

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU**

**FACULTÉ DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

# **THÈSE DE DOCTORAT**

**FILIERE :** Physique

**SPECIALITE :** Physique des matériaux et des composants

Présentée par

**Bilal MENGUELTI**

**Sujet**

**Etude théorique et simulation numérique des propriétés dynamiques  
et thermodynamiques des structures de nano alliages de surfaces  
ordonnées  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ ,  $AuPd_3$  et  $Au/Cu(111)$**

Soutenue, le : **09 / 07 / 2024**

Devant la commission d'examen composée de :

<b>Mme Ouahiba NAFA</b>	Professeur (UMMTO)	Présidente
<b>M. Rabah CHADLI</b>	Professeur (UMMTO)	Rapporteur
<b>M. Rachid TIGRINE</b>	Professeur (U- ADRAR)	Examineur
<b>M. Boualem BOURAHLA</b>	Professeur (UMMTO)	Examineur
<b>M. Mohamed HALIT</b>	Professeur (U. LAGHOUAT)	Examineur

## Remerciements

*Le travail de cette thèse a été réalisé à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie), sous la direction du professeur Rabah CHADLI du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ).*

*Je tiens à remercier vivement, tout d'abord, mon encadreur de cette thèse pour ses conseils, son soutien et ses précieuses orientations, tout le long de ma formation doctorale, ce qui m'a permis de mener à bien mon travail de recherche.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Mme Ouahiba NAFA d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, ainsi qu'aux professeurs M. Rachid TIGRINE et M. Boualem BOURAHLA et M. Mohamed HALIT, qui m'ont fait l'honneur de contribuer à l'examen de mon travail, en faisant partie du jury de cette thèse.*

*Qu'il me soit permis, de remercier l'ensemble du personnel et des chercheurs du laboratoire de physique et chimie quantique (LPCQ), plus précisément son directeur M. A. MEZEGHRANE, ainsi qu'à son ancien directeur H. BOUZAR, sans oublier les membres de notre équipe de recherche pour leur encouragement tout le long de ma formation doctorale.*

*Je suis également très reconnaissant envers mes collègues pour leur contribution par le partage de leurs idées, ainsi que pour leur présence, leur soutien, leur écoute et leur confiance en moi, et je tiens à mentionner spécifiquement, Nadia RAHMOUNI et Tania BENDAHMANE.*

*Mes plus grand remerciements vont naturellement aussi à mes parents, ma femme, ma grande famille, ainsi que mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé en toutes circonstances.*

## Table des matières

Introduction générale.....	5
Chapitre I.....	9
Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées par la méthode de raccordement .....	9
I. 1 Introduction .....	9
I. 2 Dynamique vibrationnelle des systèmes ordonnés .....	11
I. 3 Dynamique vibrationnelle des systèmes de surfaces ordonnées.....	15
I. 3.1 Problème rencontré.....	15
I. 3.2 Méthodes de calcul de la dynamique vibrationnelle.....	16
a- Méthode des fonctions de green .....	16
b- Méthode du Slab ou méthode de diagonalisation directe .....	18
c- Méthode de raccordement .....	20
I. 4 Méthode de raccordement adaptée au calcul des états de phonons de surface .....	21
I. 4.1 Formalisme générale de la méthode.....	21
a- Une région de volume .....	22
b- Une région de défaut .....	22
c- Une région de raccordement .....	22
I. 4.2 Modélisation théorique de la méthode.....	23
I. 4.2.1 Modes de volume et équation séculaire .....	23
I. 4.2.2 Modes localisés de surface .....	24
I. 4.2.3 Densités d'états vibrationnelles .....	26
Références .....	28
Chapitre II .....	30
Propriétés thermodynamiques des solides : concepts de base, définitions, et modèles théoriques ....	30
II. 1 Introduction .....	30
II. 2 Transfert d'énergie dans les solides .....	31
II. 3 Quantification de l'énergie .....	32
II. 4 Fonctions thermodynamiques en relation avec les phonons .....	33
II. 4.1 La fonction de partition .....	34
II. 4.2 Energie libre vibrationnelle .....	36
II. 4.3 Energie interne vibrationnelle .....	37
II. 4.3 Entropie vibrationnelle .....	39
II. 4.3 Chaleur spécifique vibrationnelle .....	40
II. 5 Modèles théoriques de la chaleur spécifique du réseau.....	43

II.	5. 1 Le modèle classique (loi de Dulong et Petit).....	43
II.	5. 2 Le modèle d'Einstein .....	46
II.	5. 3 Le modèle de Debye.....	48
II.	5. 4 Etude comparative des modèles .....	52
a-	Limite de hautes températures.....	52
b-	Limite à basses températures .....	53
II.	6 Excès thermodynamique.....	55
II.	7 Conclusion .....	56
	Références .....	58
	Chapitre III.....	60
	<b>Dynamique et thermodynamique des systèmes de nano-alliage de surfaces métalliques ordonnées</b> <b><i>Au<sub>3</sub>Pd, AuPd, AuPd<sub>3</sub></i></b> .....	60
III.	1 Introduction.....	60
III.	2 Description des systèmes de surfaces alliages étudiés.....	62
III.	3 Dynamique du réseau d'atomes d'or en volume .....	65
III.	4 Dynamique vibrationnelle des systèmes de surfaces alliages .....	68
III.	4. 1 Surface (110) d'un substrat d'or.....	69
III.	4.2 Système de nanoalliage de surface alliage <i>Au<sub>3</sub>Pd</i> .....	71
III.	4.3 Système de nanoalliage de surface alliage <i>AuPd</i> .....	73
III.	4.4 Système de nanoalliage de surface alliage <i>AuPd<sub>3</sub></i> .....	75
III.	5 Discussion et interprétation des résultats numériques .....	78
III.	5.1 Etats vibrationnels des systèmes de nano alliages de surface .....	78
a-	Surface propre de référence <i>Au(110)</i> .....	78
b-	Nano alliage de surface <i>Au<sub>3</sub>Pd</i> .....	79
c-	Nano alliage de surface <i>AuPd</i> .....	80
d-	Nanoalliage de surface <i>AuPd<sub>3</sub></i> .....	82
III.	5.2 Densités d'états vibrationnelles locales .....	83
III.	5.3 Propriétés thermodynamiques.....	88
a-	Chaleur spécifique .....	89
b-	Entropie vibrationnelle .....	91
c-	Energie libre.....	92
d-	Énergie interne .....	93
III.	5.4 Excès thermodynamique .....	95
a-	Excès thermodynamique de la chaleur spécifique .....	95
b-	Excès thermodynamique de l'entropie .....	96

c-	Excès thermodynamique de l'énergie libre .....	97
d-	Excès thermodynamique de l'énergie interne.....	98
III.	6 Conclusion .....	99
	Références .....	101
	Chapitre IV .....	104
	<b>Dynamique du réseau et propriétés thermodynamiques du système de nano-alliage de surface métallique ordonnée Au/Cu(111)</b> .....	104
IV.	1 Introduction.....	104
IV.	2 Description du modèle de nano-alliage de surface Au/Cu (111).....	106
IV.	3 Propriétés vibrationnelles du système de nano-alliage de surface ordonnée Au/Cu (111). .....	109
IV.	3.1 Dynamique vibrationnelle des atomes de cuivre en volume loin de la surface.....	110
IV.	3.2 Dynamique vibrationnelle du système de nano-alliage de surfaces <i>Au/Cu</i> (111) .....	114
	a- Système de surface propre Cu (111) .....	114
	b- Système de nano-alliage de surfaces <i>Au/Cu</i> (111).....	118
IV.	4 Résultats et discussion .....	120
IV.	4.1 Propriétés dynamiques du nano-alliage de surface <i>Au/Cu</i> (111) .....	120
	a- Surface propre Cu(111) .....	120
	b- Surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° .....	122
	c- Densité d'état vibrationnelle locale du système <i>Au/Cu</i> (111).....	124
IV.	4.2 Propriétés thermodynamiques.....	127
	a- Chaleur spécifique.....	128
	b- Entropie .....	130
	c- Energie libre.....	131
	d- Énergie interne.....	132
IV.	4.3 Excès thermodynamiques.....	134
	a- Excès thermodynamique de la chaleur spécifique .....	134
	b- Excès thermodynamique de l'entropie.....	136
	c- Excès thermodynamique de l'énergie libre.....	137
	d- Excès thermodynamique de l'énergie interne .....	138
IV.	5 Conclusion .....	139
	References .....	141
	Conclusion générale .....	145
	Annexes.....	147
A.	1 Système de surface propre <i>Au</i> (110) .....	147
A.	2 Système de surface alliage <i>Au<sub>3</sub>Pd</i> .....	149

A. 3 Système de nanoalliage de surface alliage <i>AuPd</i> .....	152
A. 4 Système de surface alliage <i>AuPd<sub>3</sub></i> .....	154
A. 5 Système de surface propre <i>Cu (111)</i> .....	158
A. 6 Système de nanoalliage de surface <i>Au/Cu (111)</i> .....	161

## Introduction générale

La science des surfaces est un champ pluridisciplinaire, institutionnalisée vers la fin des années 1960, issue de la science des matériaux et destinée à l'étude des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent en surfaces. Dans toute son étendue, le terme de « surface » peut symboliser toutes les interfaces entre deux phases : solide-liquide, solide-gaz, solide-vide, liquide-gaz. Durant son parcours cette science s'est développée de deux manières importantes.

D'une part, les techniques disponibles pour l'étude des surfaces, à la fois expérimentales et théoriques, se sont multipliées et sophistiquées. D'autre part, la science des surfaces a été adaptée à un nombre croissant de domaines technologiques, tels que le développement de nouveaux matériaux (comme les semi-conducteurs et leurs techniques de caractérisation), la catalyse hétérogène, la prévention de la corrosion, l'adhésion et la tribologie, les polymères, la matière molle, les piles à combustible, les phénomènes d'adsorption, les monocouches auto-assemblées et l'épitaxie. Elle est aussi rigoureusement associée à des domaines connexes, tels que la science des colloïdes ou l'électrochimie. La science des surfaces est également devenue un sujet très interdisciplinaire, la chimie, la physique, l'ingénierie chimique et électronique, la science des matériaux, s'appuient toutes sur la science des surfaces et y contribuent.

Dans le cas des solide, lorsqu'on parle de surfaces, on entend classiquement les quelques couches atomiques les plus élevées du cristal, c'est-à-dire la région d'environ 10 Å d'épaisseur, dont la disposition atomiques et la structure électroniques diffèrent sensiblement de celles de la masse cristalline. Notez, cependant, que la surface peut affecter les propriétés des couches massives beaucoup plus profondes (par exemple, la couche de charge d'espace près de la surface dans les semi-conducteurs peut s'étendre sur des microns).

Par ailleurs, les progrès enregistrés au niveau de la technologie de l'ultravide (conditions de vide ultra-élevées) ont stimulé et facilité le développement de nouvelles méthodes de caractérisation structurales et analytiques qui ont permis un environnement, où des surfaces peuvent être préparées et entretenues et aboutir ainsi à de réelles études sur les surfaces à l'échelle nanoscopique. De nos jours, la science des surfaces moderne traite des surfaces cristallines bien définies du point de vue de leur structure ainsi que de leur composition. En terme de cette dernière, ces surfaces sont soit propres, sans adsorbat au niveau atomique, ou bien ayant des espèces d'adsorbâtes ajoutées intentionnellement en des quantités contrôlées, conduisant à la formation d'un nano-alliage en surface.

Les propriétés physiques et chimiques des nano alliages de surface, créés en déposant, sur une surface métallique, des atomes d'un autre métal réactif, offre une voie à l'adaptation des surfaces métalliques pour une gamme intéressante d'applications, dont figure la catalyse hétérogène. En effet, l'association de deux métaux, possédants des caractéristiques différentes, permet de coupler leurs propriétés catalytiques et élargir ainsi leurs domaines d'application. Ce type de système de surface peut être obtenu par différents méthodes physiques tels que le dépôt sous vide, couramment utilisé, ou par un procédé électrochimique. Notez que la morphologie détaillée de ces systèmes de surface dépend fortement des conditions de préparations expérimentales ; ceci en termes de technique de dépôt ainsi que de la température de recuit.

Cependant, il est connu que les surfaces, en générale, et les nano alliage de surface, en particulier, modifient fortement les propriétés des solides et différents effets peuvent être observés. Il peut y avoir une modification de la configuration d'équilibre dans un milieu proche de la surface d'une manière qui brise la symétrie de translation à son niveau et augmente donc considérablement le nombre d'équations à traiter. De plus, les excitations élémentaires, phonons ou magnons, au sein d'un système présentant une surface sont modifiées et perturbées par la présence de celle-ci. En général, les propriétés dynamiques (courbes de dispersions, densités d'états vibrationnelles) et thermodynamiques (chaleur spécifique, énergie libre, énergie interne, entropie vibrationnelle, etc.) sont modifiées par rapport à celles du volume.

De là vient le but du travail de cette thèse, qui consiste en une modélisation théorique, basée sur la méthode de raccordement associée aux fonctions de Green, avec des simulations numériques des propriétés dynamiques et thermodynamiques des systèmes de nano-alliages de surface métalliques ordonnées. Il s'agit bien sûr de comprendre notamment comment de

telles propriétés différents de celles des systèmes de surface propre correspondant ainsi que de celles du volume. Pour mener à bien cette étude quatre structures de nano-alliage de surfaces ont été proposées, à savoir :  $\text{Au}_3\text{Pd}$ ,  $\text{AuPd}$ ,  $\text{AuPd}_3$ , et  $\text{Au/Cu}(111)$ .

Le manuscrit est divisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, la dynamique des réseaux dans les systèmes de surfaces ordonnées est présentée. Un rappel des différentes méthodes utilisées, en littérature, dans la dynamique du réseau a été donné. Une attention particulière a été accordée à la description de la méthode de base utilisée dans ce travail, à savoir la méthode de raccordement, pour déterminer les propriétés dynamiques dans les systèmes de nano-alliages de surfaces ordonnées. Cette dernière s'appuie particulièrement sur une approche théorique qui consiste, dans la modélisation théorique proposée, de raccorder analytiquement les modes vibrationnels induits par une surface alliage aux modes évanescents issus de la région du volume.

Le second chapitre présente une étude approfondie sur la contribution des phonons de surface dans le calcul de propriétés thermodynamiques, dont nous pouvons citer, particulièrement, la fonction de partition, l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, et la chaleur spécifique. Nous avons invoqué les différents modèles théoriques permettant d'expliquer le comportement et l'évolution de la chaleur spécifique des phonons à différentes gammes de températures. Par ailleurs une autre grandeur importante, à savoir l'excès thermodynamique, a été évoquée vers la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre présente une première application, des modèles exposés dans les deux premiers chapitres, à trois structures de nano-alliages de surfaces métalliques ordonnées,  $\text{Au}_3\text{Pd}$ ,  $\text{AuPd}$  et  $\text{AuPd}_3$ , issues du dépôt d'atomes de palladium, à différentes concentrations, sur un substrat d'or (110). Dans un premier temps, Les courbes de dispersion de phonons de surface ainsi que les densités d'états locales (LDOS) ont été calculées dans l'approximation harmonique. Par la suite, à partir des fréquences vibrationnelles, les propriétés thermodynamiques, à savoir : l'énergie libre, l'énergie interne, la chaleur spécifique et l'entropie vibrationnelle, ont été déterminées en se basant sur le modèle d'Einstein ; une discussion des résultats est effectuée.

