

19^e Journée CaSciModOT

Modélisation Monte Carlo de nanoparticules métalliques: Effet du support de silice amorphe



Centre de Recherche sur la Matière Divisée

Alfred Deville Joël Puibasset Caroline Andreazza Pascal Andreazza



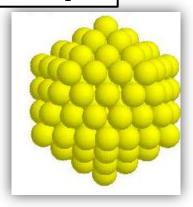


Introduction

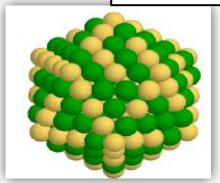
Nanoparticule

Assemblage d'atomes de taille nanométrique = Quelques centaines à quelques milliers d'atomes max

Monométallique



Bimétallique



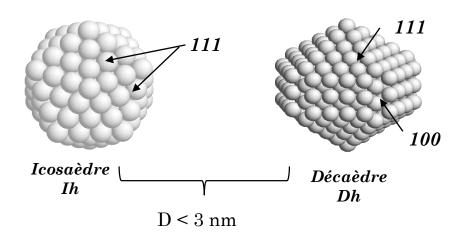
Applications:

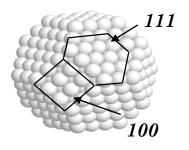
- → Magnétisme (augmentation de la capacité de stockage des disques durs)
- → Optique (Plasmonique)
- → Catalyse

INTRODUCTION

Structure

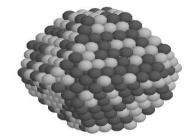
Gamme de 1-5nm



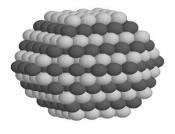


octaèdre tronqué TOh

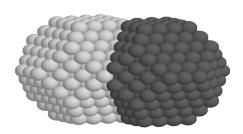
D > 3 nm



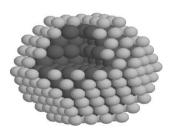
Structure Désordonnée



Structure Ordonnée



Structure Janus



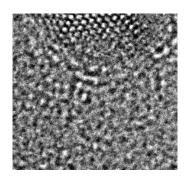
Structure Cœur coquille

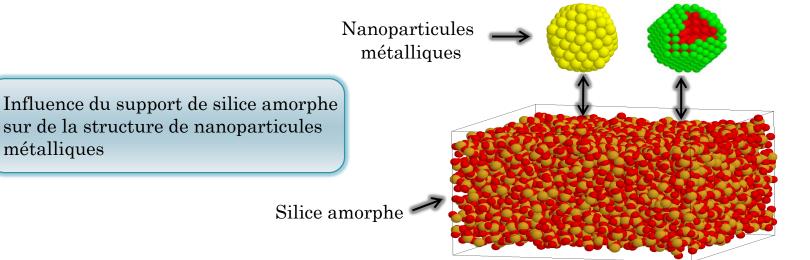
Introduction

Expérience : Dépôt d'atomes sous vide sur un substrat amorphe (silice, carbone)

métalliques

Interaction faible avec les particules métalliques déposées





MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

Modélisation moléculaire = Outil permettant de décrire le comportement des atomes (molécules) à l'échelle atomique

Potentiel interatomique

Méthode

• Dynamique moléculaire : Construire les trajectoires des particules au cours du temps en intégrant les équations du mouvement de $d^2r(t)$

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = f_i(t) \\ f_i(t) = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i(t)} \end{cases} \longrightarrow r_i(t), v_i(t)$$
Newton
$$r_i(t), v_i(t)$$
Propriétés dynamiques et thermodynamiques

Monte Carlo: Générer les configurations représentatives du système dans l'ensemble statistique considéré

Propriétés thermodynamiques

Ecriture d'un code (Fortran)

Interaction métal-métal: Potentiel des liaisons fortes

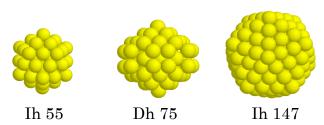
Métaux de transitions (Ag, Au, Pd, Pt, Co...)

$$E_{pot} = \sum_{i} \left(- \sqrt{\sum_{j} \xi_{ij}^{2} e^{-2q_{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_{0}} - 1\right)}} + \sum_{j} A_{ij} e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_{0}} - 1\right)} \right)$$

attractif

répulsif

Agrégats libres d'argent



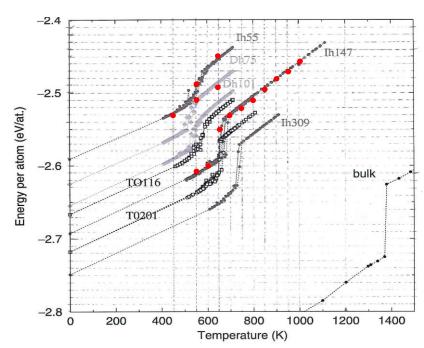
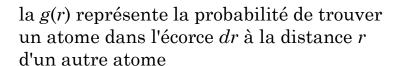


