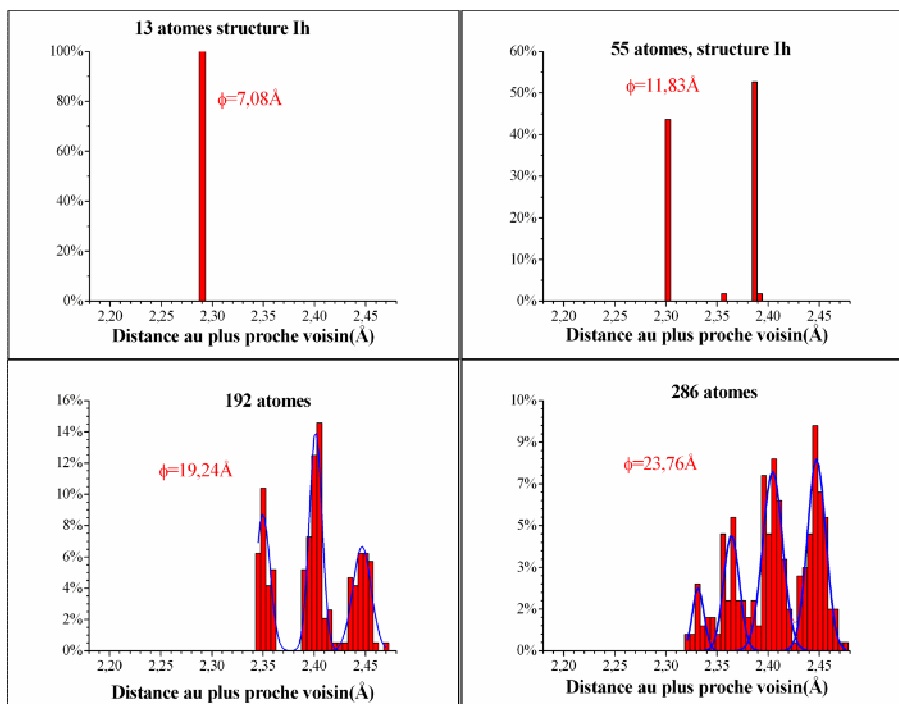


Figure III-29 Coques d'agrégats et distance moyenne au plus proche voisin, ϕ représente le diamètre de l'agrégat.

Ces quatre exemples nous montrent que la distance entre plus proches voisins augmente de l'intérieur à l'extérieur de l'agrégat, en se rapprochant de la valeur du massif (2,50 Å) lorsque la taille de l'agrégat augmente. Le réseau atomique de surface semble se relaxer quand le rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre d'atomes du volume décroît, l'énergie potentielle par atome étant plus petite dans le cluster qu'à sa surface.

○ *Coques et énergie potentielle par atomes :*

Afin de compléter, l'étude précédente, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'énergie potentielle moyenne par atome en fonction du nombre d'atomes de l'agrégat.

On observe clairement sur la Figure III-30 que la valeur de cette énergie décroît avec le diamètre de l'agrégat.

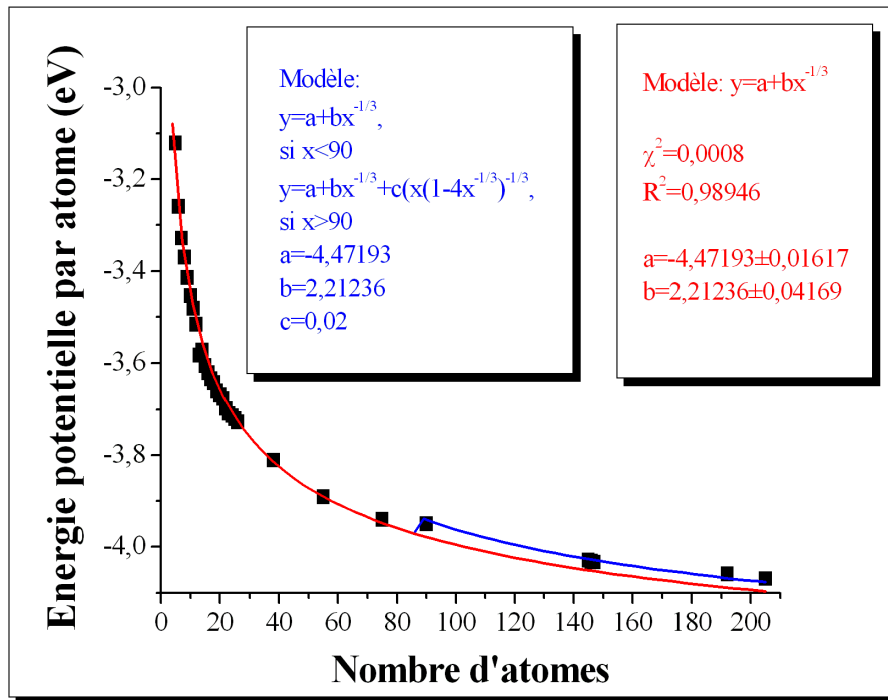


Figure III-30 Energie potentielle moyenne par atome. Les carrés noirs correspondent aux résultats de simulation. La courbe rouge représente l'équation du modèle simple (Équation III-31) et la courbe bleue celle du modèle de coques (Équation III-32).

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le rapport entre le nombre d'atomes en surface et le nombre total d'atomes décroît lorsque la taille de l'agrégat augmente. En effet, les atomes de surface sont plus « énergétiques » que les atomes de l'intérieur. Ainsi, en première approximation, l'énergie potentielle est la somme de la contribution énergétique des atomes de surface E_s et de celle des atomes intérieurs E_v , en supposant que tous les atomes de surface ont la même énergie moyenne et que tous les atomes de l'intérieur ont la même énergie moyenne. L'énergie potentielle par atome E_a peut être exprimée selon le rapport d'atomes en surface au nombre d'atomes total F :

$$E_a = E_s F + (1 - F) E_v.$$

Équation III-31

Un modèle simple donne l'approximation $F = \frac{4}{N^{1/3}}$ où N est le nombre total d'atomes. L'expression de E_a en fonction de N devient :

$$E_a(N) = E_v + 4(E_s - E_v)N^{-1/3}.$$

Équation III-32

Une régression non linéaire par l'Équation III-32 de la courbe simulée de l'énergie potentielle par atome selon le nombre d'atomes donne une concordance acceptable selon la loi du χ^2 mais l'énergie potentielle pour les agrégats les plus gros est manifestement sous-estimée (courbe rouge de la Figure III-30). Le modèle de l'Équation III-32 n'est donc pas adéquat pour les gros clusters et un modèle plus complexe doit être utilisé. L'énergie de chaque couche interne intermédiaire doit être intégrée au modèle et c'est ce qui est proposé dans ce qui suit :

$$\begin{aligned} E_a &= E_s F + \sum_{i=1}^{k(N)} E_i F_i \\ &+ \left(1 - F - \sum_{i=1}^{k(N)} F_i \right) E_v, \\ F_i &= \frac{F_{i-1}}{(1 - F_{i-1})^{1/3}}, \\ F_0 &= F, \\ k(N) &= \frac{3}{4\pi} E(N^{1/3}) - 2. \end{aligned}$$

Équation III-33

Où F_i est le rapport entre le nombre atomes autour de la coquille intermédiaire i et le nombre total d'atomes à l'intérieur de la coquille i , $k(N)$ est le nombre de coquilles intermédiaires d'un agrégat de N atomes et $E(x)$ représente la fonction partie entière de x .