Quant au quatrième et dernier chapitre de cette thèse, il consiste en une étude des propriétés dynamiques et thermodynamiques d'une autre structure de surface alliage métallique ordonnées plus complexe en comparaison avec les structures précédentes, en raison de la direction cristalline suivant laquelle se présentent la surface, à savoir la direction [111]. En

effet, le système est celui d'atomes d'or déposés sur une surface substrat de Cu(111). Là aussi, les courbes de dispersions, les densités d'états, les courbes donnant l'évolution des fonctions thermodynamiques avec la température ont été déterminées et discutées.

En fin, le manuscrit se termine par une conclusion générale, résumant les principaux résultats de base obtenus à travers notre étude, suivie de quelques perspectives offertes dans le domaine de recherche sur les surfaces alliages métalliques, ouvrant de nombreuses voies conduisant à la résolution des problèmes complexes qui peuvent être rencontrés, dans le futur, dans ce domaine de recherche.

Le lecteur trouvera également dans cette thèse des annexes rassemblant quelques détails de calcul qui auraient vainement alourdi le cours de l'exposé mais qui peuvent aidés à mieux concevoir la démarche suivie dans notre travail de recherche.

# Chapitre I

## Dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées par la méthode de raccordement

### I. 1 Introduction

Les solides ont une forme et un volume propre qui ne varient pas, leur déformation exige l'application de forces importantes. Ils peuvent exister sous deux états différents, l'état désordonné et l'état ordonné correspondant aux solides cristallins. Toute discussion sur les propriétés d'un solide cristallin doit commencer par une définition de la structure géométrique à laquelle l'arrangement d'atomes est supposé se rapprocher [1]. Un cristal est défini comme étant un solide polyédrique, à structure régulière et périodique, formée d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes, de molécules ou d'ions. Il est constitué d'un assemblage périodique de particules, et il peut être décrit par simple translation suivant les trois directions de référence d'une entité de base qu'on appelle maille.

La symétrie de translation infinie adoptée au solide cristallin permet l'application d'un certain nombre d'opérations de symétrie, ce qui permet un traitement mathématique plus pratique. Cette description du solide en termes d'objet infiniment étendu, qui néglige les propriétés de quelques couches atomiques différentes à la surface, est une bonne approximation pour dériver les propriétés macroscopiques qui dépendent du nombre total d'atomes contenus dans ce solide.

Par ailleurs, dans les solides, en général, et les cristaux, en particulier, la disposition atomique se trouve perturbée sous l'effet d'une agitation thermique ou d'une excitation électromagnétique, due à un effet de température d'un rayonnement infrarouge respectivement. De ce fait, les atomes exécutent des oscillations autour de leurs positions d'équilibre avec une énergie régie par la température du solide. Ces oscillations dans les

cristaux sont appelées vibrations de réseau. Notons que chaque type de réseau a ses propres modes ou fréquences caractéristiques de vibration, appelés modes normaux.

Chaque mode normal, habituellement représenté par une onde stationnaire, peut être analysé en ondes progressives dans des directions opposées. Ces ondes, si elles sont polarisées longitudinalement, sont appelées ondes sonores. Par analogie avec les photons du champ électromagnétique, les quanta du champ vibratoire du réseau sont appelés «phonons». En physique de la matière condensée, un phonon désigne un quantum de vibration dans un solide cristallin, c'est-à-dire un « paquet élémentaire de vibration » ou « paquet élémentaire de son ». Autrement dit un phonon est considéré comme une quasi-particule qui, dans un solide, responsable de l'énergie vibratoire qui s'échange entre les atomes. De ce fait, lorsqu'un mode de vibration, de fréquence bien définie  $\nu$ , du cristal cède ou gagne de l'énergie, il ne le fait que par des paquets d'énergie  $h\nu$ , où  $h$  est la constante de *Planck*. Cela sous-entend que le cristal, lorsqu'il perd ou gagne de l'énergie, échange des phonons. Ces derniers, puisqu'ils perturbent la périodicité du réseau cristallin, peuvent être considérés comme imperfection dans les réseaux cristallins [2].

Les vibrations du réseau ont des conséquences directes sur un grand nombre de propriétés caractéristiques de la matière telles que la chaleur spécifique, la fusion, la conductivité thermique, les propriétés optiques et diélectriques, le mécanisme de diffusion, les phénomènes de changement de phase, etc., et des conséquences indirectes, notamment sur la résistivité et l'interaction attractive qui conduit au phénomène de supraconductivité, à travers leurs effets sur les électrons.

Dans le traitement dynamique du réseau, les atomes sont considérés comme des masses ponctuelles dont le potentiel effectif est moyen, définies par leurs interactions mutuelles qui déterminent leur mouvement. Ce formalisme de base de la dynamique de réseau a été initialement formulé par Born Von Karman. La théorie de la dynamique du réseau est régie par quelques propriétés et approximations fondamentales de base, tels que la symétrie cristalline, l'approximation adiabatique et l'approximation harmonique. En effet, en raison de la propriété de symétrie cristalline, les propriétés d'un cristal entier peuvent être déterminées à partir du comportement d'une très petite région de celui-ci.

Par ailleurs, les vibrations de réseau des atomes proches de la surface devraient avoir des fréquences différentes de celles des vibrations en volume, car du côté vide de la surface, les forces de rappel manquent. Dans le but d'étudier les propriétés physiques liées à la

dynamique des réseaux dans les solides cristallins ayant des perturbations dans leurs structure, telles que les surfaces, plusieurs techniques de calcul ont été adaptées et développées.

Dans le présent chapitre, nous décrivons, quelques notions élémentaires de la dynamique du réseau dans les solides cristallins. Par la suite, nous présentons, brièvement, quelques méthodes de base développées pour l'étude de la dynamique vibrationnelle dans les systèmes désordonnés, dont on peut citer la méthode de diagonalisation directe, la méthode des fonctions de *Green*. En fin, nous avons consacré une grande partie de ce chapitre pour décrire le formalisme général de la méthode de raccordement, sur laquelle est basé notre travail, à savoir la détermination des propriétés dynamiques et thermodynamiques dans des systèmes de nano-alliages de surfaces métalliques ordonnées.

## I. 2 Dynamique vibrationnelle des systèmes ordonnés

Les atomes dans un cristal sont considérés comme étant fixe et localisés à des sites  $\ell$  particuliers du réseau, mais en réalité, ils subissent des fluctuations continues au voisinage de leurs positions d'équilibres habituelles dans le réseau. Ces fluctuations, qu'on désigne par  $u(\ell, t)$ , proviennent de la chaleur ou de l'énergie thermique du réseau et deviennent plus prononcées à des températures plus élevées [3].

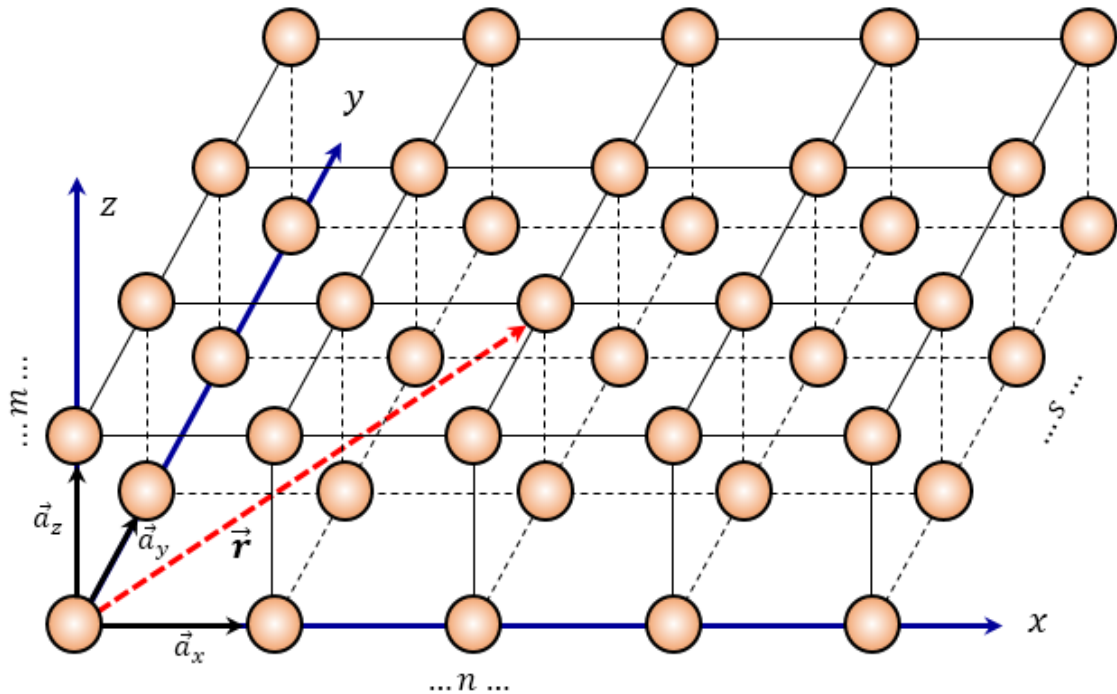
Les atomes étant liés par des liaisons chimiques, le déplacement d'un atome autour de son site entraîne la réaction des atomes voisins à ce mouvement. Les liaisons chimiques agissent comme des ressorts qui s'étirent et se compriment de manière répétée lors des mouvements oscillatoires. Le résultat est que beaucoup d'atomes vibrent à l'unisson, et ce mouvement collectif se propage à travers le cristal. Chaque type de réseau a ses propres modes ou fréquences caractéristiques de vibration, appelés modes normaux, et le mouvement vibratoire collectif global du réseau est une combinaison ou une superposition de très nombreux modes normaux.

Un solide cristallin infini peut être considéré comme un système ordonné formé d'une succession infinie de cellules identiques contenant un certain nombre irréductible d'atomes. Les conditions de BVK (*Born Von Karman*), qui sont des conditions aux limites périodiques, permettent la modélisation de la dynamique vibrationnelle de l'intégralité du cristal infini, par simple translation d'un cristal fini de  $N$  atomes [4, 5].

Considérons donc une cellule, constituée de  $N$  atomes, excités par un mode vibrationnel de fréquence angulaire  $\omega$ . On peut localiser un atome du cristal par un vecteur position  $\vec{r}$  donné par :

$$\vec{r}(n, s, m) = n \vec{a}_x + s \vec{a}_y + m \vec{a}_z \quad (I.1)$$

où  $\vec{a}_x$ ,  $\vec{a}_y$  et  $\vec{a}_z$  (voir Fig. I. 1) sont les trois vecteurs de base définissant la maille élémentaire du système considéré, et les quantités  $n$ ,  $s$ , et  $m$  sont des entiers naturels qui peuvent être positifs, négatifs ou bien nuls.



**Fig. I. 1** : Schéma montrant le vecteur position  $\vec{r}$  localisant un atome donné du réseau cristallin 3D.

Sous l'action de l'agitation thermique les atomes ne restent pas fixes sur une position donnée mais subissent des fluctuations. Grâce à ces dernières, chaque atome du réseau est déplacé de sa position d'équilibre. Le déplacement correspondant d'un atome donné  $\ell$ , par rapport à sa position d'équilibre est désigné alors par  $\vec{u}(\ell, t)$ .

L'équation du mouvement de l'atome  $\ell$ , dans le cadre de l'approximation harmonique, qui consiste à supposer que le déplacement de chaque atome est faible devant la distance entre atomes plus proches voisins et que les forces qui lient les sites atomiques sont du type centrales, est alors donnée par l'expression suivante [6, 7]

$$M_\ell \frac{d^2 \vec{u}_\alpha(\ell, t)}{dt^2} = \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\beta} \left( \frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [\vec{u}_\beta(\ell', t) - \vec{u}_\beta(\ell, t)] \quad (\text{I. 2})$$

dans laquelle  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les trois directions cartésiennes ( $x$ ,  $y$ , et  $z$ ),  $M_\ell$  la masse de l'atome du site  $\ell$ , et  $\vec{u}_\alpha(\ell, t)$  l'amplitude de vibration suivant la direction  $\alpha$ . Les termes  $r_\alpha$  et  $r_\beta$  sont, respectivement, les composantes cartésiennes selon les directions  $\alpha$  et  $\beta$ , du vecteur  $\vec{r}(\ell, \ell')$  joignant les positions d'équilibre des atomes aux sites  $\ell$  et  $\ell'$ . En fin,  $K(\ell, \ell')$  désigne la constante de force de rappel entre les atomes des sites  $\ell$  et  $\ell'$ , et  $r$  étant le module du vecteur  $\vec{r}(\ell, \ell')$ .

Le mode propre de fréquence angulaire  $\omega$ , excité au sein du solide cristallin, donne lieu à des oscillations régulières qui peuvent être décrites par une équation ayant la forme d'une onde plane donnée par l'expression suivante

$$u_\alpha(\ell, t) = u_\alpha(\ell, \omega) \exp^{i\omega t} \quad (\text{I. 3})$$

où le terme  $u_\alpha(\ell, \omega)$  indique l'amplitude de vibration, suivant la direction cartésienne  $\alpha$ , d'un atome localisé au site  $\ell$ .

L'utilisation de l'équation (I. 3), permet de mettre l'équation de mouvement (I. 2) d'un atome localisé au site  $\ell$  sous la forme générale suivante

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) = - \sum_{\ell \neq \ell'} \sum_{\beta} \left( \frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) K(\ell, \ell') [\vec{u}_\beta(\ell', t) - \vec{u}_\beta(\ell, t)] \quad (\text{I. 4})$$

L'écriture des équations de mouvement, selon les trois directions cartésiennes ( $x$ ,  $y$ , et  $z$ ), pour les  $N$  atomes de la cellule considérée, conduit à un système à  $3N$  équations de mouvement.

Par ailleurs, les conditions aux limites périodiques permettent de réduire le champ des déplacements atomiques du fait qu'un solide infini est composé d'une répétition périodique, dans l'espace de blocs, d'un nombre infini de cellules élémentaires identiques à  $N$  atomes, présente l'avantage de la symétrie de translation. En effet, deux atomes  $\ell$  et  $\ell'$ , occupant deux sites équivalents du réseau effectuent, du fait de la périodicité spatiale du réseau cristallin, à

une phase près, les mêmes mouvements vibrationnels. Il vient ainsi qu'à chaque instant leurs amplitudes de vibration vérifient la relation suivante

$$\vec{u}(\ell', \omega) = \vec{u}(\ell, \omega) \cdot \exp^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (\text{I. 5})$$

dans laquelle  $\vec{q}$  représente un vecteur d'onde du réseau réciproque associé au réseau direct du cristal considéré et  $\vec{r}(\ell, \ell')$  étant le vecteur joignant la position d'équilibre de l'atome du site  $\ell$  à celle de l'atome du site  $\ell'$ .

