Sur la relaxation des distances interatomiques par effet de taille

Bahram Djafari-Rouhani, P. Joyes

▶ **To cite this version:**

Bahram Djafari-Rouhani, P. Joyes. Sur la relaxation des distances interatomiques par effet de taille. Journal de Physique Lettres, 1981, 42 (16), pp.389-392. 10.1051/jphyslet:019810042016038900 . jpa-00231954

HAL Id: jpa-00231954
https://hal.science/jpa-00231954

Submitted on 4 Feb 2008

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

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

Classification
Physics Abstracts
68.55

Sur la relaxation des distances interatomiques par effet de taille

B. Djafari Rouhani (*)

Laboratorium voor Kristallografie en studie van de Vaste Stof,
Rijksuniversiteit Gent, Krisjgslaan 271, S1, B9000 Gent, Belgique

et P. Joyes

Laboratoire de Physique des Solides (**), Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(*Reçu le 21 janvier 1981, révisé le 9 juin, accepté le 22 juin 1981*)

Résumé. — En utilisant un modèle de liaisons fortes nous étudions la relaxation des distances dans un film mince de structure cubique en fonction de la taille. Nous discutons les résultats et les comparons à ceux obtenus pour une chaîne linéaire.

Abstract. — By using a tight-binding model we study the relaxation of the distances in a cubic film when the width is varied. We discuss our results and compare them to those obtained for a linear chain.

Les propriétés physiques de milieux aux dimensions finies sont différentes de celles du solide massif [1]. Cet « effet de taille » se fait sentir en particulier sur la distance interatomique ; il semble que l'on observe le plus souvent une contraction de ces distances. Un tel effet a été observé sur des amas de différents métaux : nickel, cuivre [2], argent [3], or [4], platine [5], scandium [6], sur des amas de terre rare lourde [7] ou de $SrCl_2$ [8].

Pour étudier ce problème sur le plan théorique, une première étape consiste à supposer l'uniformité des distances interatomiques dans le milieu ; ainsi un calcul en liaisons fortes [9] sur des amas icosaédriques ou CFC de nickel a montré que les distances interatomiques étaient plus faibles pour les amas que pour le solide massif. Un autre calcul par la méthode des orbitales moléculaires a été appliqué à la détermination des géométries d'équilibre pour certaines formes uni, bi ou tridimensionnelles des amas de métaux simples [10]. Les effets de surface sur les milieux semi-infinis ont aussi été analysés du point de vue théorique [11, 12] et expérimental [13].

Dans cet article, nous présentons une étude de l'effet de taille dans une couche mince de N plans atomiques. Après avoir exposé le modèle, nous discutons nos résultats et les comparons à ceux que l'on obtient pour un amas unidimensionnel de N atomes.

Considérons donc un film mince de structure cubique simple comportant N plans atomiques 001 (parallèles à un plan xOy). Nous supposons que chaque atome possède un électron s et que l'hamiltonien du système est du type Hückel avec une intégrale de transfert β entre orbitales adjacentes (le zéro d'énergie est fixé à l'énergie du niveau atomique). Afin d'assurer la stabilité d'une telle chaîne, nous tenons compte de façon empirique de la répulsion interatomique à courte distance à l'aide d'un potentiel de type Born-Mayer $C\,e^{-pR}$ où R est la distance entre atomes adjacents. De même nous supposons une variation de β avec la distance interatomique sous la forme $\beta = \beta_0\, e^{-qR}$. Pour une discussion des approximations d'un tel modèle voir la référence [14].

Appelons $R_{||}$ la distance interatomique parallèlement aux surfaces du film et R_i ($i = 1, N-1$) les distances interatomiques dans la direction perpendiculaire aux surfaces ; $\beta_{||}$ et β_i désignent les valeurs correspondantes des β.

Les niveaux d'énergie peuvent se mettre sous la forme :

$$\varepsilon_\mu(\mathbf{k}_{||}) = e_\mu + 2\,\beta_{||}(\cos\varphi_x + \cos\varphi_y) \quad \mu = 1, \ldots, N \tag{1}$$

où $\varphi = \mathbf{k}_{||}\,\mathbf{R}_{||}$ ($\mathbf{k}_{||}$ est un vecteur (k_x, k_y) de la zone de

(*) Adresse permanente : Laboratoire des Surfaces et Interfaces associé au C.N.R.S., I.S.E.N., 3, rue F.-Baës, 59046 Lille Cedex, France.