Si on se limite à une seule coque intermédiaire, l'expression corrigée de l'énergie potentielle moyenne par atome E_a^* devient pour un nombre d'atomes N supérieur à 90 (début approximatif de l'apparition d'une couche intermédiaire, cf. Figure III-30) :

$$E_a^* = E_a + 4(E_1 - E_v) \left(N(1 - 4N^{-1/3}) \right)^{-1/3}.$$

Équation III-34

Comme montré sur la Figure III-30 (courbe bleue), ce modèle plus complexe approche mieux la courbe de l'énergie potentielle moyenne par atome pour les gros clusters et fournit les valeurs suivantes pour l'énergie potentielle moyenne des atomes superficiels E_s , des atomes de la coque intermédiaire E_I et des atomes de la coque interne E_v :

$$E_s = -3,92 \text{ eV}, E_I = -3,97 \text{ eV} \text{ et } E_v = -4,47 \text{ eV}.$$

Il faut cependant souligner que ce modèle de structure énergétique des agrégats par coquilles successives reste approximation relativement grossière. En réalité, le calcul de l'énergie du cluster est plus complexe car il faut tenir compte de l'environnement géométrique de chaque atome.

Par exemple, Ahlrichs et Elliott¹³⁷ proposent l'expression suivante pour le calcul de l'énergie de liaison par atome selon les énergies des atomes du volume \mathcal{E}_{volume} , de ceux situés sur une face du cluster \mathcal{E}_{face} , de ceux situés sur une arête à l'intersection de deux faces $\mathcal{E}_{arête}$ et enfin ceux situés aux coins des faces du cluster \mathcal{E}_{coin} .

$$\mathcal{E}_{liaison} = \mathcal{E}_{volume} + \mathcal{E}_{face} N^{-1/3} + \mathcal{E}_{arête} N^{-2/3} + \mathcal{E}_{coin} N^{-1}$$

Équation III-35

Leur approche donne une bonne estimation de l'énergie de cohésion (égale à l'énergie de liaison dans le matériau massif) par rapport aux valeurs expérimentales.

III.3.2.d. Mécanisme de croissance

Les simulations permettent d'étudier l'effet de la pression et de la température sur les mécanismes de croissance des agrégats. Le principal objectif est de fournir des indications utiles afin d'ajuster et d'optimiser les paramètres de travail du générateur d'agrégat décrit dans la Partie II.2.4, notamment pour améliorer le contrôle de la taille des agrégats. En effet, la connaissance de la distribution en taille des agrégats à un instant donné et pour une température et une pression fixées apporte une information importante pour déterminer la

fluence du laser, le délai de déclenchement de la bouffée d'hélium, la pression du gaz en amont de la valve ainsi que le profil de la tuyère.

En conséquence, une étude a été entreprise pour examiner l'évolution avec le temps de la croissance des agrégats et l'apparition des différents régimes de croissance en fonction de la densité de particules et de la température.

○ *Effet de la densité :*

La densité initiale en monomères est attendue comme étant un paramètre crucial pour l'évolution du taux de nucléation. En effet, plus cette concentration est importante, plus les monomères ont l'opportunité de nucléer ou de s'insérer à un petit agrégat.

Dans cette étude, la température est maintenue constante à 500 K pour les différentes simulations, seule la densité change. L'étude a été menée pour trois densités initiales différentes, $5 \cdot 10^{23}$, $5 \cdot 10^{24}$ et $5 \cdot 10^{25}$ atomes/m³ ce qui est équivalent à des pressions respectivement d'environ 30 mbars, 300 mbars et 3 bars, à 500 K.

L'évolution du taux de nucléation ζ est tracée sur la Figure III-31, et l'amorce du régime de coalescence est recherchée en étudiant la variation de la quantité des petits agrégats avec le temps J_s , voir Figure III-32.

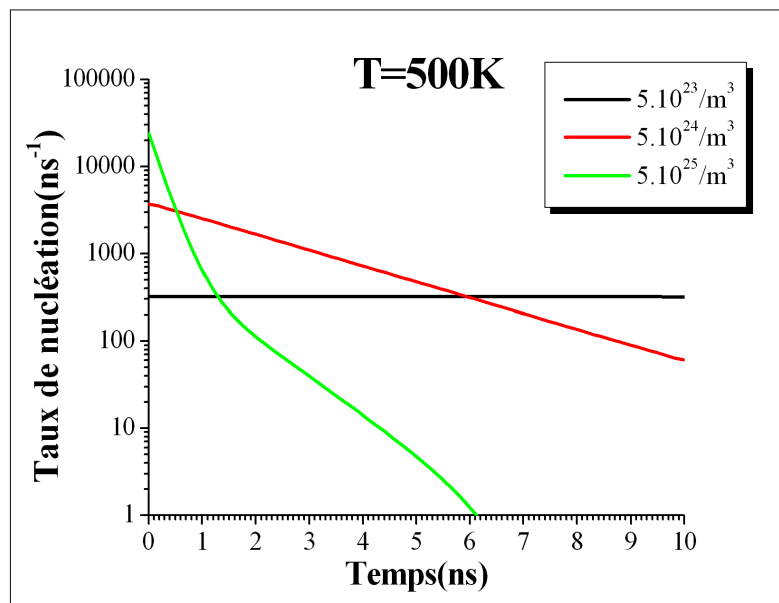


Figure III-31 Evolution temporelle du taux de nucléation selon différentes densités initiales pour une température de 500 K.

Le taux de nucléation change de plusieurs ordres de grandeur selon la densité et suit approximativement une loi de décroissance exponentielle, excepté à $n_0 = 5.10^{25}$ atomes/m³ où l'on observe deux régimes différents de décroissance exponentielle.

Pour une densité initiale de 5.10^{23} atomes/m³, le taux de nucléation a une valeur constante d'environ 320 atomes/ns.