L'utilisation de la relation (I. 5) permet de réduire le système d'équations (I. 4) à un système constitué de  $3N$  équations homogènes à  $3N$  inconnues qu'on peut mettre sous la forme matricielle suivante :

$$[\omega^2 I - D(\vec{q}, k_1, k_2)] |U_v\rangle = 0 \quad (\text{I. 6})$$

Où  $I$  désigne une matrice identité de rang  $3N$ , et le terme  $D(\vec{q}, k_1, k_2)$  représente la matrice dynamique du système de rang  $3N$ , pour chaque donnée du vecteur d'onde  $\vec{q}$ , dont les éléments dépendent généralement des constantes de force entre les différents atomes. Le  $|U_v\rangle$  étant le vecteur propre des déplacements atomiques, ayant  $3N$  composantes, dans la région de volume.

Pour que le système d'équations matriciels (I. 6) ait des solutions non triviales en  $\omega^2$ , il faut que la condition suivante soit satisfaite:

$$\det[\omega^2 I - D(\vec{q}, k_1, k_2)] = 0 \quad (\text{I. 7})$$

On peut déterminer ainsi, pour chaque vecteur d'onde  $\vec{q}$  de la première zone de Brillouin (ZB), grâce à cette condition de compatibilité qui fournit une équation algébrique en  $\omega^2$ , les différents modes de vibration dans le système considéré. Ces derniers sont caractérisés par l'ensemble des solutions  $\omega_s > 0$ , avec  $s = 1, 2, \dots, 3N$ .

La dépendance  $\omega(q)$  est appelée relation de dispersion. Les différentes solutions sont appelées les "branches" de la relation de dispersion. Ces branches peuvent être utilisées pour faire un certain nombre d'énoncés généraux. Les vecteurs propres correspondants décrivent la nature du mouvement de chaque mode. Selon la symétrie du réseau cristallin et la valeur de  $q$ , ces modes peuvent être dégénérés ou non.

Dans le cas d'une cellule primitive où  $N = 1$  et pour chaque vecteur d'onde  $q$ , un seul système de trois équations doit être résolu. On voit bien ici le rôle important de la symétrie de translation qui simplifiée considérablement le travail et nous facilite les calculs.

### I. 3 Dynamique vibrationnelle des systèmes de surfaces ordonnées

#### I. 3. 1 Problème rencontré

Le principal problème rencontré, en général, dans un solide semi-infini est que le nombre de voisins d'un atome, au niveau de la surface, est réduit par rapport à celui d'un atome dans le volume [8]. La position d'équilibre de chaque atome est déterminée par les forces exercées par tous les autres atomes voisins. En effet, dans une surface, ces forces sont modifiées, ce qui entraîne des modifications des positions d'équilibre des atomes restants, d'où l'absence de symétrie de translation dans la direction perpendiculaire à la surface.

Le théorème de Bloch n'est pas applicable suivant la direction perpendiculaire à la surface. La brisure de la périodicité tridimensionnelle du solide infini conduit à des modes de vibrations supplémentaires qui n'existaient pas dans le volume. Ces modes sont caractérisés par de très larges déplacements atomiques près de la surface et sont réparties en deux classes. La première d'entre elles concerne celle des modes qui sont localisés en surface et dont les fréquences sont en dehors du spectre du volume. L'amplitude de ces modes décroît rapidement depuis la surface vers le volume. Quand à la deuxième classe, dont les fréquences se situent dans le spectre du volume, elle correspond à celle des modes de résonances. Ces derniers interagissent ainsi avec les modes de volume et peuvent pénétrer ainsi profondément dans le volume.

Cependant, les systèmes d'équations de mouvement vibratoire dans un solide semi-infini sont difficiles à résoudre. Afin de réaliser un couplage entre les équations de mouvement, d'une couche atomique à une autre, de nouvelles formulations théoriques doivent être utilisées. Ces dernières permettent, soit de résoudre des systèmes infinis d'équations, soit de limiter, dans une approximation valable, le nombre d'équations et le nombre d'inconnues [9].

Plusieurs techniques de calcul ont été développées et adaptées, afin de surpasser le problème causé par la brisure de symétrie, pour la détermination des états de phonons de surface, et pour l'étude du phénomène de diffusion d'onde vibrationnelle. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, dans de telles situations, nous trouvons la méthode de Slab appelée aussi méthode des couches, la méthode des fonctions de Green et la méthode de

raccordement. Dans ce qui suit, nous allons rappeler l'essentiel du principe des trois méthodes et nous avons réservé le reste du chapitre à la dernière méthode sur laquelle est basé notre travail.

### I. 3. 2 Méthodes de calcul de la dynamique vibrationnelle

#### a- Méthode des fonctions de Green

Les fonctions de Green jouent un rôle important dans la résolution de nombreux problèmes de la mécanique et de la physique de solide. Ces fonctions sont au cœur de nombreuses techniques analytiques et numériques. Elles avaient depuis longtemps trouvées de nombreuses applications dans des domaines allant de l'électrostatique classique à la théorie multi-champs moderne. La fonction est une solution de base à une équation différentielle linéaire, qui peut être utilisées pour construire de nombreuses solutions utiles. En conduction thermique, la fonction de Green représente la température à un point du champ d'une source de chaleur unitaire appliquée au point source. En élastostatique, la fonction correspond au déplacement dans le solide dû à l'application d'une force ponctuelle unitaire. En général, la forme exacte de cette fonction dépend de l'équation différentielle, de la forme du corps et des types de conditions aux limites présentes. Ces fonctions sont nommées en l'honneur du mathématicien et physicien britannique George Green (1793 – 1841), pionnier du concept dans les années 1830 [10].

Dans le cadre de la physique, la technique mathématique pour étudier la dynamique des systèmes perturbés, connue sous le nom de méthode de la fonction de Green (GF), a été appliquée aux problèmes de l'état solide par Lifshitz [11]. Par la suite, la méthode a été utilisée à un modèle de cristal cubique simple, par *Rosenzweig*, avec des interactions centrales entre atomes premiers et seconds voisins [12]. Il a retrouvé à cette limite, à partir des constantes de force telles que le cristal soit isotrope à la limite des grandes longueurs d'onde, et des forces dues à la rigidité angulaire d'un système de trois premiers voisins formant un angle droit à l'équilibre, les ondes de *Rayleigh* pour une surface (001) et dans la direction de propagation [100].

*Dobrzynski et al.* ont montré, en 1969, comment cette méthode peut être simplifiée dans les calculs qu'elle implique par des considérations de symétrie [13]. Pour résoudre complètement le problème des vibrations des surfaces cristallines, ils lui ont associé la méthode des déphasages généralisés introduits par *De Witt* et *Toulouse* [14, 15]. La méthode simplifiée, qui est en principe générale, a été détaillée, avec des interactions centrales entre

premiers voisins, dans le cas d'un cristal monoatomique cubique simple. À leur tour, *Masri et al.* [16] ont utilisé cette méthode simplifiée des fonctions de *Green* dans l'étude des vibrations du système de surface (001) pour le modèle de cristal cubique simple de *Rosenzweig* [12]. Ils ont ainsi retrouvé, à la limite des grandes longueurs d'ondes, les ondes de *Rayleigh* d'une part et d'autre part ils ont montré l'existence d'états localisés en surface dans le « gap » situé entre les bandes du cristal infini.

Par la suite, la méthode a été très utilisée, durant ces dernières décennies, pour l'étude de la dynamique vibrationnelle des systèmes réels, avec quelques variantes dans le formalisme mathématique. De plus, la méthode est devenue aussi une technique de référence utilisée dans la détermination des états de magnons localisés en surface [17,18].

À partir d'un réseau illimité, la méthode consiste à créer un réseau semi-infini, en annulant les interactions entre les atomes situés de part et d'autre du plan bissecteur de deux plans atomiques consécutifs. Une perturbation, sur la dynamique vibrationnelle des atomes constituant le système, induit par cette modification, transforme la matrice dynamique  $M_d$  du système illimité en une matrice  $M_S$  ayant la forme suivante

$$M_S = (M_d + M_P) \quad (\text{I. 8})$$

Dans laquelle  $M_P$  désigne la matrice de perturbation composée d'une sous matrice non nulle dont l'ordre fini dépend du nombre de plans affectés par cette perturbation.

A partir de l'expression de la matrice des fonctions de *Green*  $G(\omega^2)$  donnée par

$$G(\omega^2) = [\omega^2 I - M_d]^{-1} \quad (\text{I. 9})$$

On peut retrouver son équivalent  $G_S(\omega^2)$  pour le système perturbé, soit

$$G_S(\omega^2) = [\omega^2 I - M_S]^{-1}$$

$$G_S(\omega^2) = [\omega^2 I - (M_d + M_P)]^{-1}$$

$$\Rightarrow G_S(\omega^2) = [(\omega^2 I - M_d) \left( I - \frac{M_P}{(\omega^2 I - M_d)} \right)]^{-1}$$

$$\Rightarrow G_S(\omega^2) = [(\omega^2 I - M_d) \{ I - G(\omega^2) \cdot M_P \}]^{-1}$$

Ce qui conduit à la relation matricielle

$$G_S(\omega^2) = [I - G(\omega^2).M_P]^{-1}.G(\omega^2) \quad (\text{I. 10})$$

Les pôles de la fonction  $G_S(\omega^2)$  donnent l'ensemble des états vibrationnelles du système perturbé. Ils permettent, en général, d'interpréter les changements causés par la surface libre sur les spectres de vibration des atomes.

Les avantages de la méthode dans l'utilisation de petits espaces de diagonalisation sont plus que compensés par les difficultés de calcul liées à la nature complexe et singulière des fonctions de Green, qui font de l'extraction numérique des fréquences de phonons de surface et des vecteurs propres une tâche relativement complexe [19].

Du point de vue du calcul, la méthode des fonctions de Green présente le grand avantage que toutes les diagonalisations sont effectuées dans le sous-espace de perturbation plutôt que dans l'espace entier de la couche. Mais malheureusement, cet avantage est toutefois perdu dans une certaine mesure en raison de la tâche relativement difficile consistant à calculer les éléments de la matrice ayant des valeurs complexes, qui nécessitent des intégrations sur la zone globale de Brillouin avec un soin particulier pour les fréquences autour des singularités de van Hove [20-22]. Pour cette raison, la diagonalisation directe de la matrice dynamique des couches entières (slab) est plus rapide que la méthode des fonctions de Green grâce à la disponibilité des ordinateurs puissants [23]. En effet, même avec les capacités actuelles de simulation informatique et de calcul numérique, les théoriciens du modèle ont toujours besoin de fournir la clarté et la perspicacité offertes par les solutions analytiques des systèmes modèles.

## **b- Méthode du Slab ou méthode de diagonalisation directe**

La méthode a été donnée, dans sa formulation général, en 1965 par *Clark* [24]. Par la suite, *Allen* et *Allredge* l'ont appliquée à un système physique. Ils se sont particulièrement intéressés aux modes de surfaces d'un réseau cubique à faces centrées et aux effets induits par une couche adsorbée [25]. Malgré que les travaux sont réalisés pour les faces (100), (110) et (111), mais leurs résultats ne furent pas spécifiques à aucun matériau. Ils ont ainsi obtenu les caractéristiques qualitatives importantes des vibrations des surfaces. Après son introduction, la première application systématique de la méthode à des systèmes spécifiques, à savoir les gaz solides et les cristaux ioniques, est apparue en 1969 [26-28]. Une étude très générale et systématique de la description et des classifications des vibrations de surface telles qu'elles sont utilisées aujourd'hui [29].

Durant ces dernières décennies, la méthode du Slab est devenue comme puissante et pratique dans l'étude des propriétés vibrationnelles et magnétiques, aussi bien pour les systèmes de surfaces planes que pour ceux de surfaces vicinales. De plus, l'avènement rapide des ordinateurs a rendu cette approche, plus pratique que la méthode des fonctions de Green antérieure. Actuellement, la méthode du Slab, en combinaison avec les modèles de constante de force de Born-Von Karman, est vue comme un outil de base pour l'analyse phénoménologique des courbes de dispersion des phonons de surface. Elle est utilisée aussi, pour la dynamique de surface, avec les méthodes théoriques quantiques ab initio pour la détermination de la structure électronique et de la réponse diélectrique, bien qu'elle soit plus exigeante en calcul.

Le principe de la méthode consiste, pour les phonons, à considérer un cristal limité par deux surfaces planes, suivant une direction bien déterminée (direction  $z$  par exemple), et contenant un nombre fini de plans cristallins parallèles s'étendant à l'infini suivant les deux autres directions cartésiennes  $x$  et  $y$  parallèles à la surface. Cette dernière condition signifie en pratique que nous appliquons des conditions aux limites périodiques dans les directions parallèles, englobant dans une période de ces conditions aux limites  $N$  cellules à unités de surface bidimensionnelles ( $2D$ ). Notons que le nombre de plans atomiques utilisés pour la modélisation doit être suffisamment grand, afin de garantir l'existence d'une région de volume au centre du système.

Les deux approches principales pour déterminer la dynamique vibrationnelle, d'un système, sont la dynamique moléculaire et la dynamique de réseau, dans un sens, ce dernier peut être considéré comme une forme linéarisée du premier. En dynamique de réseau, les états vibratoires du cristal modèle, y compris les états de surface, peuvent être déterminés par une diagonalisation directe de la matrice dynamique ( $M_d$ ) pour un ensemble représentatif de vecteurs d'onde  $2D$ .

Par ailleurs, la méthode du slab demeure un outil puissant pour l'étude des surfaces et interfaces métalliques, mais ses limitations doivent être soigneusement prises en compte. La principale contrainte de cette méthode réside dans l'épaisseur finie de l'ensemble des plans atomiques (la couche), ce qui peut compliquer la détermination précise des propriétés de surface et entraîner une mauvaise reproduction des modes de surface profondément pénétrants dans un cristal macroscopique pour des longueurs d'onde extrêmes. Cette méthode permet néanmoins une détermination simple des courbes de dispersion et des vecteurs propres des phonons de surface. Pour obtenir des résultats convergents et plus précis, il est nécessaire

d'augmenter le nombre de plans atomiques, ce qui conduit malheureusement à une augmentation considérable de la charge des calculs numériques.

Les avancées technologiques et théoriques permettent d'atténuer certains de ces problèmes, rendant possible l'étude précise et détaillée des propriétés de surface, même pour des systèmes complexes. Cependant, l'utilisation de supercalculateurs, qui permettent des calculs sur des ensembles de couches très épais et plus rapide, ainsi que la combinaison de la méthode du slab avec d'autres approches théoriques (fonctions de Green par exemple), contribue à surmonter certaines de ces limitations et à obtenir des résultats plus précis. En général, une compréhension approfondie de ces limitations et des solutions disponibles est essentielle pour tirer le meilleur parti de cette méthode.

### Méthode de raccordement

Cette méthode, sur laquelle est basé notre travail de recherche, trouve ses origines dans l'étude théorique de la dynamique vibrationnelle des surfaces ordonnées. Elle a été introduite pour la première fois par *Feuchtwang* en 1967 [30], lors d'une étude de l'équilibre de la structure statique d'un réseau cristallin semi-infini à trois dimensions. Par la suite, en 1987, la méthode a été reprise par *Szeftel* et *Khater* dans une nouvelle formulation en deux articles [31, 32] ; le premier étant un développement du formalisme mathématique utilisé et le seconde consiste en une application directe dans deux systèmes de surfaces, à savoir Ni (100) et Ni (100) + c(2x2).