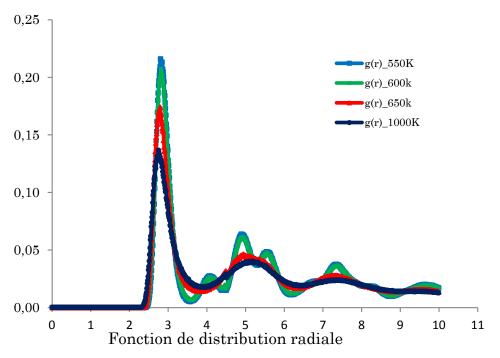
FIGURE 5 Caloric curves of silver clusters of different sizes and morphologies. The structures correspond to "magic numbers" as considered in Fig. 1.

6

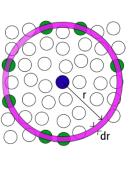
C.Mottet, J.Goniakowski, F.Baletto, R. Ferrando and G. Treglia (2004): **Modeling free and supported metallic** nanoclusters: structure and dynamics, phase transitions, a multinational journal 77:1-2,101-113

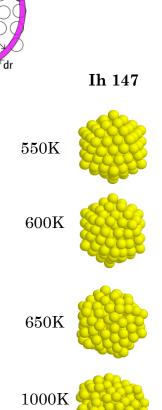
Effet de température

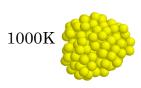




Ih 147 température de fusion 600K<Tf<650K



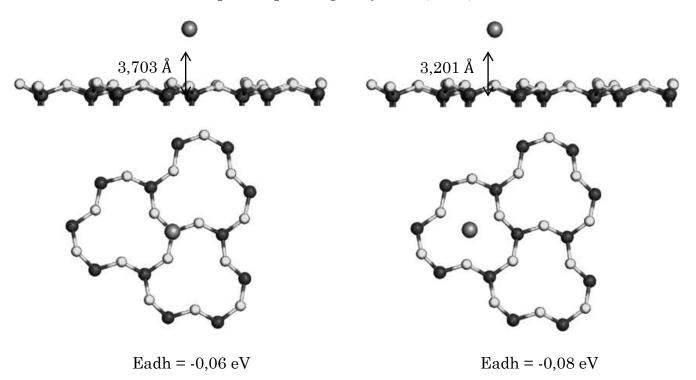




Potentiel interatomique métal-SiO₂

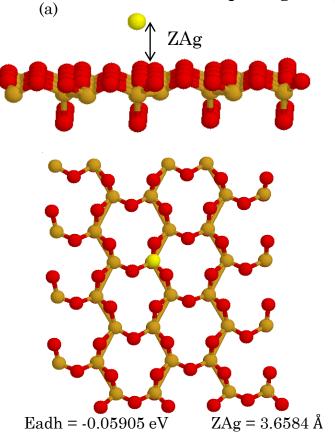
S.M.Leville and S.H.Garofalini J. Chem. Phys. 88,1242 (1988) N.I.Vakula, G.M.Kuramshina, and Yu. A. Pentin J. Phys. Chem A,2013, 87,296-302

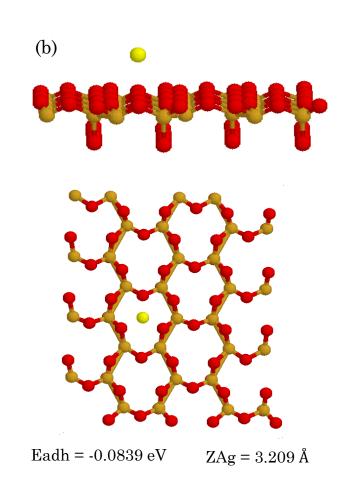
Calcul quantique : Ag/a-Quartz(0001) surface