A une densité de 5.10^{24} atomes/m³, ζ varie de presque 3700 atomes/ns à 60 atomes/ns tandis que pour $n_0 = 5.10^{25}$ atomes/m³, la décroissance est plus importante, la valeur de ζ décroissant de 24000 atomes/ns à 1 atomes/ns pour 6 ns, après quoi la quantité initiale de monomères est presque consommée.

Les deux régimes de décroissance exponentielle du taux de nucléation à $n_0 = 5.10^{25}$ atomes/m³, l'un rapide jusqu'à 1,3 ns et l'autre plus lent jusqu'à 6 ns, peuvent être expliqués par la raréfaction des monomères avec le temps.

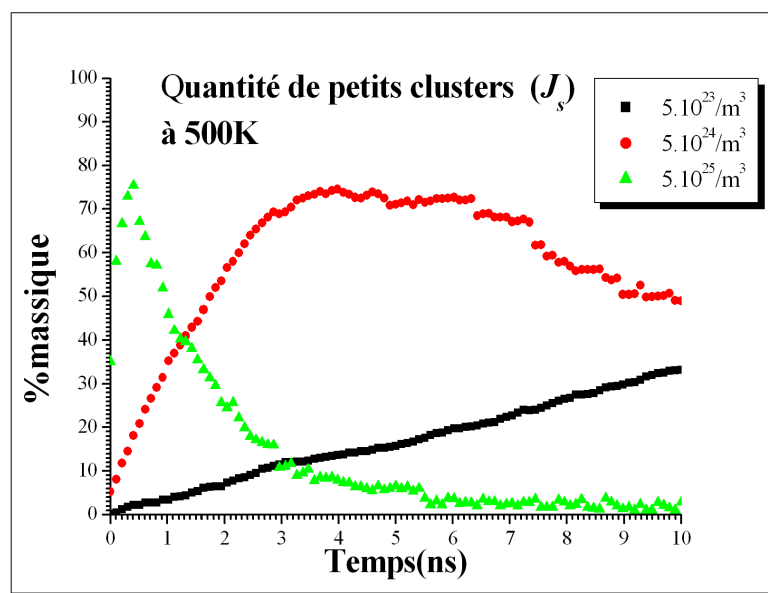


Figure III-32 Evolution temporelle de la quantité de petits agrégats pour différentes densités initiales à 500 K.

L'analyse du tracé de J_s avec le temps, Figure III-32, apporte des informations à propos des différents régimes de croissance des agrégats : régime de nucléation par agrégation de monomères ou régime de coalescence avec la fusion des petits agrégats.

Avec $n_0 = 5.10^{23}$ atomes/m³, l'évolution de la concentration en petits agrégats est linéaire. Le régime de croissance des agrégats est donc en majeure partie un régime de nucléation.

A des densités initiales de 5.10^{24} atomes/m³ et de 5.10^{25} atomes/m³, l'évolution en temps de la quantité de petits agrégats atteint un maximum respectivement à 4 et 0,4 ns. Avant ce maximum le régime est essentiellement un régime de nucléation i.e l'addition de monomères tandis qu'après il devient de manière prédominante un régime de coalescence i.e la fusion de deux clusters.

○ *Effet de la température :*

L'effet de la température est plus complexe et moins important que celui de la densité. Une température élevée permet aux monomères de se rencontrer plus facilement mais rend les liaisons plus instables, de plus elle facilite la coalescence des petits agrégats.

Les dépendances temporelles du taux de nucléation ζ , Figure III-33, et de la quantité d'agrégats de 2 à 10 atomes J_s , Figure III-34, sont tracées pour une densité initiale de 5.10^{24} atomes/m³ et pour des températures de 300, 400, 500, 600, 700 et 800 K.

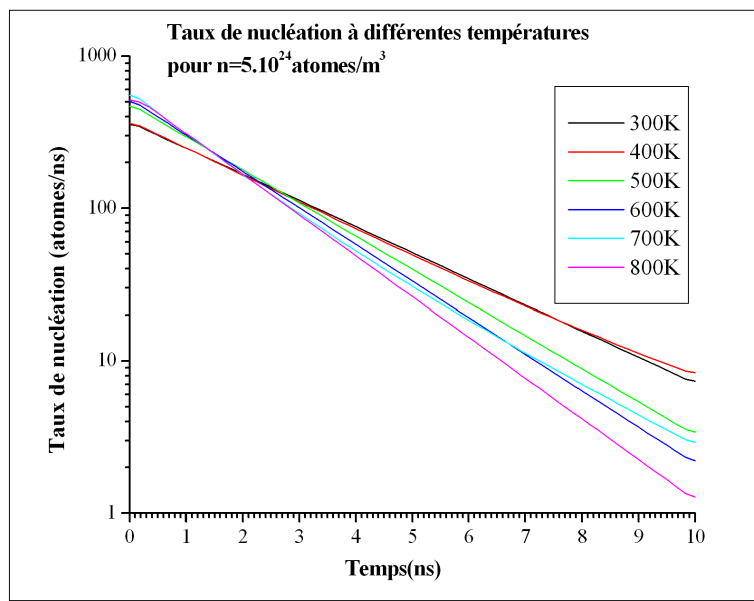


Figure III-33 Evolution temporelle de ζ à différentes températures et pour une densité initiale de 5.10^{24} atomes/m³.

Pour des températures de 300 et 400 K, l'évolution du taux de nucléation a pratiquement la même allure ; il décroît de 350-360 atomes/ns à $t=0$ à environ 7-8 atomes/ns à $t=10$ ns.

A 500, 600 et 800 K le taux de nucléation diminue de respectivement 470, 500 et 515 atomes/ns à 3,4, 2,2 et 1,2 atomes/ns mais à 700 K, la valeur de ζ diminue de 550 à 2,9 atomes/ns. Ainsi, le taux de nucléation initial semble augmenter avec la température tandis qu'au contraire, le taux final décroît avec la température, excepté à 700 K où le taux de nucléation initial est plus grand qu'à 800 K et le taux final plus grand qu'à 600 K. L'inversion de tendance a lieu entre 2 et 3 ns.

Une explication de ce changement de tendance est qu'au début de la simulation, plus la température est élevée plus la mobilité des monomères importante et permet ainsi aux monomères de se rencontrer plus aisément mais, au fur et à mesure que des clusters de plus en plus gros se forment, cette mobilité devient un obstacle car les monomères tendent alors à plus rebondir sur les clusters quand la température augmente plutôt que de nucléer sur leur surface.

Le maximum de J_s est atteint entre 2,7 et 3,5 ns pour des températures allant de 500 à 800 K et à 4,7 et 4,9 ns pour respectivement 300 et 400 K.