Par la suite, de nombreux travaux ont été effectués par *Khater* et *al.*, en utilisant cette méthode. Les études considérées ont été liées à des systèmes solides touchant en modélisation théorique et numérique de nombreux phénomènes physiques à savoir, les phonons de surface, la diffusion et la conductivité thermique via les excitations magnétiques et vibrationnelles dans des nano-jonctions, ainsi que d'autres systèmes [33-37].

Notons que cette méthode permet de calculer les courbes des états de phonons de surface et des résonances, ainsi que les spectres des densités d'états vibrationnelles, dans un cristal semi-infini dans toute la zone de Brillouin à deux dimensions (2D). De plus, cette méthode souligne des avantages que n'offrent pas les autres techniques, citées précédemment. Contrairement aux calculs basés sur la fonction de Green ou à la méthode de Slab, elle offre deux avantages, à savoir

- les résonances de surface se distinguent facilement des singularités globales de Van Hove.

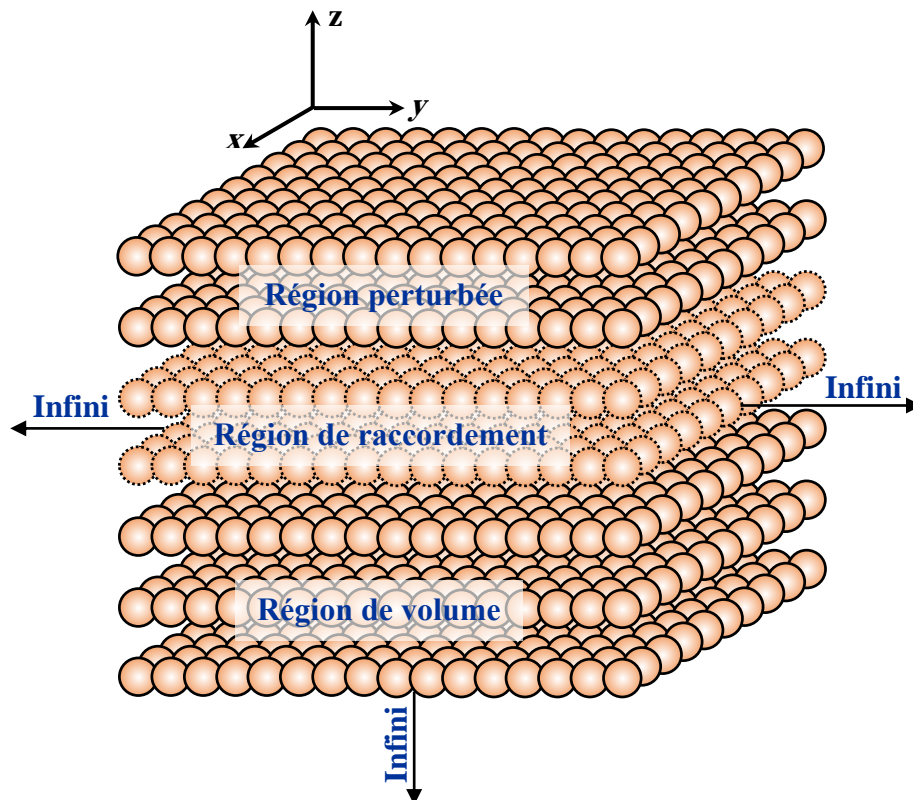
- le procédé fournit une description éclairante de la diffusion de phonons 3D en volume par la surface du cristal.

Dans ce qui suit nous allons donner en détail le formalisme général décrivant le principe fondamental de cette méthode.

## I. 4 Méthode de raccordement adaptée au calcul des états de phonons de surface

### I. 4. 1 Formalisme générale de la méthode

Afin d'étudier les propriétés vibrationnelles des surfaces alliages métallique ordonnées et déterminer les états de phonons de surface, nous avons eu recours à une approche analytique dite méthode de raccordement.



**Fig. I. 2 :** Visualisation schématique des régions, perturbée, de raccordement et de volume, selon le concept introduit par la méthode raccordement.

L'idée général de la méthode, adaptée à l'étude des états de phonons apparaissant au voisinage d'une surface limitant un solide semi-infini, repose sur le principe de décrire le mouvement de vibration des atomes du système semi-infini par un nombre fini d'équations [38, 39]. Pour ce faire l'espace du solide doit être divisé en trois régions (voir la figure I. 2)

#### ***a- Une région de volume***

Elle contient la partie du réseau d'atomes située suffisamment loin de la région de perturbée c'est-à-dire loin de la surface du solide (d'une manière qu'elle soit hors de la portée de tous les effets de celle-ci). Elle est décrite par une périodicité tridimensionnelle définie par la base  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z)$  cette région permet de tracer les courbes de dispersions de phonons en volume.

#### ***b- Une région de perturbée***

C'est la région du système contenant la surface qui limite le solide semi-infini. Elle est composée des premiers plans atomiques proche de la surface ayant une symétrie de translation planaire décrite par la base  $(\vec{a}_x, \vec{a}_y)$ , et caractérisée par une périodicité bidimensionnelle. Ses propriétés diffèrent considérablement de celles de la région précédente.

#### ***c- Une région de raccordement***

Celle-ci est constituée essentiellement des plans atomiques se trouvant entre les deux régions définies précédemment. Son épaisseur est évaluée en fonction de la portée d'interaction entre les plans atomiques. Dans la modélisation théorique cette région permet de raccorder analytiquement les modes vibrationnels induits par la surface avec les états vibrationnels évanescentissimes issus de la région de volume.

Après avoir donné une idée générale sur la méthode de raccordement, qui sera utilisée dans le calcul des propriétés vibrationnelles des systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, nous allons passer à la formulation du problème et la question importante à laquelle il faut répondre est la suivante

« Comment résoudre le problème de la brisure de symétrie au niveau de la surface via cette méthode et déterminer ainsi les états de phonons de surface ? ».

## I. 4. 2 Modélisation théorique de la méthode

### I. 4. 2.1 Modes de volume et équation séculaire

Comme nous l'avons mentionné auparavant, une surface limitant un solide semi infini engendre la brisure de la symétrie de translation, suivant la direction perpendiculaire à cette surface. Pour l'identification des différents modes de vibration dans la région de volume, on peut utiliser la symétrie de translation tridimensionnelle. Pour les atomes suivant la direction cartésienne  $\alpha$ , la relation entre les amplitudes de vibration d'une part atome  $\ell$  appartenant à un plan  $p$  et d'autre part un atome  $\ell'$  appartenant à un autre plan  $p'$ , tous deux parallèles au plan de la surface, mais situés dans la zone de volume, vérifient la relation de coordination suivante

$$u_\alpha(\ell', p', \omega) = u_\alpha(\ell, p, \omega) \cdot \zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} \quad (\text{I. 11})$$

dans laquelle  $\zeta$  désigne un facteur de phase complexe, tel que  $|\zeta| \leq 1$ , qui caractérise soit une onde évanescence si  $|\zeta| < 1$ , ou une onde itinérante si  $|\zeta| = 1$ ,  $\vec{q}$  étant un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque bidimensionnel (2D),  $\vec{r}(\ell, \ell')$  est le vecteur joignant l'atome  $\ell$  de plan  $p$  à l'atome  $\ell'$  du plan  $p'$ , et  $\alpha$  défini une des trois directions cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ .

En insérant l'équation (I.11) dans les équations de mouvement (I.4), le champ des déplacements dans la région de volume peut être réduit à  $3N$  variables, si  $N$  est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire. On obtient ainsi un système d'équations pour les vecteurs déplacements  $|U_v\rangle = |u_\alpha(\ell, \omega)\rangle$ , des sites atomiques d'une maille élémentaire dans la zone de volume, qu'on peut analytiquement écrire sous la forme

$$\omega^2 M_\ell u_\alpha(\ell, \omega) + \sum_{\ell' \neq \ell} \sum_{\beta} \left( \frac{r_\alpha \cdot r_\beta}{r^2} \right) \cdot K(\ell, \ell') \cdot u_\beta(\ell, \omega) \cdot [\zeta^{(p'-p)} \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}(\ell, \ell')} - 1] = 0 \quad (\text{I. 12})$$

Qu'on peut réécrire sous une forme matricielle simple

$$[\Omega^2 I - D(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] |U_v\rangle = |0\rangle \quad (\text{I. 13})$$

dans laquelle  $D(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)$  est la matrice dynamique ( $3N \times 3N$ ),  $|U_v\rangle$  le vecteur déplacement des  $N$  atomes de la maille élémentaire  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  sont données en fonction des quantités  $q_x$  et  $q_y$ , composantes du vecteur d'onde  $\vec{q}$  du réseau réciproque suivant les deux directions cartésiennes  $x$  et  $y$ , respectivement,  $\Omega = \omega/\omega_0$  étant une fréquence normalisée donnée en fonction de la fréquence caractéristique  $\omega_0$  du volume donnée par  $\omega_0^2 = K_1/M_\ell$  où  $K_1$  est la

constante de force entre premiers voisins en volume.  $\lambda$  étant une quantité désignant le rapport des constantes de force premiers et seconds voisins.

Pour satisfaire la condition  $|U_v\rangle \neq |0\rangle$ , le système matriciel (I, 13) doit vérifier en tous cas la condition de compatibilité

$$\det[\Omega^2 I - D(\varphi_x, \varphi_y, \zeta, \lambda)] = 0 \quad (\text{I. 14})$$

Cette condition permet de retrouver, pour chaque couple  $(\vec{q}, \Omega)$ , une équation polynomiale en  $\zeta$ , appelée équation séculaire. Elle est donnée par

$$\sum_s A_s \cdot \zeta^s = 0 \quad (\text{I. 15})$$

Les solutions physiques de cette équation caractérisent les différents modes vibrationnels en volume qui se propagent suivant la direction perpendiculaire à la surface métallique. Les modes itinérants sont déterminés par les solutions pour lesquelles  $|\zeta| = 1$ , tandis que les modes évanescents, depuis la surface vers la zone de volume, sont déterminés par les solutions qui vérifient la condition  $|\zeta| < 1$ .

Pour les racines dont le module est supérieur à l'unité elles seront écartées car elles introduisent des déplacements divergents qui ne peuvent correspondre à aucune solution physique.

#### I. 4. 2.2 Modes localisés de surface

La détermination, par la méthode de raccordement des états de phonons localisés, apparaissant au voisinage d'une surface atomique plane d'un solide semi infini, consiste tout d'abord à trouver les modes évanescents, dans tout le domaine  $(\vec{q}, \Omega)$ , issus de la région de volume, générant des déplacements atomiques non nuls dans le premier plan atomique du système.

En écrivant les équations de mouvements vibrationnels (I.4) pour les atomes des  $k$  premiers plans atomiques, appartenant aux trois régions définis auparavant sur la figure (I. 2), on obtient un système d'équations matriciel rectangulaire  $M_d$ , ayant le nombre d'équations linéaires  $3Nk$  plus petit que le nombre d'inconnues  $3N(k + t)$  représentant les composantes cartésiennes des amplitudes de vibrations dans les trois régions du réseau semi infini. Notons que  $t$  étant le nombre maximal de plans situés à une distance inférieure ou égale à la portée du potentiel d'interaction, de part et d'autre du plan  $k$ . Le système matriciel obtenu est donné par

$$[M_d(\Omega^2, \varphi_x, \varphi_y, \lambda)]|U_s\rangle = |0\rangle \quad (\text{I. 16})$$

$|U_s\rangle$  ici étant le vecteur propre à  $3N(k+t)$  composantes contenant les déplacements atomiques dans les trois régions considérées dans le système semi infini de la figure (I. 2).

La résolution d'un tel système d'équations nécessite la réduction du nombre de variables inconnues à  $3Nk$ , pour aboutir à un système d'équation homogène. Ceci peut se faire, en décrivant pour chaque mode  $(\vec{q}, \Omega)$ , les déplacements atomiques de la région de volume par des ondes évanescentes fuyant la surface et générant des vibrations dues à la superposition de tous les modes évanescents admis dans la région de volume du système étudié. Ainsi, chaque fonction  $u_\alpha(\ell, \omega)$  est exprimée comme une combinaison linéaire, analogue à un développement en série de Fourier, sur les  $n$  modes vibrationnels évanescents correspondant aux racines de l'équation (I, 15) satisfaisant la condition  $|\zeta| < 1$ . L'état d'une telle combinaison est donné par la relation suivante

$$u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{\nu=1}^n \zeta_\nu^{p-p_s} \cdot A(\alpha, \nu) \cdot R_\nu \quad (\text{I. 17})$$

Dans cette équation

- ❖  $p$  désigne la troisième coordonnée de l'atome  $\ell$  considéré tel que  $p \geq p_s$ . Le terme  $p_s$  étant la troisième coordonnée du plan de surface ;
- ❖  $\alpha$  désigne l'une des trois directions cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ ;
- ❖  $n$  représente le nombre de modes évanescents, retrouvés à partir de l'étude effectuée en volume ;
- ❖  $R_\nu$  représente, dans la base  $\{R\}$ , un vecteur unitaire qui caractérise le mode évanescent  $\nu$ ;
- ❖  $\zeta_\nu$  est un facteur de phase correspondant au mode évanescent  $\nu$  de la matrice dynamique issue de l'étude en volume ;
- ❖  $A(\alpha, \nu)$  étant le poids pondéré relatif à la contribution du  $\nu$ -ème mode évanescent le long de la direction cartésienne  $\alpha$ .

En se servant de la relation (I, 17), le vecteur des amplitudes de vibration en surface  $|U_s\rangle$  de l'équation (I. 16) peut se réécrire sous la forme

$$|U_s\rangle = [M_R] \begin{vmatrix} U \\ R \end{vmatrix} \quad (\text{I. 18})$$

Dans laquelle  $[M_R]$  représente une matrice dite de raccordement de dimension  $3N(k + t) \times 3Nk$ , et  $\left| \begin{smallmatrix} U \\ R \end{smallmatrix} \right\rangle$  un vecteur propre de rang  $3Nk$ .

En insérant l'équation (I, 18) dans l'équation (I. 16), on obtient un système homogène de  $3Nk$  variables inconnues et  $3Nk$  équations :

$$[M_d]. [M_R] \left| \begin{smallmatrix} U \\ R \end{smallmatrix} \right\rangle = |0\rangle \tag{I. 19}$$

Le produit des deux matrices rectangulaires  $[M_d]$  et  $[M_R]$  donne une matrice carrée  $[M_s]$  de dimension  $3Nk \times 3Nk$ , on aura ainsi :

$$[M_s(\Omega^2, \varphi_x, \varphi_y, \lambda)] \left| \begin{smallmatrix} U \\ R \end{smallmatrix} \right\rangle = |0\rangle \tag{I. 20}$$

Pour satisfaire la condition  $\left| \begin{smallmatrix} U \\ R \end{smallmatrix} \right\rangle \neq |0\rangle$ , le système matriciel (I. 20) doit vérifier en tous cas la condition de compatibilité

$$\det[M_s] = 0 \tag{I. 21}$$

dont chaque solution  $(\vec{q}, \Omega_s)$ , telle que  $\Omega_s > 0$ , définit un phonon de surface, constitue une équation algébrique permettant la détermination de tous les modes vibrationnels générant des vibrations atomiques non nulles au voisinage de la surface du système semi-infini étudié. Ainsi, on peut alors déterminer les courbes de dispersion et les densités d'états et les densités spectrales associées aux différents modes localisés apparaissant au voisinage de la surface considérée.