(**) Associé au C.N.R.S.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyslet:019810042016038900

Brillouin bidimensionnelle de la surface). On a $-\pi < \varphi_x, \varphi_y < \pi$. Les e_μ sont les niveaux d'une chaîne linéaire et dépendent de l'ensemble des β_i.

Le système possédant un plan de symétrie, les niveaux e_μ sont symétriques par rapport à zéro et le niveau de Fermi se situe toujours à $\varepsilon_F = 0$. Si l'on pose

$$S = \cos \varphi_x + \cos \varphi_y ,$$

pour chaque niveau e_μ, le domaine de la zone de Brillouin bidimensionnelle occupé par les électrons sera défini par $S_\mu < S < 2$ où $S_\mu = -e_\mu/2\beta_{\|}$.

On peut donc écrire l'énergie électronique sous la forme :

$$E_1 = 2 N_{\|} \sum_\mu \int_{S_\mu < S < 2} (e_\mu + 2\beta_{\|} S)\, n(S)\, \mathrm{d}S \qquad (2)$$

où le facteur 2 tient compte de la dégénérescence de spins, $N_{\|}$ est le nombre d'atomes d'un plan (001) et $n(S)$ définit une densité d'états dans l'espace $\{ \varphi_x, \varphi_y \}$. L'énergie de cohésion du système s'obtient en ajoutant à E_1 la part due au terme répulsif $C\, \mathrm{e}^{-pR}$, ce que nous pouvons écrire :

$$E_2 = N_{\|} C \left\{ 2\, \mathrm{e}^{-pR_{\|}} + \sum_{i=1}^{N-1} \mathrm{e}^{-pR_i} \right\}. \qquad (3)$$

Afin d'obtenir les distances interatomiques $R_{\|}$ et $\{ R_i \}$ caractéristiques du film, il faut minimiser l'énergie du système par rapport à ces distances. On calcule donc la variation de l'énergie :

$$\delta E = \delta E_1 + \delta E_2 \qquad (4)$$

due à une modification $\delta R_{\|}$ et $\{ \delta R_i \}$ des distances interatomiques, au second ordre en δR ; on résout le système linéaire obtenu par minimisation de δE ; puis on itère avec les nouvelles distances interatomiques jusqu'à la convergence.

Remarquons que cette méthode est différente de celle utilisée dans la référence [10] puisque dans cette dernière l'énergie n'est pas minimisée à proprement parler, les auteurs utilisent, pour déterminer la géométrie, une relation entre les indices de liaison et les distances interatomiques.

Nous avons étudié la relaxation des distances pour des films comportant jusqu'à une vingtaine de couches atomiques. Dans ce calcul, on a pris $p = 3\,q$ (ce point sera discuté plus loin) et introduit la quantité R_∞ : distance d'équilibre dans le cristal infini à 3 dimensions. Dans le tableau I sont portées, pour chaque valeur de N, les quantités

$$q\,\delta R_i = q(R_i - R_\infty), \quad q\,\delta R_{\|} = q(R_{\|} - R_\infty)$$

Tableau I. — *Relaxation des distances interatomiques dans un film mince de N couches pour $p = 3\,q$. A cause de la symétrie du film, seules les valeurs pour une moitié de film sont données dans le tableau, la première valeur correspondant à celle au voisinage de la surface. Pour $N = 18$, la seconde ligne donne ces relaxations pour une chaîne linéaire de 18 atomes.*

[Relaxation of the interatomic distances in a thin film with N layers for $p = 3\,q$. The symmetry of the film allows one to give only the values for half the thin film. The first value is for the surface layer. For $N = 18$, the second line gives the relaxations obtained for a linear chain with 18 atoms.]