On peut donc en déduire qu'il y a un régime lent de coalescence pour 300 et 400 K et un régime plus rapide entre 500 et 800 K. La transition entre ces deux régimes apparaît clairement entre 400 et 500 K les agrégats atteignent un état plus "fondu" qui améliore leur coalescence.

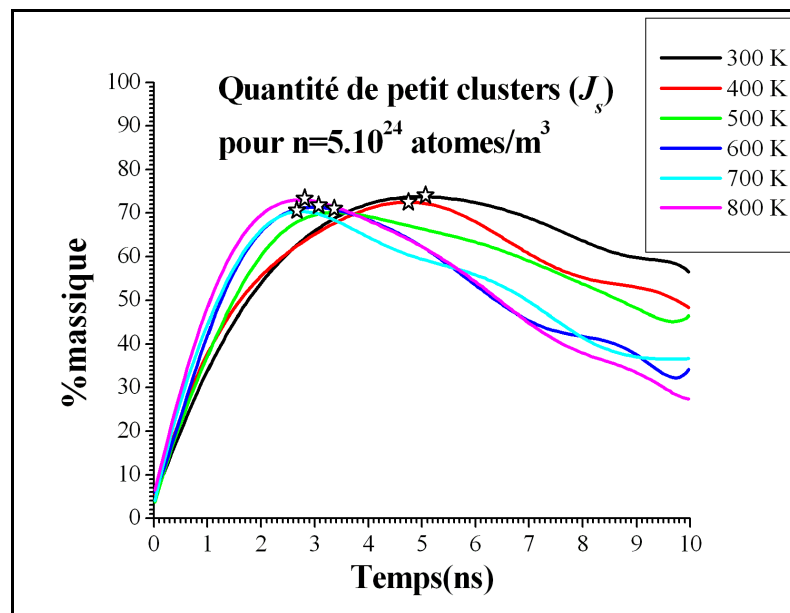


Figure III-34 Evolution temporelle de J_s à différentes températures et pour une densité initiale de 5.10^{24} atomes/m³. Les étoiles désignent les valeurs maxima.

III.4. Conclusion de la partie III

Le programme de dynamique moléculaire utilisé permet de calculer la structure d'agrégats de cobalt ainsi que de simuler la croissance des agrégats à partir d'une vapeur à une pression et une température donnée.

La structure cristallographique d'agrégats de 4 à 600 atomes a été investiguée pour une température de 600 K. Il s'agit principalement de structures icosaédriques ou décaédriques composées de face cubique à face centrée (c.f.c.).

Ensuite, la contraction de la distance interatomique avec la réduction de la taille de l'agrégat a été vérifiée numériquement et comparé avec des données expérimentales provenant d'un générateur d'agrégat par ablation laser utilisant un régime de dépôt par faisceau d'agrégats de faible énergie (LECBD). Un bon accord entre les expériences et les simulations a été trouvé.

De plus, la structure de l'agrégat en coquilles de paramètres de maille différents a été mis en évidence. La courbe de l'énergie potentielle par atome a été tracée selon la taille des agrégats et approchée correctement par un modèle mathématique utilisant le modèle de coquilles.

Enfin, l'évolution du processus de croissance d'agrégats isolés à partir d'une phase gazeuse a été simulée pour différentes densités (5.10^{23} , 5.10^{24} et 5.10^{25} atomes/m³) et températures (300, 400, 500, 600, 700 et 800 K). Les régimes de nucléation et de coalescence ont été identifiés à partir de l'étude de l'évolution temporelle du taux de nucléation et de la quantité d'agrégats composés de 2 à 10 atomes.

Partie IV. Conclusion générale

Cette thèse a été effectuée avec comme objectif d'élaborer un procédé d'ablation sous liquide (LAL) pour synthétiser des particules métalliques de taille nanométrique en suspension dans différents solvants pouvant être fonctionnalisables et de simuler la croissance d'agrégats de cobalt.

Il a fallu tout d'abord concevoir, réaliser et optimiser un procédé LAL. Ce procédé consiste à focaliser, grâce à une lentille, un faisceau laser de 532 nm de longueur d'onde sur une cible surmontée d'un liquide et située dans une enceinte sous Argon. La cible est entraînée dans un mouvement de rotation par des accouplements magnétiques quant au système optique il est translaté grâce à une came permettant ainsi d'irradier la plus grande surface possible de la cible. De plus, le liquide circule à l'aide d'une pompe péristaltique.

Une fois le dispositif d'ablation laser élaboré et optimisé, des suspensions colloïdales métalliques ont été synthétisées.

Pour des cibles de cobalt irradiées dans l'eau à une fluence de 6 J/cm^2 , on obtient des particules sphériques homogènes de 1 à 2 nm de rayon cristallisées en CoO à structure cubique à face centrée (c.f.c.) tandis que pour des cibles de cobalt irradiées dans l'éthanol à une fluence de 6 J/cm^2 , on obtient des particules sphériques, dispersées en rayon selon une lorentzienne centrée à 5 nm pour un écart type d'environ 9 nm, et cristallisées en Co à structure hexagonale compacte et en Co_3O_4 (c.f.c) présentant un fort caractère magnétique.

La suspension préparée dans l'éthanol a été enrobée de silice par une méthode de Stöber. Cette méthode permet d'obtenir des billes de silice de 400 nm de rayon en moyenne constituées d'un cœur de une seule à une vingtaine de nanoparticules de cobalt (oxydées), pour une coque de 90 nm d'épaisseur en moyenne.

L'étude du spectre d'absorption de suspensions colloïdales d'argent permet de calculer le diamètre optique des particules (pics de résonance plasmon) ainsi que l'importance de l'oxydation.

Pour des cibles d'argent, on obtient dans l'eau à 6 J/cm^2 des nanoparticules sphériques d'argent de 3-4 nm de diamètre optique moyen tandis que dans l'éthanol leur

diamètre optique n'est plus que de 1,05 nm, la présence de pics d'oxydation laisse à penser que le diamètre optique correspond à un cœur d'argent entouré d'une coquille d'oxyde. Il semblerait aussi que les nanoparticules d'argent soient plus oxydées dans l'éthanol que dans l'eau et avec un degré d'oxydation différent. Des observations au microscope en transmission doivent être menées pour corroborer les résultats de spectroscopie et afin de déterminer la structure des oxydes formant la coque des particules.

En ce qui concerne les perspectives expérimentales, plusieurs pistes possibles peuvent être suivies notamment dans le processus d'enrobage avec l'utilisation de dispersant pour tenter de synthétiser des billes de silice avec un cœur monoparticulaire ou avec l'utilisation d'une méthode d'enrobage permettant d'obtenir des billes de tailles plus petites. Il peut être intéressant aussi d'enrober les suspensions d'argent pour des applications optiques et de mieux interpréter les résultats de fluorescence.