**I. 4. 2.3 Densités d'états vibrationnelles**

Il est bien établi que la plupart des propriétés physiques intéressantes, qui en découlent à partir des excitations élastiques ou magnétiques, se déterminent via la fonction des densités d'états  $D(\Omega)$  [40], définie de façon que la quantité  $D(\Omega) d\Omega$  en soit le nombre d'états d'énergies qu'on peut avoir entre  $\Omega$  et  $(\Omega + d\Omega)$ . Le meilleur moyen pratique permettant la détermination de la densité d'états est de mesurer la relation de dispersion  $\Omega$  en fonction de  $q$  dans des directions cristallines choisies par diffusion inélastique de neutrons, puis de réaliser un ajustement analytique théorique donnant la relation de dispersion dans une direction générale à partir de laquelle  $D(\Omega)$  peut être calculée.

Il y a lieu de noter que cette fonction est considérée, dans la limite thermodynamique, comme étant continue, et elle permet la détermination de toutes les quantités

thermodynamiques, en utilisant la fonction de partition dans l'approximation harmonique de la dynamique du réseau. Les quantités principales d'intérêt à cet égard sont la chaleur spécifique, l'énergie libre, l'énergie interne, et l'entropie vibrationnelle, etc. [41].

Un calcul de la fonction des densités d'états vibrationnelles au voisinage d'une surface métallique donnée pourra se faire en se basant sur un formalisme utilisant essentiellement les fonctions de Green associée à la méthode de raccordement [42, 43]. Pour ce faire, il faut tout d'abord, dans un premier lieu, déterminer la densité spectrale. Le moyen le plus direct pour avoir cette dernière est d'utiliser l'opérateur de *Green*. Ce dernier peut s'exprimer d'une manière très compacte, via la méthode de raccordement [43], de la manière suivante

$$G(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_x, \varphi_y, \lambda) = [M_s(\Omega^2 + i\varepsilon, \varphi_x, \varphi_y, \lambda)]^{-1} \quad (\text{I. 22})$$

La matrice des densités spectrales, pour un vecteur d'onde parallèle à la direction de la surface métallique est alors donnée par la relation

$$\rho_{(\alpha,\beta)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = 2\Omega \sum_m P_{\alpha m}^\ell \cdot P_{\beta m}^{\ell'*} \cdot \delta(\Omega^2 - \Omega_m^2) \quad (\text{I. 23})$$

dans laquelle  $\ell$  et  $\ell'$  désignent deux sites différents,  $\alpha$  et  $\beta$  deux différentes directions cartésiennes, et  $P_{\alpha m}^\ell$  étant la composante  $\alpha$  du vecteur déplacement de l'atome  $\ell$  pour la branche d'énergie  $\Omega_m$ .

La fonction des densités d'états  $D(\Omega)$ , qui correspond à la somme sur  $\varphi_x$  et  $\varphi_y$  de la trace des matrices de densités spectrales, peut alors s'écrire sous la forme générale suivante

$$D(\Omega) = \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \rho_{(\alpha,\alpha)}^{(\ell,\ell')}(\Omega, \varphi_x, \varphi_y) = -\frac{2\Omega}{\pi} \sum_{\varphi_x, \varphi_y} \sum_{\ell, \alpha} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} [Im G_{\alpha\alpha}^{\ell\ell}(\varphi_x, \varphi_y, \Omega^2 + i\varepsilon)] \quad (\text{I. 24})$$

Une fois déterminées, les fréquences vibrationnelles ainsi que les densités d'états correspondantes  $D(\Omega)$  seront utilisées dans la détermination des propriétés thermodynamiques du système de surface considéré. Ceci est l'objectif comme nous allons le voir dans le deuxième chapitre.

**Références**

- [1] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*. Oxford: Clarendon Press, (1960).
- [2] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid-state physic: Introduction to the theory*, Elsevier Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [3] Y.L. Chen, De-Ping Yang, *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications*, Wiley-VCH, 2007.
- [4] M. Born and T. Von Karman, *Z. Physik*. 13, 297 (1912).
- [5] M. Ali Omar, *Elementary Solid State Physics*, Pearson Education, (2005).
- [6] A. Maradudin, R. F. Wallis and L. Dobrzynski, *Handbook of Surfaces and Interfaces, Vol. 3* Garland, New York (1980).
- [7] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2009).
- [8] L. M. Lifshitzet L. N. Rosenzweig, *Zh. Ekperim. iTeor. Fiz.* 18, 1012 (1948) L. M. Lifshitz, *NuovoCimento Suppl.* 3, 732 (1956).
- [9] G. I. Stegemann and F.Nizolli, *Surface Excitation*, ed. V. M. Agronovich and R. Loudon, Amsterdam: North Holland, (1984).
- [10] QH. Qin, *Green's Function and Boundary Elements of Multifield Materials* (Elsevier, Oxford, UK,( 2007)).
- [11] I. M. Lifshitz, and L. N. Rosenzweig, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R. Série Fiz.*12, 667 (1948).
- [12] L. N. Rosenzweig, *Uchenye Zapiski Hark. Gosudarst. Univ. Trudy Fiz. Mat. Otdel.* 2,19 (1950).
- [13] L. Dobrzynski, G. Leman, *J. Physique*. 30,116 (1969).
- [14] B. S. De Witt, *Phys. Rev.* 103, 1565 (1956).
- [15] G. Toulouse, *Solid State Comm.* 4, 593 (1966).
- [16] P. Masri and L. Dobrzynski, *J. Physique*. 32, 295 (1971).
- [17] H. Bilz, D. Strauch, R.K. Wehner: In *Encyclopedia of Physics*, Vol. XXV/2d (Light and Matter Id) (Springer, Berlin, Heidelberg 1984)
- [18] N. Chen and M. G. Cottam, *Phy. Rev. B.* 44, 14 (1991).
- [19] Benedek, G.; Toennies, J. P. *Atomic-scale dynamics at surfaces*; Springer Berlin, 2018; Vol. 63.
- [20] H. Böttger, *Principle of the Theory of Lattice Dynamics* (Akademie-Verlag, Berlin, (1983) )
- [21] L. Van Hove, *Phys. Rev.* 95, 249 (1954)

- [22] G. Benedek, Surf. Sci. 61, 603 (1976)
- [23] F.W. de Wette, W. Kress (eds.), Surface Phonons, Springer Ser. Surf. Sci., vol. 21, 67 (1991).
- [24] B.C. Clark, R. Herman, R.F. Wallis: Phys. Rev. 139, A 860 (1965).
- [25] R. E. Allen, G. P. Alldredgeet F. W. deWette. Phys. Rev. B. Vol4, 1648 (1971).
- [26] R.E. Allen, F.W. de Wette, Phys. Rev. 179, 873 (1969).
- [27] R.E. Allen, F.W. de Wette, A. Rahman, Phys. Rev. 179, 887 (1969).
- [28] S.Y. Tong, A.A. Maradudin, Phys. Rev. 181, 1318 (1969).
- [29] R.E. Allen, G.P. Alldredge, F.W. de Wette, Phys. Rev. B 4, 1648 (1971).
- [30] T. E. Feuchtwang, Phys. Rev. 53, 3 (1967).
- [31] J. Szeftel and A. Khater, J. Phys. C :Solide. state. Phys. 20, 4725 (1987).
- [32] J. Szeftel, A. Khater ,F, Mila ,S.d'Addato and N. Auby, J. Phys.C : Solide. state. Phys. 21, 2113 (1988).
- [33] M. Belhadi, A. Khater, O. Rafil, and J. Hardy, Phys. Stat. Sol. (b). 228, 685 (2001).
- [34] A. Khater, M. Abou Ghantous, Surf. Sci. 498, 97 (2002).
- [35] A. Khater, R. Tigrine, and B. Bourahla, Phys. Stat. Sol. (b). 246, 1614 (2009).
- [36] R. Chadli, R. Tigrine, A, Khater, Surf. Rev. Lett. 20, 2, 1350019 (2013).
- [37] L. Saim, E. A. Moujaesb, A. Khaterc,d, R. Tigrine, J. Mag. Mag. Mate. 511, 166958 (2020).
- [38] J. Szeftel and A. Khater, J. Phys. C :Solide state Phys. 21, 2113 (1988).
- [39] A. Khater. N. Auby, R. F. Wallis, Physica. B. 168, 273 (1991).
- [40] E. J. Garboczi and M. F. Thorpe, Phy. Rev. B. 32, 4513 (1985).
- [41] H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu and T. S. Rahman, Surf. Sci. 600, 484 (2006).
- [42] N-N. Chen and M. G. Cottam, Phy. Rev. B. 44, 14 (1991).
- [43] A. Virlovvet, H. Grimech, A. Khater, Y. Pennec, and K. Maschke, J. Phys.: Condens. Mat. 8, 7589 (1996).

## Chapitre II

# Propriétés thermodynamiques des solides : concepts de base, définitions, et modèles théoriques

### II. 1 Introduction

Dans le précédent chapitre, nous nous sommes focalisés essentiellement et particulièrement sur les propriétés physiques en lien avec la dynamique vibrationnelle dans les surfaces solides ordonnées ainsi que sur les méthodes de bases utilisées dans la littérature scientifiques pour les déterminées. Au cours de ce chapitre, nous allons nous pencher sur la contribution des phonons, qui sont une empreinte de la dynamique vibrationnelle, au calcul d'un certain nombre de propriétés thermodynamiques dans ces systèmes de surfaces, à savoir la chaleur spécifique, l'énergie libre, l'énergie interne, ainsi que l'entropie vibrationnelle.

La première approche d'étude d'un matériau, tant du point de vue historique que pratique, est une approche thermodynamique. Les premiers développements de cette science sont datés des travaux de Carnot (1824) sur les machines thermiques, qui ont conduit par la suite aux énoncés des deux principes fondamentaux. Cette branche de la science est dès le début l'expression de la jonction entre deux disciplines jusque à là disjointes, à savoir la thermique et la mécanique. Depuis, les applications de la thermodynamique se sont multipliées, de la mécanique à la chimie et à la biologie, en passant par l'électromagnétisme, etc. Il ne s'agit pas donc à proprement parler d'une nouvelle science, mais bien plus d'un formalisme unificateur qui traite des transformations de l'énergie, sous toutes ses formes.

La thermodynamique est la science du transfert d'énergie et de ses effets sur les propriétés physiques des substances [1]. Elle est basée sur des observations d'expériences communes qui ont été transformées en lois thermodynamiques. Ces lois régissent les

principes de la conversion d'énergie qui s'appliquent dans tous les domaines de la technologie énergétique. On peut ainsi dire que la science de la thermodynamique, au sens le plus large du terme, a pour objet de comprendre et d'interpréter les propriétés de la matière dans la mesure où elles sont affectées par les changements de température [2]. En ce sens, on peut dire que c'est l'une des divisions majeures de la science physique, et diverses techniques mathématiques et expérimentales peuvent être invoquées pour contribuer à son progrès, dans le but ultime de fournir une explication des propriétés observées de la matière à toutes les températures en termes de constitution atomique et les forces exercées par les atomes les uns sur les autres [2]. Cette science donc n'intervient strictement que lorsque nous essayons de prendre en compte les propriétés dépendantes de la température.

L'étude des propriétés thermodynamiques dans les solides, nous amène à penser à une grande variété de propriétés et de phénomènes. Les plus notables à citer sont la chaleur spécifique, l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie, les transitions de phase, la dilatation thermique, la conductivité thermique, la fusion, etc. [3-7]. L'un des principaux avantages du calcul des propriétés d'un cristal, en fonction de la température, est la facilité avec laquelle des conditions extrêmes, inaccessibles par des moyens expérimentaux, peuvent être modélisées. L'inclusion des effets de la température, principalement liés à des degrés de liberté vibrationnels à l'intérieur du cristal, est plus délicate.

## **II. 2 Transfert d'énergie dans les solides**

D'une façon générale, un solide se forme par condensation d'objets élémentaires, typiquement des atomes ou des petites molécules, initialement en phase vapeur. Lors de la formation du solide, ces entités peuvent perdre une partie de leur intégrité, ce qui donne lieu précisément aux différents types de solides (moléculaires, ioniques, métalliques, etc.). Dans un solide cristallin, le transfert d'énergie ne peut se faire que de deux manières différentes : soit de manière électronique, ou par voie de vibrations atomiques. Dans un isolant ou dans un semi-conducteur, les électrons sont fortement liés au noyau. L'énergie ne peut alors se transmettre que par vibration du réseau cristallin.

À l'échelle macroscopique, le transfert de chaleur peut être vu comme un problème classique de diffusion. Par ailleurs, à l'échelle atomique, on peut décrire le transfert de chaleur comme un phénomène acoustique : une vibration des atomes du réseau cristallin. En fait, au zéro absolu, les atomes constitutifs d'un réseau cristallin sont figés, à leur position d'équilibre. Plus on s'éloignera de  $0\text{ K}$ , plus les atomes vibreront autour de leur position

d'équilibre. En raison des forces qui lient les atomes entre eux, leurs vibrations sont couplées et transmises à celles de leurs voisins. Cette énergie de vibration est quantifiée car seuls certains modes de vibration sont autorisés et le quantum d'énergie est appelé phonon (terme introduit pour la première fois par Frenkel en 1932) [8] ; au même titre que le quantum d'énergie rayonnante est appelé photon. Notons bien que même à  $T = 0$  K à cause du principe d'incertitude de Heisenberg, on ne peut pas considérer que les atomes soient localisés aux positions fixes, il reste toujours des fluctuations d'origine quantique (appelées "zero point motion" en anglais).

### II. 3 Quantification de l'énergie

Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'énergie vibrationnelle transportée d'un atome à son voisin est quantifiée, et la quasi particule responsable de ce transfert est appelée phonon. Le traitement quantique du réseau d'oscillateurs harmoniques couplés que constitue le réseau cristallin permet de calculer l'énergie associée aux modes de vibration [9]. Le coût énergétique de chaque phonon supplémentaire est

$$\varepsilon_s = \hbar \omega_s \quad (\text{II, 1})$$

où  $\hbar = h/2\pi$  avec  $h$  qui désigne la constante de Planck, et  $\omega_s$  étant la fréquence angulaire d'un oscillateur.

Cette énergie reste inchangée même si davantage de phonons sont ajoutés à chaque mode normal. Les modes de phonons peuvent être donc considérés comme des oscillateurs harmoniques indépendants. Puisque l'énergie dans un mode de vibration peut être traitée comme un oscillateur harmonique quantique de la même fréquence, nous pouvons développer notre traitement en fonction des propriétés des oscillateurs de la mécanique quantique. L'indépendance des phonons est une caractéristique importante du « modèle harmonique » pour lequel il existe de nombreux résultats mathématiques utiles et puissants. Le modèle harmonique explique de nombreux phénomènes physiques, en particulier à basse température lorsque les phonons sont à peu près indépendants les uns des autres et indépendants d'autres sources d'entropie dynamique.

En revenant à la définition d'un oscillateur harmonique quantique, l'énergie d'un mode de vibration élastique occupé par  $n_s$  phonons (où  $s$  caractérise la polarisation et la branche, acoustique ou optique, du mode normal considéré) est donnée alors par [10-12]

$$E_{n_s} = \left( n_s + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s \quad (\text{II, 2})$$

où le terme  $\frac{1}{2} \hbar \omega_s$  constitue l'énergie du point zéro du mode, et  $n_s$  étant un nombre entier positif.