×

Potentiel interatomique $Ag-SiO_2$





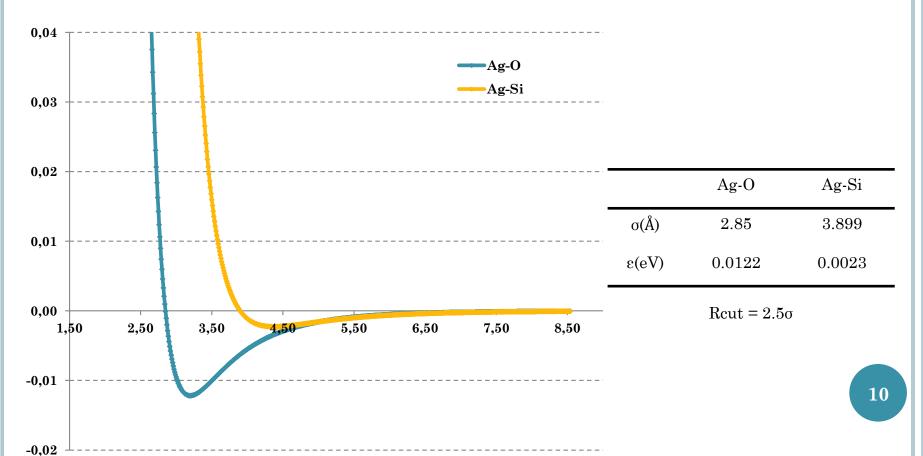
Vakula et al. (2013)

(a) Eadh
$$\sim -0.06 \text{ eV}$$
 , ZAg = 3,723 Å

(b) Eadh
$$\sim -0.08 \text{ eV}$$
 , ZAg = 3.201 Å

Potentiel interatomique Ag-SiO₂: Potentiel Lennard-Jones

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



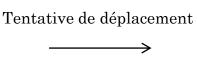
MÉTHODE MONTE CARLO

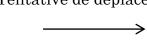
Méthode probabiliste basée sur l'utilisation des nombres aléatoires qui à pour but de générer les configurations (ou états) représentative d'un système

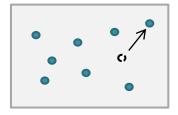
Algorithme de Metropolis



 $i, U_i, \rho_i = \alpha e^{-\beta U i}$







 $j, U_j, \rho_i = \alpha \, e^{-\beta U j}$

- Tentative de passage de l'état i à l'état j
- Pour $U_{j=i+1} > U_i$ la tentative doit être accepté avec la probabilité $P_{ij} = e^{-\frac{(U_j U_i)}{\kappa T}}$ on génère un nombre aléatoire ξ dans l'intervalle [0,1] dans une distribution uniforme. si $\xi \leq P_{ij}$, on accepte sinon on refuse
- → Pour $U_{j=i+1} \le U_i$, on accepte

à l'equilibre, la moyenne d'une grandeur A est : $\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^{n} A_k$

QUELQUES RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Agrégats Supportés

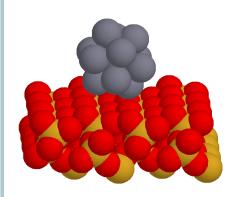
Agrégat à 13 atomes

T=300K

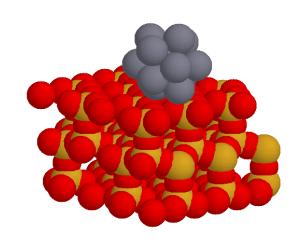
Quartz

Cristobalite

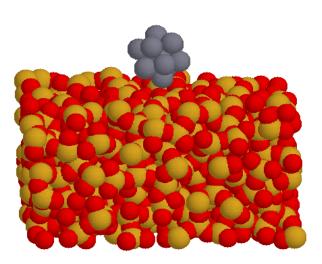
Silice amorphe



Ei = -0.1887 eV



Ei = -0.2140eV

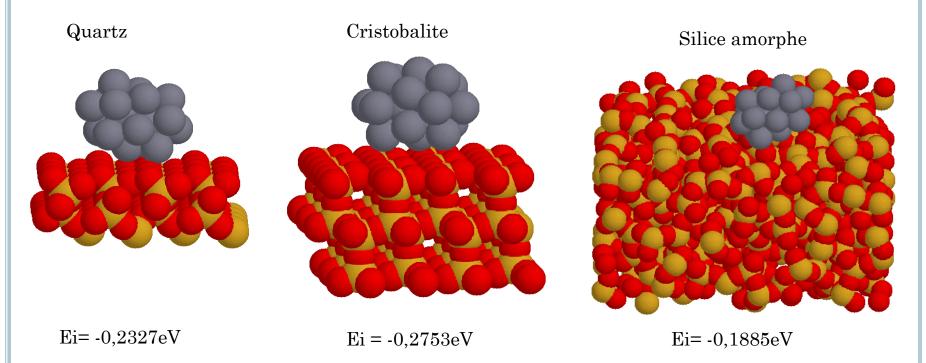


Ei = -0.0827 eV

QUELQUES RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Agrégat à 19 atomes

T=300K



- Energie d'adhésion des nanoparticules sur la silice amorphe est moins importance par rapport aux supports cristallins (quartz, cristobalite)
- Mobilité de l'agrégat sur la surface

PERSPECTIVES