Malheureusement le laboratoire ne disposait pas des appareillages nécessaires pour la mesure de la magnétisation des suspensions colloïdales de cobalt, les mesures au microscope à force magnétique n'ayant rien données (les nanoparticules bougeant sous la pointe) il est envisagé de caractériser nos suspensions par un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) afin de caractériser magnétiquement nos échantillons.

Les simulations de dynamique moléculaire ont permis de calculer la structure cristallographique d'agrégats de cobalt de 4 à 600 atomes ainsi que la réduction du paramètre de maille avec la diminution de la taille des agrégats et de corréler les résultats avec des résultats expérimentaux. De plus, les mécanismes de croissance des agrégats ont été étudiés selon la température et la pression notamment les régimes de nucléation et de coalescence.

Enfin, la validation et l'implémentation d'un code de simulation par dynamique brownienne permettant de modéliser les phénomènes l'aggrégation dans une suspension de nanoparticules de cobalt enrobées ou pas de silice, est en cours.

Bibliographie

Les références bibliographiques pour les publications sont décrites de la façon suivante : le nom du ou des auteurs avec le ou les initiales des prénoms, suivi du titre de l'article en italique, puis l'abréviation du nom de la revue avec le numéro en gras, enfin le numéro de la première page et la date en parenthèse.

¹ W.E. Lamb, W.P. Schleich et M.O. Scully, *Laser physics: Quantum controversy in action*, Rev. Mod. Phys. **71**, S263 (1999)

² E. Kikuchi, R. Sorita, H. Takahashi, T. Matsuda, *Catalytic performances of cobalt-based ultrafine particles prepared by chemical reduction in slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis*, Appl. Catal. A **186**, 121 (1999) .

³ A-C. Dupuis, *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes—a review*, Progress in Mater. Sci. **50**, 929 (2005).

⁴ F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagajara, F. Rossignol, C. Champeaux et A. Catherinot, *Magnetic domains in Co-cluster assembled films deposited by LEBCD*, Appl. Surf. Sci. **247**, 76 (2005)

⁵ B. Berkovsky, V. Bashtovoy, *Magnetic Fluids and Applications Handbook*, Begell Home Inc., (1996)

⁶ E.K. Ruuge, A.N. Rusetski, *Magnetic fluids as drug carriers: Targeted transport of drugs by a magnetic field*, J. Magn. Magn. Mater **122**, 335 (1993)

⁷ J.L. Hang Chau , M-K. Hsu, C-C. Kao, *Microwave plasma synthesis of Co and SiC-coated Co nanopowders*, Mater. Lett. **60**, 947 (2006)

⁸ S. Yamamuro, K. Sumiyama, T. Hihara, et K. Suzuki, *Geometrical and electrical percolation in nanometre-sized Co-cluster assemblies*, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 3247 (1999)

⁹ F. Dumas-Bouchiat, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges *Agrégats nanométriques métalliques : mise au point d'un générateur par ablation laser; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructurés*, N°41-2005, [lien](#).

¹⁰ Y.F. Zhang, J.X. Zhang, Q.M. Lu et Q.Y. Zhang, *Synthesis and characterization of Ca₃Co₄O₉ nanoparticles by citrate sol-gel method*, Mater. Lett. **60**, 2443 (2006)

¹¹ G.X. Chen, M.H. Hong, B. Lan, Z.B. Wang, Y.F. Lu et T.C. Chong, *A convenient way to prepare magnetic colloids by direct Nd:YAG laser ablation*, Appl. Surf. Sci. **228**, 169 (2004)

¹² T. Tsuji, T. Hamagami, T. Kawamura, J. Yamaki et M. Tsuji. *Laser ablation of cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles*, Appl. Surf. Sci. **243**, 216 (2005)

¹³ V. Salgueriño-Maceira, M.A. Correa-Duarte, F. Hucht et M. Farle, *One-dimensional assemblies of silica-coated cobalt nanoparticles; Magnetic pearl-necklaces*, J. Magn. Magn. Mater. **303**, 163 (2006)

¹⁴ R. Fernández-Pacheco, M. Arruebo, C. Marquina, R. Ibarra, J. Arbiol et J. Santamaría, *Highly magnetic silica-coated iron nanoparticles prepared by the arc-discharge method*, Nanotechnology **17**, 1188 (2006)

¹⁵ A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, R. Brayner et F. Bozon-Verduraz, *Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment*, Chem. Phys. Lett. **348**, 182 (2001)

¹⁶ S.I. Dolgaev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin et G.A. Shafeev, *Fast etching of sapphire by a visible range quasi-cw laser radiation*, Appl. Surf. Sci. **96**, 491 (1996)

-
- ¹⁷ K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, V.V. Voronov et A.G. Vitukhnovsky, *Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids*, Chem. Phys. Lett. **366**, 357 (2002)
- ¹⁸ G.X. Chen, M.H. Hong, T.C. Chong, H.I. Elim, G.H. Ma, et W.Ji, *Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water*, J. Appl. Phys. **95**, 1455 (2004)
- ¹⁹ T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe et M. Tsuji, *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size*, Appl. Phys. **202**, 80 (2002)
- ²⁰ T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura et M. Tsuji, *Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II)*, J. Photochem. Photobiol. A **145**, 201 (2001)
- ²¹ B. Li, T. Kawakami, M. Hiramatsu, *Surfactants effects on optical absorption spectra of iron phthalocyanine nanoparticles in water*, Mater. Res. Bull. **39**, 1265 (2004)
- ²² S.I. Dolgaev, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev et F. Bozon-Verduraz, *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*, Appl. Surf. Sci. **186**, 546 (2002)
- ²³ S.I. Dolgaev, N.A. Kirichenko et G.A. Shafeev, *Deposition of nanostructured Cr₂O₃ on amorphous substrates under laser irradiation of the solid–liquid interface*, Appl. Surf. Sci. **138**, 449 (2004)
- ²⁴ S.I. Dolgaev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov et G.A. Shafeev, *Fast etching and metallization of via-holes in sapphire with the help of radiation by a copper vapor laser*, Appl. Surf. Sci. **109**, 201 (1997)