Considérons maintenant un système constitué de  $N$  oscillateurs harmoniques, tous de même fréquence. Nous voulons trouver le nombre de façons dont une énergie d'excitation totale est donnée. Pour les systèmes simples et idéalisés, où les niveaux d'énergie sont connus, on peut raisonnablement supposer que l'énergie du système est simplement la somme des énergies des particules individuelles. On peut avoir ainsi, en sommant la contribution de chaque mode individuel, l'énergie de vibration totale d'un système qui peut s'interpréter par la relation suivante [10-12]

$$E_{(\vec{q},s)} = \sum_{\vec{q},s} \left( n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (\text{II, 3})$$

$n_s(\vec{q})$  désigne le nombre d'occupation des phonons ( $n_s(\vec{q}) = 0, 1, 2, \dots$ ) voire (II.17)

nous pouvons aussi récrire l'énergie de vibration totale sous une autre forme plus générale

$$E_{(\vec{q},s)} = E_0 + \sum_{\vec{q},s} n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (\text{II, 4})$$

dans laquelle le terme

$$E_0 = \sum_{\vec{q},s} \left( \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \quad (\text{II, 5})$$

désigne l'énergie de l'état fondamental qui signifie que les particules ne peuvent être au repos, appelé souvent « énergie du point zéro ».

## II. 4 Fonctions thermodynamiques en relation avec les phonons

Un réseau cristallin au zéro absolu est dans son état de base, et aucun mode de phonons n'est excité. Par ailleurs, lorsqu'un réseau cristallin est à une température supérieure au zéro absolu, son énergie n'est pas constante mais elle fluctue autour d'une valeur moyenne. Ces fluctuations d'énergie sont dues à des vibrations du réseau qui peuvent être vues comme un gaz de phonons (le mouvement des atomes du réseau correspond à la chaleur). Comme ces phonons sont liés à la température du réseau, ils sont parfois nommés «phonons thermiques».

Si l'étude des phonons prend une part importante dans la physique de la matière condensée, c'est qu'ils jouent un rôle important dans un grand nombre de propriétés physiques des solides. Les études sur les phonons sont appropriées lorsqu'il s'agit de décrire

un transfert d'énergie. Dans un échange d'énergie, il se produit des processus de création et d'annihilation des phonons. Ainsi la théorie de vibration du réseau cristallin trouve son application dans le calcul des fonctions thermodynamiques. Il est possible de déterminer n'importe quelle fonction thermodynamique par l'intermédiaire de la fonction de partition  $Z$ . En effet, cette dernière condense ainsi toutes les informations requises pour décrire l'état thermodynamique d'un système physico-chimique quelconque.

## II. 4.1 La fonction de partition

La distribution de particules qui en résulte à l'équilibre constitue le fondement statistique pour la définition de la fonction de partition moléculaire et, par conséquent, pour le développement des expressions thermodynamiques [13]. La connaissance de la fonction de partition est extrêmement utile dans les calculs thermodynamiques statistiques. En effet, la fonction de partition contient toutes les informations sur les états d'équilibre ; ainsi si nous connaissons cette fonction et sa dépendance en température, nous pourrions alors calculer toutes les fonctions thermodynamiques caractérisant l'état du système considéré. Bien que les systèmes réels s'écartent dans une certaine mesure du comportement idéal, on peut souvent en déduire des formules pour les fonctions de partition qui constituent de très bonnes approximations de la réalité, même lorsque nous utilisons un modèle idéalisé.

Par ailleurs, quelle que soit la nature du solide, il existe toujours des espèces (atomes, ions et molécules) placées aux nœuds du réseau et qui sont animées d'un mouvement vibrationnel qui s'effectue autour de leurs positions d'équilibre. Ainsi, la fonction de partitionnement comportera une contribution due à ces vibrations [14]. Cette fonction indique comment les particules d'un assemblage sont réparties entre les différents niveaux d'énergie d'un atome ou d'une molécule.

Tout en restant dans la considération d'un oscillateur harmonique, l'énergie permise étant quantifiée et donnée par la relation (II. 3). La fonction de partition  $Z$ , représentant le nombre moyen d'états thermiquement accessibles au solide à la température  $T$ , est définie alors afin de découpler ces oscillateurs harmoniques, pourra être calculée en faisant la somme des états d'énergie plutôt que des niveaux d'énergie, soit [13, 15, 16]

$$Z = \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-E(\vec{q},s)/k_B T} \quad (\text{II, 6})$$

$k_B$  étant la constante de Boltzmann, elle vaut valeur  $1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

En insérant la formule de l'énergie totale, donnée par l'expression (II.2) dans l'équation (II.6), il viendra

$$Z = \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \sum_{n_s(\vec{q})}^{\infty} \frac{1}{k_B T} \left( n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (\text{II, 7})$$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \sum_{n_s(\vec{q})} \exp \left\{ - \frac{1}{k_B T} \left( n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \quad (\text{II, 8})$$

soit, en introduisant la température inverse  $\beta = 1/kT$

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-\beta n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q})} \quad (\text{II, 9})$$

En mettant

$$z_{n_s(\vec{q})} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \sum_{n_s(\vec{q})} e^{-\beta n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q})} \quad (\text{II, 10})$$

Il viendra par la suite

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} z_{n_s(\vec{q})} \quad (\text{II, 11})$$

En exploitant les propriétés des séries géométriques, soit

$$\sum X^n = \frac{1}{1-X}$$

on peut simplifier la sommation dans la relation (II. 9), il suffit de remplacer  $\beta \hbar \omega$  par  $x$ , on obtient

$$z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^x} \quad (\text{II, 12})$$

$$z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^x} \cdot e^x \quad (\text{II, 13})$$

$$z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{\frac{x}{2}}}{e^x - 1} \quad (\text{II, 14})$$

Donc la forme de  $z_{n_s(\vec{q})}$  devient

$$z_{n_s(\vec{q})} = \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \quad (\text{II, 15})$$

Ceci nous permet alors de réécrire la fonction de partition  $Z$ , désignée par l'expression (II.11), sous la forme suivante

$$Z = \prod_{n_s(\vec{q})} \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \left( e^{\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{2}} \right) \quad (\text{II, 16})$$

Le premier terme de cette équation constitue le nombre de phonons présents à l'équilibre thermique à la température  $T$ .

Etant donné que les phonons sont décrits comme des bosons, ils obéissent donc à la statistique de Bose- Einstein, soit [17]

$$n_s(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \quad (\text{II, 17})$$

En particulier, la fonction de partition  $Z$  donnée par l'expression (II, 16), est une grandeur fondamentale qui englobe les propriétés statistiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. C'est une fonction de la température et d'autres paramètres. La plupart des fonctions thermodynamiques d'un système, telles que l'énergie totale, l'entropie, l'énergie libre, etc. peuvent être exprimées avec cette fonction, comme nous allons le voir dans ce qui suit.

## II. 4. 2 Energie libre vibrationnelle

La fonction de partition  $Z$ , déterminée précédemment, permet en principe de déterminer la plupart des grandeurs physiques caractérisant un système en équilibre thermodynamique. La grandeur qui joue un rôle primordial en est l'énergie libre vibrationnelle, appelée aussi l'énergie de Helmholtz noté souvent par  $F$ . Pour un solide, il y a équivalence entre la thermodynamique classique et la thermodynamique statistique à l'échelle macroscopique : l'énergie libre  $F$  est reliée à la fonction de partition  $Z$  par la relation [14]

$$F = -k_B T \ln Z \quad (\text{II, 18})$$

En insérant l'équation (II.16) dans (II.18), il en découle :

$$F = -k_B T \ln \left( \prod_{n_s(\vec{q})} \frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II, 19})$$

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \ln \left( \frac{e^{\frac{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta\hbar\omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II, 20})$$

Sachant que le terme intégré dans l'expression du  $Ln$  est donné mathématiquement, d'une manière générale, sous la forme suivante

$$\frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} = \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right)} \quad (\text{II, 21})$$

L'équation (II, 20) devient alors

$$F = -k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} Ln \left( \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right)} \right) \quad (\text{II, 22})$$

Soit encore

$$F = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} Ln \left( 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right) \right) \quad (\text{II, 23})$$

Il arrive souvent que les états soient relativement proches les uns des autres, de sorte qu'il est souhaitable de passer du discret au continu, comme cela est nécessaire dans le cas de la mécanique statistique classique. Ainsi lorsque la taille du système étudié est grande (limite thermodynamique), on peut souvent considérer l'énergie comme une variable continue. On peut alors dans ce cas remplacer la somme sur les états microscopiques  $q$  par une intégrale sur l'énergie à condition de tenir compte des « états dégénérés », c'est-à-dire de la densité d'états [18, 19]. Particulièrement, nous pouvons alors mettre l'expression de l'énergie libre, donnée en (II, 23), sous forme d'intégrale

$$F = k_B T \int_0^{\infty} Ln \left( 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II, 24})$$

où le terme  $\mathcal{N}(\omega)$  constitue la densité d'états vibrationnelles du système.

### II. 4. 3 Energie interne vibrationnelle

Une autre grandeur importante d'un système thermodynamique, est son énergie interne, notée souvent par  $U$ . Pour déterminer la contribution des vibrations du réseau à l'énergie totale du système, appelée aussi l'énergie interne, on doit considérer un volume ayant un nombre de particules constant, pour les niveaux d'énergie restant inchangées. De la même manière que pour le cas de l'énergie libre, l'énergie interne peut être calculée via la fonction de partition  $Z$ . En effet, ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante [20]

$$U = -\frac{1}{Z} \cdot \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln}(Z) \quad (\text{II, 25})$$

En insérant la fonction de partition Z, donnée en (II, 16), dans cette équation, il en découle

$$\begin{aligned}
U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \left( \prod_{n_s(\vec{q})} \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \quad (\text{II, 26}) \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \text{Ln} \frac{e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1} \right) \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \text{Ln} \left( e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \right) - \text{Ln} \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \left( e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( -\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} + \frac{\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{\left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{-\hbar \omega_s(\vec{q}) \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right) + 2 \hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{2 \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{-\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + \hbar \omega_s(\vec{q}) + 2 \hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{2 \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q}) e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + \hbar \omega_s(\vec{q})}{2 \left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \left( \frac{\left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} + 1 \right)}{\left( e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1 \right)} \right) \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \left( \frac{\left( e^{\frac{2\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} + 1 \right)}{\left( e^{\frac{2\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} - 1 \right)} \right) \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \\
&= \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \cdot \text{coth} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right)
\end{aligned}$$

Au final, on obtient l'expression de l'énergie interne U [21]

$$U = k_B T \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \quad (\text{II, 27})$$

La somme est sur tous les modes normaux du cristal. Nous pouvons, lorsque le nombre de particules est grand, approximer la somme par une intégrale. Ainsi en faisant intervenir la densité d'états vibration  $\mathcal{N}(\omega)$  on obtient l'expression

$$U = k_B T \int_0^{\infty} \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II, 28})$$

Dans un système non simple (ou pour des états hors équilibre), l'énergie interne peut toujours avoir un sens ; cependant, il peut ne pas être nécessairement égal à l'énergie du système.

### II. 4. 3 Entropie vibrationnelle

La seconde loi de la thermodynamique conduit à la définition d'une nouvelle propriété, appelée entropie. Si la première loi est dite loi de l'énergie interne, la seconde loi peut être dite loi de l'entropie. Cette dernière pourra être définie comme étant une propriété physique qui caractérise l'état d'un système, c'est une quantité d'état qui caractérise de manière unique cette tendance. Elle mesure le désordre d'un système, plus le désordre est grand, plus l'entropie est élevée. Les processus qui se produisent spontanément et mènent à l'équilibre sont liés à une augmentation de l'entropie. A l'équilibre, l'entropie assume ainsi sa valeur maximale et ne change plus. Ludwig Boltzmann a été le premier à montrer, dans son célèbre théorème en 1872, que cette tendance peut également être fondée sur une description statistique et la mécanique classique [22].

Il est bien établi que tous les systèmes vont dans le sens d'une entropie croissante. C'est ainsi que Clausius a introduit le concept d'entropie au milieu du XIXe siècle [23]. Dans cette deuxième loi de la thermodynamique, l'utilité générale et la portée de l'entropie sont évidentes, ce qui implique que la maximisation de l'entropie est le but ultime de l'univers physique [24]. La thermodynamique est basée sur l'entropie et sa maximisation. Le fait que la direction du mouvement des systèmes thermiques soit déterminée par l'augmentation de l'entropie différencie la thermodynamique de la mécanique classique, où, comme l'a montré Newton au 17ème siècle, c'est l'énergie et sa minimisation qui jouent un rôle primordial.

Dans le cas des atomes localisés (solide), les vibrations ne sont pas importantes, l'énergie interne a alors une influence majeure sur l'énergie libre du système. La formule qui

relié l'énergie interne à l'énergie libre, permettant de retrouver l'expression de l'entropie vibrationnelle, est donnée tout simplement par

$$F = U - TS \quad (\text{II, 29})$$

D'après cette équation, l'entropie vibrationnelle peut s'écrire sous la forme

$$S = \frac{U}{T} - \frac{F}{T} \quad (\text{II, 30})$$

La substitution des équations (II.23) et (II.28) dans (II.30), donne

$$S = k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) - k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \text{Ln} \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right)$$

Soit encore en simplifiant plus cette équation

$$S = k_B \sum_{n_s(\vec{q})} \left\{ \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right) - \text{Ln} \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2} \right) \right) \right\} \quad (\text{II, 31})$$

En thermodynamique statistique, cette entropie appelée entropie statistique. Selon Boltzmann la signification statistique de l'entropie est la mesure du désordre présent dans le système par une loi statistique qui coïncide avec l'entropie thermodynamique classique. L'existence de l'entropie est un axiome, nous la considérons comme continue à cause du grand nombre de particules. Ainsi en introduisant la densité d'états vibrationnelle  $\mathcal{N}(\omega)$ , et à la limite thermodynamique, on retrouve la forme intégrale de l'entropie vibrationnelle, donnée par [25, 26]

$$S = k_B \int_0^{\infty} \left\{ \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \cdot \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \text{Ln} \left( 2 \sinh \left( \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II, 32})$$

Cette équation s'applique aux particules localisées, telles que les solides cristallins. Une modification doit être apportée pour des cas tels que les gaz où les particules sont libres de se déplacer.

### II. 4. 3 Chaleur spécifique vibrationnelle

Une autre propriété importante d'un matériau est sa chaleur spécifique, définie comme étant la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'une unité de masse de la substance d'un degré de température unitaire [27]. Dans une certaine mesure, la chaleur spécifique dépend de la température à laquelle elle est mesurée et des changements qui

peuvent se produire pendant la montée en température. En général la chaleur spécifique est une quantité positive.

La théorie générale des chaleurs spécifiques des solides cristallins, développée par Born [28], indique que les "premières fréquences sont caractéristiques du cristal et que leur contribution à la chaleur spécifique est exprimée par les fonctions de Debye et que les fréquences restantes sont caractéristiques des cristaux". Les vibrations atomiques (nucléaires) et leur contribution à la chaleur spécifique sont exprimées par les fonctions d'Einstein.