N	$q\,\delta R_i$									$q\,\overline{\delta R}_\perp$	$q\,\delta R_{/\!/}$
2	-0,0880									-0,0880	-0,0372
3	-0,0166									-0,0166	-0,0331
4	-0,0611	0,0679								-0,0181	-0,0218
5	-0,0450	0,0273								-0,0088	-0,0197
6	-0,0589	0,0471	-0,0223							-0,0090	-0,0141
7	-0,0533	0,0339	0,0006							-0,0062	-0,0142
8	-0,0592	0,0419	-0,0167	0,0259						-0,0060	-0,0118
9	-0,0565	0,0351	-0,0068	0,0093						-0,0047	-0,0110
10	-0,0593	0,0387	-0,0146	0,0192	-0,0084					-0,0044	-0,0095
11	-0,0582	0,0355	-0,0100	0,0117	0,0022					-0,0037	-0,0090
12	-0,0598	0,0373	-0,0145	0,0167	-0,0065	0,0134				-0,0036	-0,0080
13	-0,0592	0,0352	-0,0119	0,0125	-0,0009	0,0050				-0,0032	-0,0076
14	-0,0606	0,0365	-0,0150	0,0155	-0,0062	0,0110	-0,0046			-0,0032	-0,0070
15	-0,0602	0,0354	-0,0134	0,0130	-0,0029	0,0060	0,0020			-0,0028	-0,0066
16	-0,0610	0,0362	-0,0152	0,0150	-0,0065	0,0101	-0,0038	0,0088		-0,0027	-0,0061
17	-0,0605	0,0350	-0,0137	0,0127	-0,0037	0,0065	0,0002	0,0033		-0,0025	-0,0058
18	-0,0611	0,0353	-0,0149	0,0137	-0,0055	0,0082	-0,0027	0,0068	-0,0022	-0,0025	-0,0054
	-0,1937	0,4463	-0,1728	0,4026	-0,1682	0,3923	-0,1670	0,3895	-0,1667		

ainsi que la moyenne des δR_i définie par :

$$\overline{\delta R_\perp} = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} \delta R_i .$$

Le tableau I montre que $\delta R_\parallel$ et $\overline{\delta R_\perp}$ décroissent quand N décroît. Il apparaît donc une contraction des distances moyennes. Cependant, on note aussi une tendance à la dimérisation (contraction de la première distance, dilatation de la seconde, etc...). Cet effet est surtout net au voisinage de la surface jusque pour $N = 18$. La variation de distance (par rapport à R_∞) est inférieure à 1 % dès que l'on se trouve à plus de 5 distances atomiques des surfaces.

Pour une chaîne unidimensionnelle de 18 atomes les résultats que donne notre modèle sont aussi portés dans le tableau. On remarque qu'il n'y a qu'une faible atténuation de la dimérisation à mesure que l'on s'éloigne des bords de la chaîne. Ce type de résultat a déjà été obtenu dans d'autres études [10].

La différence précédente se comprend quand on se reporte aux spectres d'énergie (voir formule (1)). Supposons, pour simplifier, N pair, alors dans le cas d'une chaîne les énergies sont données par le seul terme e_μ et les états occupés correspondent à $\mu < N/2$; au contraire, pour une couche mince des « niveaux » ε_μ avec $\mu > N/2$ vont être occupés (avec une occupation qui décroît quand μ croît). Or on sait que le phénomène de dimérisation correspond à une stabilisation des seuls $N/2$ premiers niveaux et à une déstabilisation des $N/2$ autres, il sera donc plus net pour une chaîne que pour une lame mince où se produira une compensation partielle entre stabilisation et déstabilisation.

Revenons sur le choix $p = 3\,q$ des paramètres pour lequel nous avons donné des résultats détaillés. On peut d'abord souligner que les lois de variations exponentielles pour β et la répulsion des cœurs atomiques ont un caractère empirique et servent surtout à montrer la décroissance rapide de ces quantités avec la distance [14]. Il existe plusieurs études sur les métaux de transition utilisant ce type de lois. Un ajustement des paramètres sur les propriétés de volume de ces cristaux (énergie de cohésion, module de compressibilité) conduit à une valeur de p/q de l'ordre de 3 pour l'ensemble des métaux de transition [15], tandis que d'autres calculs utilisant aussi un ajustement sur des constantes élastiques fournissent un rapport autour de 3 dans certains cas et sensiblement supérieurs dans d'autres [16]. Par ailleurs l'étude de la référence [9] sur les petits amas a été faite pour plusieurs couples de valeurs de p et q, le rapport p/q étant choisi entre 2,4 et 3,6. Enfin, pour les métaux alcalins ainsi que pour l'argent et le cuivre il est possible de faire une estimation de ces paramètres [17] en comparant pour une molécule biatomique l'expression de l'énergie calculée par le modèle précédent et celle calculée par la méthode de la référence [10]. Il en résulte [17] des valeurs de p/q autour de 3,5 et de 4 respectivement. Le choix $p/q = 3$ utilisé dans ce papier représente donc raisonnablement la situation physique. Cependant, sur le plan du calcul numérique, on peut souligner que la convergence de la méthode itérative est plus rapide pour des valeurs plus grandes de p/q, les conclusions qualitatives restant similaires à celles données précédemment. Pour un rapport p/q plus faible, la convergence reste assurée jusqu'à une valeur de l'ordre de 2,4 ; au-dessous, les relaxations des distances interatomiques deviennent trop grandes dans la première étape pour que la convergence puisse se réaliser par itérations successives.