-
- ²⁵ S.I. Dolgaev, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, C. Fauquet-Ben Ammar, J.-M. Themlin, A. Cros et W. Marine, *Laser-induced fast etching and metallization of SiC ceramics*, Appl. Surf. Sci. **109**, 559 (1997)
- ²⁶ C. Liang, T. Sasaki, Y. Shimizu, N. Koshizaki, *Pulsed-laser ablation of Mg in liquids: surfactant-directing nanoparticle assembly or magnesium hydroxide nanostructures*, Chem. Phys. Lett. **389**, 58 (2004)
- ²⁷ G. Compagnini, A.A. Scalisi, et O. Puglisi, *Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes*, J. Appl. Phys. **94**, 7874 (2003)
- ²⁸ R.A. Ganeev, M. Baba, A.I. Ryasnyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, *Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquid*, Opt. Commun. **240**, 437 (2004)
- ²⁹ J. Bansmann, S.H. Baker, C. Binns, J.A. Blackman, J.-P. Bucher, J. Dorantes-Dávila, V. Dupuis, L. Favre, D. Kechrakos, A. Kleibert, K.-H. Meiwes-Broer, G.M. Pastor, A. Perez, O. Toulemonde, K.N. Trohidou, J. Tuaille et Y. Xie, *Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters*, Surf. Sci. Rep. **56**, 189 (2005)
- ³⁰ K. Lee, J. Callaway, K. Kwong, R. Tang et A. Ziegler, *Electronic structure of small clusters of nickel and iron*, Phys. Rev. B **31**, 1796
- ³¹ G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila et K. Bennemann, *Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters*, Phys. Rev. B **40**, 7642 (1989)
- ³² I.M.L. Billas, A. Châtelain, et W.A. de Heer, *Magnetism From the Atom to the Bulk in Nickel, Cobalt and Iron Clusters*, Science **265**, 1682 (1994)
- ³³ D.C. Douglass, A.J. Cox, J.P. Bucher et L.A. Bloomfield, *Magnetic properties of free cobalt and gadolinium clusters*, Phys. Rev. B **47**, 12874 (1993)

-
- ³⁴ A.J. Cox, J.G. Louderback et L.A. Bloomfield, *Magnetism in 4-d transition metal clusters*, Phys. Rev. B **49**, 12295 (1994)
- ³⁵ M.B. Knickelbein, *Experimental Observation of Superparamagnetism in Manganese Clusters*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5255 (2001)
- ³⁶ J.L. Rodríguez-López, F.Aguilera-Granja, K.Michaelian et A.Vega, *Structure and magnetism of cobalt clusters*, Phys. Rev. B **67**, 174413 (2003)
- ³⁷ I.M.L. Billas, A. Châtelain, et W.A. de Heer, *Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams*, J. Magn. Magn. Mater. **168**, 64 (1997)
- ³⁸ U. Kreibig et M. Vollmer, *Optical Properties of metal clusters* (Springler), 1993
- ³⁹ A.Sarfati, Thèse de doctorat de l'Université de Paris 07, *Effets collectifs dans les agrégats d'alcalins. Evolution avec la taille* (1993)
- ⁴⁰ T.V. Shahbazyan et I.E. Perakis, *Surface collective excitations in ultrafast pump-probe spectroscopy of metal nanoparticles*, Chem. Phys. **251**, 37 (2000)
- ⁴¹ S.J. Rosenthal, J. McBride, S.J. Pennycook et L.C. Feldman, *Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals*, Surf. Sci. Rep. **62**, 111 (2007)
- ⁴² S. Berthier, *Fonction diélectrique des milieux inhomogènes (Dielectric function in inhomogeneous media)*, Ann. Phys. **13**, 503 (1988)
- ⁴³ N. Pinna, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), *Nanomatériaux: Etude Structurale et Propriétés Optiques* (2001)
- ⁴⁴ G.G. Mie, *Ueber die Verwandtschaften der Körper zum Lichte; und insbesondere über das Brechungsvermögen der verschiedenen Gasarten*, Ann. d. Physik **25**, 377 (1908)

-
- ⁴⁵ J. C. Maxwell Garnett, *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films*, Philos. Trans. R. Soc. Lond. **203**, 385 (1904)
- ⁴⁶ A.Y-C. Yu, T.M. Donovan et W.E. Spicer, *Optical properties of cobalt*, Phys. Rev. **167**, 670 (1968)
- ⁴⁷ A. Vogel, J. Noack, K. Nahen, D. Theisen, S. Busch, U. Parlitz, D. X.Hammer, G. Noojin, B. A. Rockwell et R. Birngruber, *Energy balance of optical breakdown in water at nanosecond to femtosecond time scales*, Appl. Phys. B: Lasers Opt. **68**, 271 (1999)
- ⁴⁸ W.T. Nichols, T. Sasaki et N. Koshizakia, *Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms*, J. Appl. Phys. **100**, 114911 (2006)
- ⁴⁹ J.A. Creighton, D.G. Eaton, *Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*, Chem. Soc. Faraday Trans. II **87**, 3881 (1991)
- ⁵⁰ Z. Jian, Z. Xiang et W. Yongchang, *Electrochemical synthesis and fluorescence spectrum properties of silver nanospheres*, Microelectron. Eng. **77**, 58 (2005)
- ⁵¹ B. Steverding, *Thermomechanical damage by pulsed lasers*, J. Phys. D **4**, 787 (1971)
- ⁵² S. R. Foltyn, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, édité par D. B. Chrisey et G. K. Hubler Wiley, New York, (1994)
- ⁵³ R. Kelly, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, édité par D. B. Chrisey et G. K. Hubler Wiley, New York, (1994)
- ⁵⁴ T.Sakka, K.Saito et Y.H.Ogata, *Confinement effect of laser ablation plume in liquids probed by self-absorption of C2 Swan band emission*, J. Appl. Phys. **97**, 14902 (2005)
- ⁵⁵ R.Ishizaki, K.Nishihara, J.G.Wouchuk, K.Shigemori,M.Nakai, N.Miyanaga, H.Azechi et K.Mima, *Rippled shock propagation and hydrodynamic perturbation growth in laser implosion*, J. Mater.Process. Technol. **85**, 34 (1999)

-
- ⁵⁶ S.M.Wise, J.S.Kim et W.C.Johnson, *Surface-directed spinodal decomposition in a stressed, two-dimensional, thin film*, Thin Solid Films **473**, 151 (2005)
- ⁵⁷ S.Puri, *Surface-directed spinodal decomposition*, J. Phys. Condens. Matter **17**, 101 (2005)
- ⁵⁸ G.E.Jellison, Jr. et F.A.Modine, *Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region*, Appl. Phys. Lett. **69**, 371 (1996).
- ⁵⁹ B.G.Ershov, N.L.Sukhov et E.Janata, *Formation, Absorption Spectrum, and chemical Reactions of Nanosized Colloidal Cobalt in Aqueous Solution*, J. Phys. Chem. B **104**, 6138 (2000)
- ⁶⁰ J.-W. Kim, S.H. Choi, P.T. Lillehei, S.-H. Chu, G.C. King et G.D. Watt, *Cobalt oxide hollow nanoparticles derived by bio-templating*, Chem. Commun., 4101 (2005)
- ⁶¹ http://cimewww.epfl.ch/people/buffat/Docu_ME_02_03/021107_pdf/Intro_rayon_texte_021107.pdf
- ⁶² C.F.J. Flipse, C.B. Rouwelaar, F.M.F. de Groot, *Magnetic properties of CoO nanoparticles*, Eur. Phys. J. D **9**, 479 (1999)
- ⁶³ Salah A. Makhlof, *Magnetic properties of Co₃O₄ nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **246**, 184 (2002)
- ⁶⁴ N. Enomoto, M. Takata, K. Kamada, J. Hojo, H. Fudouzi, *Novel processing for improving monodispersity of ceramic spheres and colloidal crystallinity*, Sci. Technol. Adv. Mater. **7**, 662 (2006)
- ⁶⁵ W. Stöber, A. Fink et E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968)