La connaissance de chaleurs spécifiques constitue un outil puissant dans de nombreux autres domaines, tels que les vibrations de réseau, les distributions électroniques, les niveaux d'énergie dans les matériaux magnétiques et les phénomènes de désordre dans les molécules. Historiquement, la nécessité de mesurer des chaleurs spécifiques à basses températures est apparue conjointement avec la formulation de la troisième loi de la thermodynamique. Nernst s'est rendu compte que la chaleur spécifique de toutes les substances devrait disparaître à l'approche du zéro absolu. Einstein a démontré les effets quantiques qui interviennent dans des chaleurs spécifiques à basses températures. Cela a ouvert la perspective de vérifier les états énergétiques de toutes les substances à l'aide de mesures calorimétriques.

En particulier, le transfert de chaleur par le réseau (phonons) est sensible à la capacité de stockage de la chaleur par les phonons du réseau. Cette dernière est couramment associée à la chaleur spécifique retrouvée à volume constant, notée  $C_V$ . D'une manière intuitive, on peut dire que la chaleur spécifique rend compte de la capacité d'un matériau à stocker la chaleur par rapport à sa masse. A savoir que d'un point de vue expérimental, il s'agit de la chaleur spécifique à pression constante, qui est déterminée dans les solides. Seulement elle diffère peu de la chaleur spécifique à volume constant dans une approche harmonique.

La quantité de chaleur absorbée pour produire une élévation de température donnée, d'un système à volume constant, égale à l'augmentation de l'énergie interne. En effet, lorsqu'un système est chauffé à volume constant, aucun travail n'est effectué. La capacité calorifique est définie ainsi par [29]

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{II, 33})$$

Une telle équation est générale et s'applique à n'importe quel système, homogène ou hétérogène. En effet, si nous devons déterminer expérimentalement la chaleur spécifique d'un système, il n'est pas nécessaire de savoir ce qu'il contient.

Le développement de l'équation (II, 33) peut se faire, en se servant de l'expression de l'énergie vibrationnelle donnée dans l'équation (II, 3), comme suit

$$\begin{aligned}
C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \sum_{\vec{q},s} \left( n_s(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_s(\vec{q}) \right\} \\
&= \frac{\partial}{\partial T} \sum_{\vec{q},s} n_s(\vec{q}) \hbar \omega_s(\vec{q}) \\
&= \sum_{\vec{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left( \frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) (e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1)} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left( \frac{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}}{(e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} \cdot (e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})} - 1) \cdot e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left( \frac{1}{(e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}}) (e^{\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}})} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left( \frac{1}{2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right) \cdot 2 \sinh\left(\frac{\beta \hbar \omega_s(\vec{q})}{2}\right)} \right) \\
&= \hbar \omega_s(\vec{q}) \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{k_B T^2} \left( \frac{1}{4 \sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right) \\
&= \sum_{\vec{q},s} \frac{\hbar^2 \omega_s(\vec{q})^2 k_B}{4 k_B^2 T^2} \left( \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right)
\end{aligned}$$

Soit au final,

$$C_V = k_B \sum_{\vec{q},s} \left( \frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T} \right)^2 \left( \frac{1}{\sinh^2\left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{q})}{2k_B T}\right)} \right) \quad (\text{II, 34})$$

Cette équation de la chaleur spécifique contient, implicitement, la relation de dispersion des phonons. Faisant appel à la densité des états vibrationnelles  $\mathcal{N}(\omega)$ , on peut réaliser un

passage du discret au continu en remplaçant la sommation dans l'équation de la chaleur spécifique (II, 33) par une intégrale, on aboutit à l'expression suivante [30, 31]

$$C_V = k_B \int_0^\infty \left\{ \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \left( \frac{1}{\sinh^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} \right) \right\} \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II, 35})$$

Cette équation de la chaleur spécifique indique sa dépendance de manière explicite du spectre de fréquences des modes de vibration et de la température  $T$ . Quelques caractéristiques générales de cette grandeur physique résultent des cas limites de l'évolution de la température  $T$ . Afin de comprendre le comportement de la chaleur spécifique à basse et à haute températures, plusieurs modèles théoriques ont été proposés. Nous allons dans ce qui suit présenter ces modèles et exposer leurs limites.

## II. 5 Modèles théoriques de la chaleur spécifique du réseau

La chaleur spécifique d'un solide est due, a priori, aux vibrations du réseau cristallin. On ne peut pas bien sûr oublier la contribution venant du mouvement des électrons dans le cas des conducteurs. Nous allons nous concentrer dans cette partie sur les vibrations du réseau cristallin et négliger les électrons de conduction ; nos résultats finaux s'appliqueront donc aux isolants. Pour un solide conducteur, il faudra ajouter la contribution des électrons de conduction ; pour un solide magnétique, il faudra ajouter la contribution des spins.

Les capacités calorifiques des solides se mesurent facilement. Si on calcule la capacité calorifique par mole, on trouve en gros la même valeur de  $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , c'est-à-dire  $3R$ . C'est à dire que par particule, la chaleur spécifique est de  $3k_B$ . Ce qui signifie qu'à haute température la chaleur spécifique d'un solide est indépendante du matériau et de la température, et la théorie classique donne la valeur de cette constante :  $C_v = 3k_B$ . Cependant, si on baisse la température, la chaleur spécifique commence à décroître autour d'une température caractéristique puis se met à tendre vers zéro proportionnellement en terme  $T^3$ . Pour expliquer ce comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température plusieurs modèles ont été adaptés.

### II. 5. 1 Le modèle classique (loi de Dulong et Petit)

En 1819, Pierre-Louis Dulong et Alexis-Thérèse Petit [32] découvrit une régularité empirique encore connue sous leur nom qui consiste à concéder que tous les solides élémentaires simples avaient la même chaleur spécifique atomique définie comme le produit

de la chaleur spécifique massique et du poids atomique de l'élément. La nouvelle constante universelle impliquée ici est d'environ  $6.4 \text{ cal}/^\circ\text{C}/\text{g}$ . Cette loi empirique s'énonce par la suite par la chaleur spécifique molaire des éléments solides est voisine de  $25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . A cette date, ni les chaleurs spécifiques ni les poids atomiques ne furent connus avec précision. Les chaleurs spécifiques ont été mesurées à la température ambiante.

L'extension de la règle de *Dulong et Petit* aux substances composites est imputable à *F. E. Neumann* [33]. Il a montré que pour les substances chimiquement similaires, le produit de la chaleur spécifique et du poids moléculaire est constant [34]. Par la suite, Joule a montré que la chaleur spécifique de nombreux composés pouvait être représentée de manière additive sous la forme de contributions de chacun des atomes constitutifs, comme si chaque atome avait toujours la même chaleur spécifique. Cette règle, soumise à des tests critiques minutieux menés par Kopp [35] a conduit à l'idée d'attribuer une chaleur spécifique atomique à chaque atome constituant d'un composé. Il s'est avérée, par la suite, pratiquement applicable même au verre [36].

L'interprétation de la loi de *Dulong et Petit* a été faite par Ludwig Boltzmann [37], en termes de principe d'équipartition d'énergie. Son idée était que les atomes sont liés aux nœuds d'un réseau et soumis à des forces de rappel dérivant d'une énergie potentielle, dont le minimum définit la position d'équilibre. Comme énoncé par le principe d'équipartition de l'énergie, chaque degré de liberté quadratique indépendant donne une contribution  $\left(\frac{1}{2}k_B T\right)$  à l'énergie interne (en physique classique). Dans un solide, ayant  $N$  atomes et 6 degrés de libertés quadratiques (3 positions, 3 impulsions), l'énergie moyenne peut s'écrire sous la forme

$$U = 6 N \times \left(\frac{1}{2}k_B T\right) = 3Nk_B T \quad (\text{II, 36})$$

Par conséquent, pour une mole d'atomes on retrouve une énergie thermique moyenne

$$U = 3N_A k_B T \quad (\text{II, 37})$$

$N_A$  étant le nombre d'Avogadro qui vaut

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$$

En utilisant l'équation (II. 33) on retrouve

$$C_v = 3N_A k_B = 3R \quad (\text{II, 38})$$

où  $R = N_A k_B$  constitue, dans la thermodynamique, la constante des gaz parfaits donnée par

$$R = 8.314 \text{ (J. K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}\text{)}$$

Ainsi, le taux d'augmentation de l'énergie moyenne avec la température a la valeur constante  $3R$ , d'après l'équation d'état des gaz et l'équivalent mécanique de la chaleur, il est connu que  $R = 1,98 \text{ cal / } ^\circ \text{C mole}$ . La vision de Boltzmann donna à la fois une image de la nature des mouvements de chaleur dans les solides et une interprétation quantitative de la constante de Dulong et de Petit.

Ce résultat important indique la chaleur spécifique est entièrement indépendante de la masse atomique et de la constante de rappel. Partons plus loin elle est même indépendante de la température  $T$ . Cependant, des mesures ultérieures, réalisées par H.F. Weber [38], a constaté que la chaleur spécifique atomique des éléments carbone (diamant et graphite, bore et silicium) est considérablement inférieure à la valeur de Dulong-Petit à température ambiante. Par exemple, la chaleur spécifique atomique du silicium, du bore et du diamant a été trouvée être respectivement de 4,8, 2,7 et 1,8  $\text{cal / } ^\circ \text{C mole}$  à température ambiante, ces valeurs sont bien inférieures à 6  $\text{cal / } ^\circ \text{C mole}$ . Par la suite, Lothar Meyer [39] a énoncé la règle selon laquelle les éléments de faible poids atomique et de petit volume atomique s'écartent de plus en plus de la loi de Dulong-Petit. En fin des travaux dans ce sens ont montré que pour la plupart des éléments, la chaleur spécifique atomique, à température ambiante, était proche de la valeur de Dulong et Petit. Cependant, il fallait sûrement attribuer des valeurs plus petites à certains éléments.

De plus, en étendant le domaine des mesures aux basses températures, il a été conclu que les chaleurs spécifiques mesurées de l'Argon solide, du Krypton et du Xénon décroissent en dessous de la valeur de Dulong et Petit, tendant vers zéro à température nulle [40] ; donc  $C_v$  évoluait significativement en fonction de la température  $T$ .

Par ailleurs, à haute température, la chaleur spécifique par mole est bien proche de la valeur constante  $3R$  de Dulong et Petit. À basse température, néanmoins, elle tend vers zéro ; dans le cas des isolants, l'évolution à basse température est proportionnelle à  $T^3$ .

L'interprétation du comportement de la chaleur spécifique, d'un point de vue historique, en fonction de la température  $T$ , s'est faite en plusieurs étapes. Théoriquement, il existe deux principaux modèles de prévision de la capacité calorifique des cristaux, le modèle d'Einstein proposé en 1907 et le modèle de Debye proposé en 1912, chacun d'eux faisant des hypothèses sur la densité de modes des phonons.

## II. 5.2 Le modèle d'Einstein

L'incapacité de la loi de Dulong – Petit d'être en accord avec les résultats expérimentaux pour les mesures de chaleur spécifique, à température ambiante et à basses températures, a conduit Einstein à proposer, en 1907, son modèle de chaleur spécifique. Ce dernier tenant compte de la nature quantique des vibrations dans le calcul des propriétés thermodynamiques du réseau d'atomes. Ce modèle même s'il permet de reproduire le comportement de la capacité calorifique à haute température et de comprendre qualitativement pourquoi elle décroît à basse température, mais comme on le verra par la suite, dans les calculs, il ne décrit pas le comportement en  $T^3$  de la chaleur spécifique observée à basse température.

Le modèle voit le solide comme étant constitué de  $3N$  oscillateurs harmoniques simples indépendants vibrant à la même fréquence  $\omega_E$  ; c'est-à-dire que chaque atome oscille autour de sa position d'équilibre.

Comme le montre la mécanique quantique, les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique sont quantifiés, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode de vibration ne peut prendre que des valeurs discrètes au-dessus du niveau zéro, qui sont données simplement par la relation

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_E \quad (\text{II, 39})$$

où  $\omega_E$  est la fréquence fondamentale des oscillateurs et  $n$  est un entier positif ou nul, représentant le nombre d'occupation des phonons. Ce dernier est donné par la statistique de Bose- Einstein (la relation (II.17)).

C'est à ce stade que le modèle se distingue du traitement classique, selon lequel les atomes oscillants peuvent avoir n'importe quelle fréquence et par conséquent, n'importe quelle énergie. Lorsqu'il n'y a aucune contrainte sur les vibrations, le solide a une chaleur spécifique indépendante de la température est égale à  $3R$  donc on revient à la loi de Dulong-Petit.

Le problème auquel nous sommes confrontés consiste à retrouver l'énergie interne d'un système, constitué d'oscillateurs harmoniques simples à l'état solide.

On calcule tout d'abord la fonction de partition d'un oscillateur harmonique quantique qui est donnée par la relation

$$Z = \sum_n e^{-\beta \cdot E_n} = \sum_n e^{-\beta \cdot (n + \frac{1}{2}) \hbar\omega_E} \quad \text{avec } \beta = \frac{1}{k_B T}$$

Du fait qu'il y a un seul état par niveau d'énergie ; la sommation dans l'expression devient

$$Z = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\frac{\beta \cdot \hbar \omega_E}{2} - \beta n \hbar \omega_E} = e^{-\frac{\beta \cdot \hbar \omega_E}{2}} \sum_{n=0}^{+\infty} (e^{-\beta \hbar \omega_E})^n$$

En appliquant la formule de la somme d'une suite géométrique, on simplifie cette fonction de partition

$$Z = e^{-\frac{\beta \cdot \hbar \omega_E}{2}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} \quad (\text{II, 40})$$

On peut calculer l'énergie interne moyenne d'un oscillateur en utilisant la relation

$$\bar{U} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln}(Z)$$

Dans laquelle

$$\text{Ln}(Z) = -\frac{\beta \cdot \hbar \omega_E}{2} - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega_E})$$

Ce qui donne

$$\bar{U} = \frac{\hbar \omega_E}{2} + \frac{\hbar \omega_E e^{-\beta \hbar \omega_E}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega_E}} = \frac{\hbar \omega_E}{2} + \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \quad (\text{II, 41})$$

Le terme  $\frac{\hbar \omega_E}{2}$ , dans cette équation, correspond à l'énergie de point zéro qui tient compte du principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, à 0 K, l'ensemble des oscillateurs sont dans un même état (n=0), et si les atomes étaient au repos, leur position et leur vitesse seraient bien déterminées ce qui serait en contradiction avec le principe d'incertitude d'Heisenberg. Si on ne tient pas compte du terme de l'énergie de point zéro, on aura

$$\bar{U} = \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \quad (\text{II, 42})$$

chaque oscillateur possède 3 directions de vibration ou «degrés de liberté», l'énergie interne vibrationnelle totale du système contenant N oscillateurs harmoniques indépendants sera alors donnée par

$$U = 3N\bar{U} = 3N \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \quad (\text{II, 43})$$

La capacité calorifique Cv est déterminée en utilisant la relation (II, 33) par

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( 3N \frac{\hbar \omega_E}{e^{\beta \hbar \omega_E} - 1} \right)$$

ceci, pour une mole d'atomes, autrement dit  $N_A$  oscillateurs indépendants, l'équation de la chaleur spécifique retrouvée est

$$C_v = 3N_A k_B \cdot (\beta \hbar \omega_E)^2 \cdot \frac{e^{\beta \hbar \omega_E}}{(e^{\beta \hbar \omega_E} - 1)^2} \quad (\text{II, 44})$$

Dans cette équation le seul paramètre inconnu est la fréquence des oscillateurs  $\omega_E$ . Ainsi, en ajustant au mieux le résultat de l'équation sur le résultat expérimental, on peut obtenir une valeur de cette fréquence caractéristique de tout solide particulier. Par ailleurs, il est parfois plus pratique d'utiliser la température que la fréquence comme paramètre caractéristique dans l'équation. Pour le faire on définit le rapport  $\frac{\hbar \omega_E}{k_B}$  comme étant une température caractéristique pour le système appelée température d'Einstein, notée  $\theta_E$ .