On peut remarquer, pour conclure, que d'autres études théoriques de « l'effet de taille » peuvent être envisagées. Pour des amas linéaires à atomes équidistants la tendance à la contraction peut être obtenue simplement par un calcul analytique. De même, l'effet de dimérisation est aussi donné par un calcul de perturbation à partir de l'état non dimérisé. Il reste cependant que ce calcul présente l'intérêt de préciser toutes les caractéristiques de ces deux effets et de montrer comment la dimérisation est modulée dans l'espace selon, en particulier, la dimension du problème.

Remerciements. — Les auteurs voudraient remercier le Professeur A. Julg pour plusieurs suggestions intéressantes. L'un des auteurs (B. D. R.) remercie également les Drs. L. Dobrzynski et M. Lannoo pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Bibliographie

[1] Voir par exemple Conférence Internationale sur les petites particules et amas inorganiques, *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C2.

[2] APAIR, G., HAMILTON, J. F., STOHR, J. et THOMPSON, A., *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 165.

[3] DE PLANTA, T., GUEZ, R. et PIUZ, F., *Helv. Phys. Acta* **35** (1964) 74.

[4] SOLLIARD, C. et BUFFAT, Ph., *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C2-167.

[5] MORAWECK, B., CLUGNET, G. et RENOUPREZ, A. J., *Surf. Sci.* **81** (1979) L631.

[6] FARGUES, D. et VERGAND, F., *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C2-223.

[7] VERGAND, F., *Philos. Mag.* **31** (1975) 537.

[8] RAPPAZ, M., CHATELAIN, A. et BOATNER, L. A., *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C2-105.
RAPPAZ, M., Thèse Ecole Polytechnique, Lausanne (1978).

[9] GORDON, M. B., DESJONQUÈRES, M. C. et CYROT-LACKMANN, F., *Surf. Sci.* **80** (1979) 159.
GORDON, M. B., Thèse de 3e cycle, Grenoble (1978).

[10] JULG, A., DEL RE, G. et BARONE, V., *Philos. Mag.* **35** (1977) 317.

[11] ALLAN, G. et LANNOO, M., *Surf. Sci.* **40** (1973) 375.
ALLAN, G. et LANNOO, M., *Phys. Status Solidi* (b) **74** (1976) 409.
DESJONQUÈRES, M. C., *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-249.

[12] WYNBLATT, P. et GJOSTEIN, N. A., *Surf. Sci.* **22** (1970) 125.
CHENG, D. J., WALLIS, R. F. et DOBRZYNSKI, L., *Surf. Sci.* **43** (1974) 400.

[13] ALFF, M. et MORITZ, W., *Surf. Sci.* **80** (1979) 24.
CLARKE, L. J., *Surf. Sci.* **80** (1979) 32.
[14] JULG, A., *Growth and properties of Metal clusters*, J. Bourdon Editor, (Elsevier Scientific Company) 1980, p. 255.
[15] DUCASTELLE, F., *J. Physique* **31** (1970) 1055.
[16] LAGERSIE, D. et ALLAN, G., *Proceedings of the International Conference on Lattice Dynamics*, Paris (1977), M. Balkanski Editor, (Flammarion Sciences) p. 27.
[17] JULG, A., Communication personnelle.

Commission paritaire N° 59.024

© Editions de Physique 1981

Directrice de la Publication : Jeanne BERGER

Imprimé en France. — Imprimerie JOUVE, 17, rue du Louvre, 75001 PARIS
Dépôt légal : 3e trimestre 1981