-
- ⁶⁶ F.Hacke, D.Ricard et C.Flytzanis, *Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects*, J. Opt. Soc. Am. B **3**, 1647 (1986)
- ⁶⁷ O.Maruyama, Y.Senda et S.Omi, *Non-linear optical properties of titanium dioxide films containing dispersed gold particles*, J. Non-Cryst. Solids **259**, 100 (1999)
- ⁶⁸ C.F. Bohren et D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998.
- ⁶⁹ A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M. Ávalos Borja, F.F. Castellón-Barraza, A. Posada-Amarillas, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol* Physica E **27**, 104 (2005).
- ⁷⁰ J.L. Elechiguerra, J.L. Burt, J.R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H.H. Lara et M.J. Yacaman, *Interaction of silver nanoparticles with HIV-1*, J. Nanobiotechnol. **3**, 6 (2005)
- ⁷¹ I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E.coli as a model for Gram-negative bacteria*, J. Colloid Interf. Sci. **275**, 177 (2004)
- ⁷² W.T. Doyle, *Absorption of Light by Colloids in Alkali Halide Crystals*, Phys. Rev. **111**, 1067 (1958)
- ⁷³ G. Medhi, P. Nandi, S. Mohan et G. Jose, *Silver nanocluster formation in silicate glass by single step ion-exchange*, Mater. Lett. **61**, 2259 (2007)
- ⁷⁴ J.H. Liao, Y. Zhang et W. Yu, *Linear absorption of gold nanoparticles*, Colloids Surf. A **223**, 177 (2003)
- ⁷⁵ P. Galletto, P.F. Brevet, H.H. Girault, R. Antoine et M. Broyer, *Enhancement of the second harmonic response by adsorbates on gold colloids*, J. Phys. Chem. B **103**, 8706 (1999)

-
- ⁷⁶ J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz et S. Schultz, *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, J. Chem. Phys. **116**, 6755 (2002)
- ⁷⁷ R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, et J.G. Zheng, *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*, Science **294**, 1901 (2001)
- ⁷⁸ R. Denton, B. Muhlschlegel et D.J. Scalapino, *Electronic Heat Capacity and Susceptibility of Small Metal Particles*, Phys. Rev. Lett. **26**, 707 (1971)
- ⁷⁹ J. Buttet, R. Car et C.W. Myles, *Size dependence of the conduction-electron-spin-resonance g shift in a small sodium particle: Orthogonalized standing-wave calculations*, Phys. Rev. B **26**, 2414 (1982)
- ⁸⁰ R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn., *Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.* **17**, 975 (1962)
- ⁸¹ K. Ohno, K. Esfarjani et Y. Kawazoe, *Computational Materials Science*, Springer, Berlin, (1999)
- ⁸² N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller et E. Teller, *Equation of state calculations by fast computing machines* J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- ⁸³ F. James, *Monte Carlo theory and practice*, Rep. Prog. Phys. **43**, 1145 (1980)
- ⁸⁴ R.B. Potts, *Some Generalized Order-Disorder Transformations*, Proc. Camb. Phil. Soc., **48**, 106 (1952)
- ⁸⁵ J. von Neumann et A.W. Burks, *Theory of Self-Reproducing Automata*, University of Illinois Press (1966)
- ⁸⁶ A. Dollet, *Multiscale modeling of CVD film growth — a review of recent works*, Surf. Coat. Technol. **177**, 245 (2004)

-
- ⁸⁷ B.J.Alder et T.E.Wainwright, *Phase Transition for a Hard Sphere System*, J.Chem.Phys. **27**, 1208 (1957)
- ⁸⁸ J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram et G.H.Vineyard, *Dynamics of Radiation Damage*, Phys.Rev. **120**, 1229 (1960)
- ⁸⁹ A.Rahman, *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*, Phys.Rev. **136**, 405 (1964)
- ⁹⁰ L.Verlet, *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys.Rev. **159**, 98 (1967)
- ⁹¹ L.Verlet, *Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions*, Phys.Rev. **165**, 201 (1967)
- ⁹² J.-Hansen et L.Verlet, *Phase Transitions of the Lennard-Jones System*, Phys.Rev. **184**, 151 (1969)
- ⁹³ L. Ojamäe *et al.*, *Mechanical and Molecular Properties of Ice VIII from Crystal-Orbital ab initio Calculations*, Chem. Phys. Lett. **191**, 500 (1992).
- ⁹⁴ J. M. Knaup, P. Deák, Th. Frauenheim, A. Gali, Z. Hajnal, et W. J. Choyke, *Defects in SiO₂ as the possible origin of near interface traps in the SiC/SiO₂ system: A systematic theoretical study*, Phys. Rev. B **72**, 115323 (2005).
- ⁹⁵ Farid F. Abraham, *The atomic dynamics of fracture*, J. Mech. Phys. Solids **46**, 1521 (1998)
- ⁹⁶ J. Gao, W. D. Luedtke, D. Gourdon, M. Ruths, J. N. Israelachvili et U. Landman, *Frictional Forces and Amontons' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale*, J. Phys. Chem. B. **108**, 3410 (2004)
- ⁹⁷ S.C. Hendy et B.D. Hall, *Molecular Dynamics Simulations of Lead Clusters*, Phys. Rev. B **64**, 085425 (2001).

-
- ⁹⁸ T.Hu, M.Prabhakaran, S.A.Acharya et B.N.Manjula, *Influence of the chemistry of conjugation of poly(ethylene glycol) to Hb on the oxygen-binding and solution properties of the PEG-Hb conjugate*, *Biochem. J.* **392**, 555 (2005)
- ⁹⁹ C.Nicolas, A.Boutin, B.Lévy & D.Borgis, *Molecular simulation of a hydrated electron at different thermodynamic state points*, *J. Chem. Phys.* **118**, 9689 (2003)
- ¹⁰⁰ M.Rousset et G.Stoltz, *Equilibrium sampling from nonequilibrium dynamics*, *J. Stat. Phys.* **123**, 1251 (2006)
- ¹⁰¹ F. Zhang, D.J. Isbister, et D.J. Evans, *Nonequilibrium molecular dynamics simulations of heat flow in one-dimensional lattices*, *Phys. Rev. E* **61**, 3541 (2000)
- ¹⁰² M.Menon et K. R Subbaswamy, *Optimized structures of C[60]O and C[60]O[2] calculated by a damped molecular dynamics optimization scheme*, *Chem. phys. lett.* **201**, 321 (1993)
- ¹⁰³ A.Rapallo, G.Rossi, R.Ferrando, A.Fortunelli, B.C. Curley, L.D. Lloyd, G.M. Tarbuck, et R.L. Johnston, *Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni and Au-Cu Systems*, *J. Chem. Phys.* **122**, 194308 (2005)
- ¹⁰⁴ Thèse de L. de Broglie, *Recherche sur la théorie des quanta*, (1924) réimprimé dans *Ann. Found. Louis de Broglie* **17**, 22 (1992)
- ¹⁰⁵ M.Dijkstra, R. van Roij, et R. Evans, *Phase Behavior and Structure of Binary Hard-Sphere Mixtures*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2268 (1998)
- ¹⁰⁶ J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. London A.* **106**, 463 (1924)
- ¹⁰⁷ P.M. Morse, *Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels*, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929)

-
- ¹⁰⁸ B.M. Axilrod et E.Teller, *Interaction of the van der Waals Type between Three Atom*", J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943)
- ¹⁰⁹ F. Stillinger et T. A. Weber, *Computer simulation of local order in condensed phases of silicon*, Phys. Rev. B **31**, 5262 (1985)
- ¹¹⁰ M.W. Finnis et J.E. Sinclair, Philos. Mag. A **50**, 45 (1984)
- ¹¹¹ A.P. Sutton et J. Chen., *Long-range Finnis-Sinclair potentials*, Philos. Mag. Lett. **61**, 139 (1990)
- ¹¹² F.Cleri et V.Rosato, *Tight-binding potentials for transition metals and alloys*, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993)
- ¹¹³ R.P. Feynman, R.B. Leighton et M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Vol. 1, Addison-Wesley, 1963, Chapter 9 ("Newton's Laws of Dynamics")
- ¹¹⁴ C.W. Gear, Report ANL 7126, Argonne National Laboratory, (1966)
- ¹¹⁵ M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, (1987)
- ¹¹⁶ R.H. Byrd, P. Lu, J. Nocedal et C. Zhu, *A limited memory algorithm for bound constrained optimization*", SIAM J. Scientific Computing **16**, 1190 (1995)
- ¹¹⁷ C. Zhu, R.H. Byrd, P. Lu, et J. Nocedal, *L-BFGS-B: a limited memory FORTRAN code for solving bound constrained optimization problem*', Tech. Report, NAM-11, EECS Department, Northwestern University (1994)
- ¹¹⁸ T. Ikeda, K. Nishimoto et T. Asada, *Structural features for hydrated CN⁻ clusters at room temperature*, Chem. Phys. Lett. **248**, 329 (1996)

-
- ¹¹⁹ J.D. Honeycutt et H.C. Andersen, *Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters*, J. Phys. Chem. **91**, 4950 (1987)
- ¹²⁰ A.S. Clarke et H. Jónsson, *Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings*, Phys. Rev. E **47**, 3975 (1993)
- ¹²¹ D. Faken et H. Jónsson, *Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics*, Comput. Mater. Sci. **2**, 279 (1994)
- ¹²² C. L. Cleveland, W. D. Luedtke et Uzi Landman, *Melting of gold clusters*, Phys. Rev. B **60**, 5065 (1999)
- ¹²³ L. Bieberbach, *Arthur Schönflies*, Jahresberichte der Deutschen Mathematiker-Vereinigung **32**, 1 (1923)
- ¹²⁴ J. Bamberg, G.Cairns et D. Kilminster, *The crystallographic restriction, permutations, and Goldbach's conjecture*, American Mathematical Monthly **110**, 202 (2003)
- ¹²⁵ A. C. Andersen, *Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature*, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980)
- ¹²⁶ F.Baletto, C.Mottet et R.Ferrando, *Reentrant Morphology Transition in the Growth of Free Silver Nanoclusters*, Phys. Rev. Lett. **84**, 5544 (2000)
- ¹²⁷ A.Perez, P.Mélinon, V.Paillard, V.Dupuis, P.Jensen, A.Hoareau, J.P.Perez, J.Tuailion, M.Broyer, J.L.Vialle, M.Pellarin, B.Baguenard et J.Lerme, *Nanocrystalline structures prepared by neutral cluster beam deposition*, Nanostructured Mat. **6**, 43 (1995)
- ¹²⁸ F.Dumas Bouchiat, H.S.Nagaraja, F.Rossignol, C.Champeaux et A.Catherinot, *Magnetic domains in Co-cluster assembled films deposited by LECBD*, Appl. Surf. Sci. **247**, 76 (2005)
- ¹²⁹ P.A. Montano, G.K. Shenoy, E.E. Alp, W.Schulze et J.Urban, *Structure of copper microclusters isolated in solid argon*, Phys. Rev. Lett. **56**, 2076 (1986)

-
- ¹³⁰ J.L.Rodríguez-López, F.Aguilera-Granja, K.Michaelian et A.Vega, *Structure and magnetism of cobalt clusters*, Phys. Rev. B **67**, 174413 (2003)
- ¹³¹ Z. Li et B.Gu, *Electronic-structure calculations of cobalt clusters*, Phys. Rev. B **47**, 13611 (1993)
- ¹³² C. Jamorski, A. Martinez, M. Castro et D.R. Salahub, *Structure and properties of cobalt clusters up to the tetramer: A density-functional study*, Phys. Rev. B **55**, 10905 (2007)
- ¹³³ A.N. Andriotis, *Tight-binding molecular-dynamics study of ferromagnetic clusters*, Phys. Rev. B **57**, 10069 (1998)
- ¹³⁴ F.Baletto et R.Ferrando, *Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects*, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005)
- ¹³⁵ F. Baletto et R. Ferrando, *Island adsorption and adatom diffusion on 3D non-crystalline silver nanoclusters*, Surf. Sci. **490**, 361 (2001)
- ¹³⁶ J. L.Rodríguez-López, J. M.Montejano-Carrizales, U.Pal, J. F.Sánchez-Ramírez, H.E. Troiani, D.García, M.Miki-Yoshida, et M.José-Yacamán, *Surface Reconstruction and Decahedral Structure of Bimetallic Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **92**, 196102 (2004)
- ¹³⁷ R.Ahlich et S.D.Elliot, *Clusters of aluminium, a density functional study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **1**, 13 (1999)