Ainsi en remplaçant dans l'équation de la chaleur spécifique  $\beta$  par  $\frac{1}{k_B T}$  et par la suite  $\frac{\hbar \omega_E}{k_B}$  par  $\theta_E$ , et  $N_A k_B = R$ , on aboutit à l'expression

$$C_v = 3R \cdot \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad (\text{II, 45})$$

Notons qu'il est généralement possible d'obtenir un bon accord entre ce résultat théorique et l'expérience jusqu'à une température d'environ  $0.2\theta_E$ . En dessous de cette température, le facteur exponentiel provoque une diminution trop rapide de la chaleur spécifique, ce qui n'est pas le cas dans les résultats expérimentaux.

Ainsi, le modèle d'Einstein est meilleur que le modèle classique car la prise en compte de la discrétisation quantique de l'énergie d'un oscillateur permet de voir qu'à basse température les degrés de liberté se gèlent et la chaleur spécifique décroît. Cependant, l'expérience montre que les chaleurs spécifiques décroissent en  $T^3$  et non exponentiellement quand on baisse la température. C'est Debye qui propose un modèle, en 1912, pour enlever ces insuffisances.

## II. 5. 3 Le modèle de Debye

Comme nous l'avons vu déjà que dans la matière cristallisée, les atomes ne sont pas fixes mais vibrent autour de leur position d'équilibre. Puisque ces atomes sont liés entre eux par des forces de rappels, leurs vibrations sont couplées à celles de leurs voisins, autrement dit, ces atomes peuvent se déplacer de façon collective, dans des modes de vibration indépendants, chacun est caractérisé par une valeur du vecteur d'onde  $\vec{q}$ . En mécanique quantique les atomes vibrants sont des oscillateurs harmoniques quantiques.

En 1912, Debye a repris les études réalisées par Einstein, et il a arrivé, comme nous allons le voir, à une relation plus représentative et plus proche de la réalité, donc plus satisfaisante. Dans son modèle, il s'est basé aussi, sur le fait que les atomes vibrants sont assimilés à des oscillateurs harmoniques quantiques, mais chacun d'entre eux vibre avec toutes les pulsations possibles contrairement au postulat d'Einstein [41, 42].

Donc au lieu de traiter les particules comme si les mouvements étaient indépendants les uns des autres, l'approche de Debye reconnaît que les particules interagissent. Dans ce modèle, le solide est traité comme un continuum homogène et les niveaux d'énergie vibratoire autorisés deviennent ceux du cristal dans son ensemble.

Au lieu d'oscillateurs indépendants, Peter Debye considéra le mouvement collectif des atomes comme des ondes sonores. Bien qu'ayant une phase dépendante de la position, chaque onde sonore est un oscillateur harmonique indépendant. Les excitations mécaniques quantiques de ce mouvement d'oscillateur harmonique sont appelées phonons - les particules du son. Les phonons sont des bosons et leur statistique est donc décrite par la distribution de Bose-Einstein  $n_B(q)$ , donnée par

$$n_B(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \quad (\text{II, 46})$$

L'approximation de Debye consiste, dans un premier lieu, à remplacer toutes les branches du spectre de vibration par trois branches ayant la même loi de dispersion linéaire (même les branches optiques s'il y en a), valable au voisinage du centre de la première zone de Brillouin (voir Fig. (II. 1) qui vient) [42], soit

$$\omega = v_s q \quad (\text{II, 47})$$

où  $v_s$  est la vitesse du son d'un matériau.

En résumer, au lieu d'avoir  $3N$  oscillateurs avec la même fréquence  $\omega_0$ , nous avons maintenant  $3N$  modes de phonons possible de fréquences dépendant de  $\mathbf{q}$  à travers la relation de dispersion  $\omega(q) = v_s q$ .

Selon Debye, l'énergie interne de vibration est donnée par l'expression

$$U = 3 \int_0^\infty \left( n_B(\vec{q}) + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(\vec{q}) \cdot \mathcal{N}(\omega) d\omega \quad (\text{II, 48})$$

le facteur 3 provient des trois polarisations possibles du mode normal (directions dans lesquelles les atomes peuvent se déplacer ; 1 longitudinal et 2 transverses) par vecteur d'onde

q. le terme  $\mathcal{N}(\omega)$  est la densité d'états qui compte le nombre total de modes normaux disponibles à l'intérieur d'un intervalle de fréquence  $\omega + d\omega$ . En d'autres termes, le nombre de modes  $dN$  dans cet intervalle est égal à  $\mathcal{N}(\omega) d\omega$ , soit encore

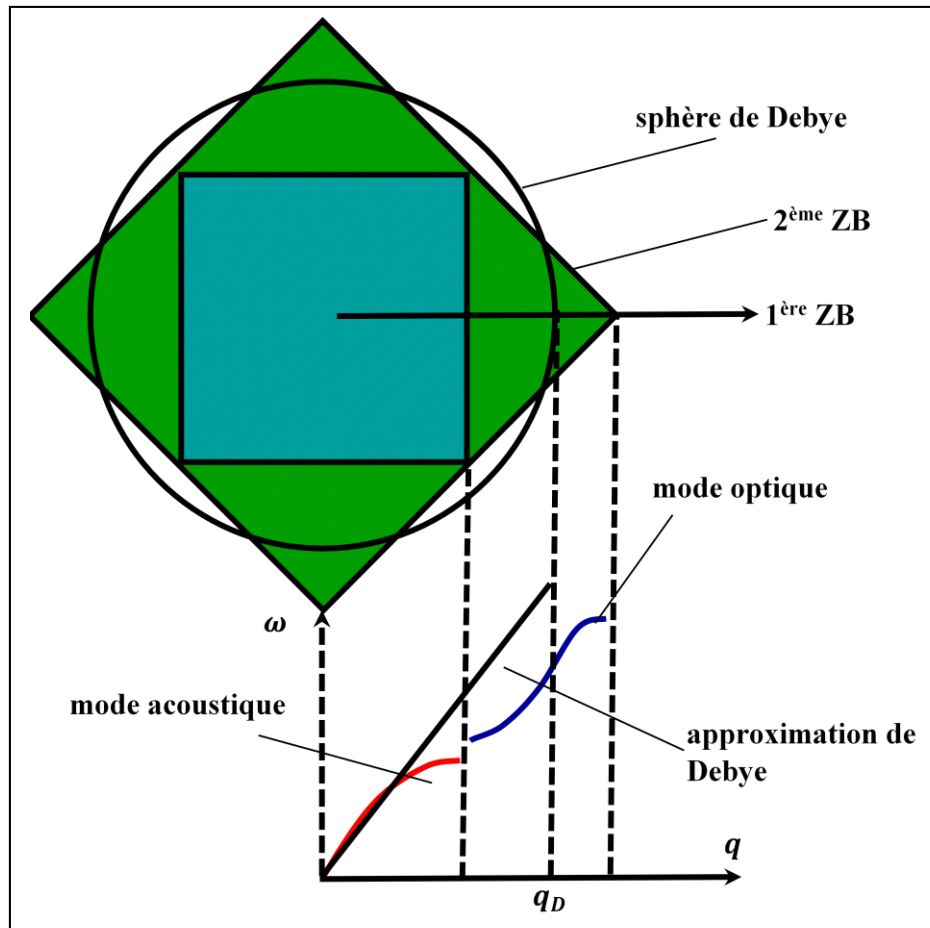
$$dN = \mathcal{N}(\omega)d\omega \tag{II, 49}$$

Le nombre total de mode  $3N$ , avec  $N$  qui est donné par

$$N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3}\pi q^3 \tag{II, 50}$$

On aura donc

$$\int_0^\infty dN = \int_0^\infty \mathcal{N}(\omega)d\omega = N = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4}{3}\pi q^3 \tag{II, 51}$$



**Fig. (II. 1) :** Schéma montrant les approximations du modèle de Debye pour un cristal avec une base diatomique, représenté dans un espace à deux dimensions [11].

En utilisant l'équation (II, 47), on obtient :

$$\mathcal{N}(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 \frac{4\pi\omega^3}{3v_s^3} = \frac{V \cdot \omega^3}{6\pi^2 \cdot v_s^3} \tag{II, 52}$$

Une conséquence importante de cette équation est que  $\mathcal{N}(\omega)$  et donc  $\omega$  ne peuvent pas continuer à augmenter indéfiniment mais doivent atteindre une valeur limite. Cette fréquence limite est appelée fréquence de coupure de Debye  $\omega_D$ . Ainsi dans un cristal tridimensionnel, la zone de Brillouin est remplacée par une sphère de rayon  $q_D$  (le vecteur d'onde de Debye  $q_D$  correspond à la vibration de plus faible longueur d'onde pouvant se propager dans le réseau) contenant les  $N$  vecteurs d'onde permis.

La relation (II, 47) nous donne alors

$$\omega_D = v_s q_D \tag{II, 53}$$

$$N = \frac{4}{3}\pi q_D^3 / \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{q_D^3 \cdot V}{6\pi^2}, \text{ soit } q_D = \left(\frac{N \cdot 6\pi^2}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{II, 54}$$

En remplaçant dans (II, 52), on aura :

$$\omega_D = v_s \left(\frac{N \cdot 6\pi^2}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{II, 55}$$

Si on ne tient pas compte de l'énergie de point zéro  $\frac{1}{2} \hbar \omega$  (bien que ce terme diverge vers l'infini, il ne contribue pas à la chaleur spécifique) et en utilisant les équations (II, 46) et (II, 52), l'équation (II, 48) devient

$$U = 3 \int_0^{\omega_D} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega(\vec{q})}{k_B T}} - 1} \hbar \omega(\vec{q}) \cdot \frac{V \cdot \omega^3}{6\pi^2 \cdot v_s^3} d\omega$$

$$U = \frac{V \hbar}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} d\omega \tag{II, 56}$$

En posant  $x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}$ , on obtient [43] :

$$U = \frac{V \cdot k_B^4 T^4}{2\pi^2 \cdot v_s^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \tag{II, 57}$$

En introduisant la température de Debye  $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ , qui est un paramètre important car elle définit une température caractéristique au-dessus de laquelle tous les modes sont excités thermiquement et en dessous de laquelle certains modes sont gelés, on obtient l'expression de l'énergie interne vibrationnelle [43, 44]

$$U = 9 N k_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \tag{II, 58}$$

En utilisant cette équation, on peut déterminer l'expression de la capacité calorifique  $C_V$ , par rapport à la variable  $\theta_D$ , comme suit

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = \frac{V \hbar^2}{2\pi^2 v_s^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega$$

$$C_V = 9 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II, 59})$$

Avec  $x_D = \frac{\theta_D}{T}$

Cette expression montre une forte dépendance de la chaleur spécifique  $C_V$  en fonction de la température en termes d'une puissance cubique.

## II. 5. 4 Etude comparative des modèles

Les modèles d'Einstein et de Debye donnent des résultats relativement proches, mais celui de Debye est valable aux basses températures alors que celui d'Einstein ne l'est pas. À partir des expressions de la chaleur spécifique (II.45) et (II.59) fournies par les deux modèles proposés par Einstein et Debye respectivement, il serait très intéressant de calculer leurs limites à basse et à haute température, dans le but de faire une comparaison et voir ainsi l'accord des modèles avec la variation de la chaleur spécifique obtenue dans les études expérimentales.

### a- Limite de hautes températures

- Lorsque la température est importante devant  $\theta_E$ , soit  $T \gg \theta_E$ , l'expression (II, 45) se simplifie en

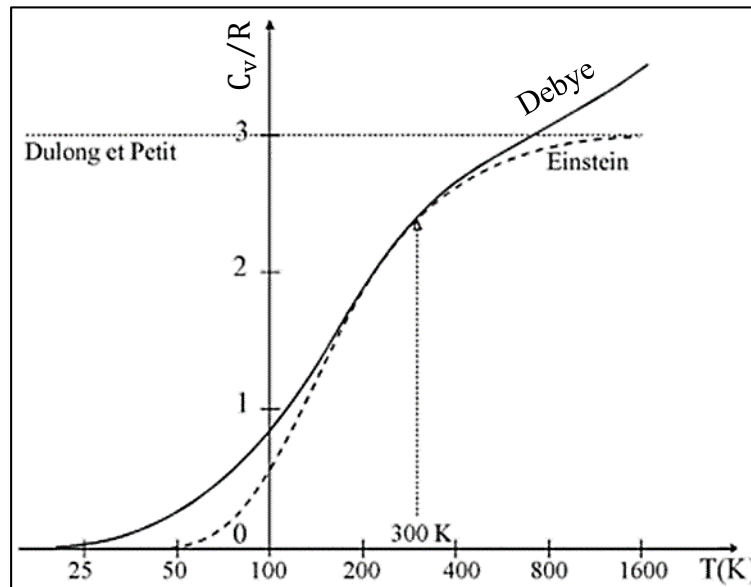
$$C_V \simeq 3R \quad (\text{II, 60})$$

- Lorsque la température est importante devant  $\theta_D$ , soit  $T \gg \theta_D$ , l'expression (II, 59) se simplifie en

$$C_V \simeq 3R \quad (\text{II, 61})$$

On voit bien qu'à des hautes températures, dans les deux modèles, les résultats indiquent l'accord avec la loi classique donnée par Dulong et Petit, énoncée en (1819), qui est assez bien vérifiée par l'expérience, sauf dans le cas où l'anharmonicité des vibrations est présente. Là, il serait très intéressant de joindre la contribution des électrons à cette chaleur spécifique.

Conformément au cas limite, détaillé ici, la Fig. (II. 2) ci-dessus illustre l'évolution de la chaleur spécifique mesurée pour le silicium, en fonction de la température.



**Fig. (II. 2) :** Chaleur spécifique du silicium en fonction de la température ; le modèle d'Einstein (ligne en pointillée), la limite de Dulong et Petit, et le modèle de Debye (ligne en trait plein). Le modèle d'Einstein reproduit bien la limite défini par Dulong et Petit [46].

Bien que les deux modèles indiquent l'accord avec la loi classique de Dulong et Petit, le modèle de Debye, montre des faiblesses pour évaluer la chaleur spécifique au-dessus de la température  $T=800$  K, contrairement au modèle d'Einstein qui décrit mieux l'évolution de la chaleur spécifique à très hautes températures, supérieures à 300 K. Elle tend à approcher mieux la valeur classique de  $3R$ , prédite à l'origine par la loi de Dulong et Petit [46].

### b- Limite à basses températures

Le comportement en fonction de la température aux cas limites pourra se résumer comme suite

- Lorsque la température est faible devant  $\theta_E$ , soit  $T \ll \theta_E$ , l'expression (II, 45) se simplifie en

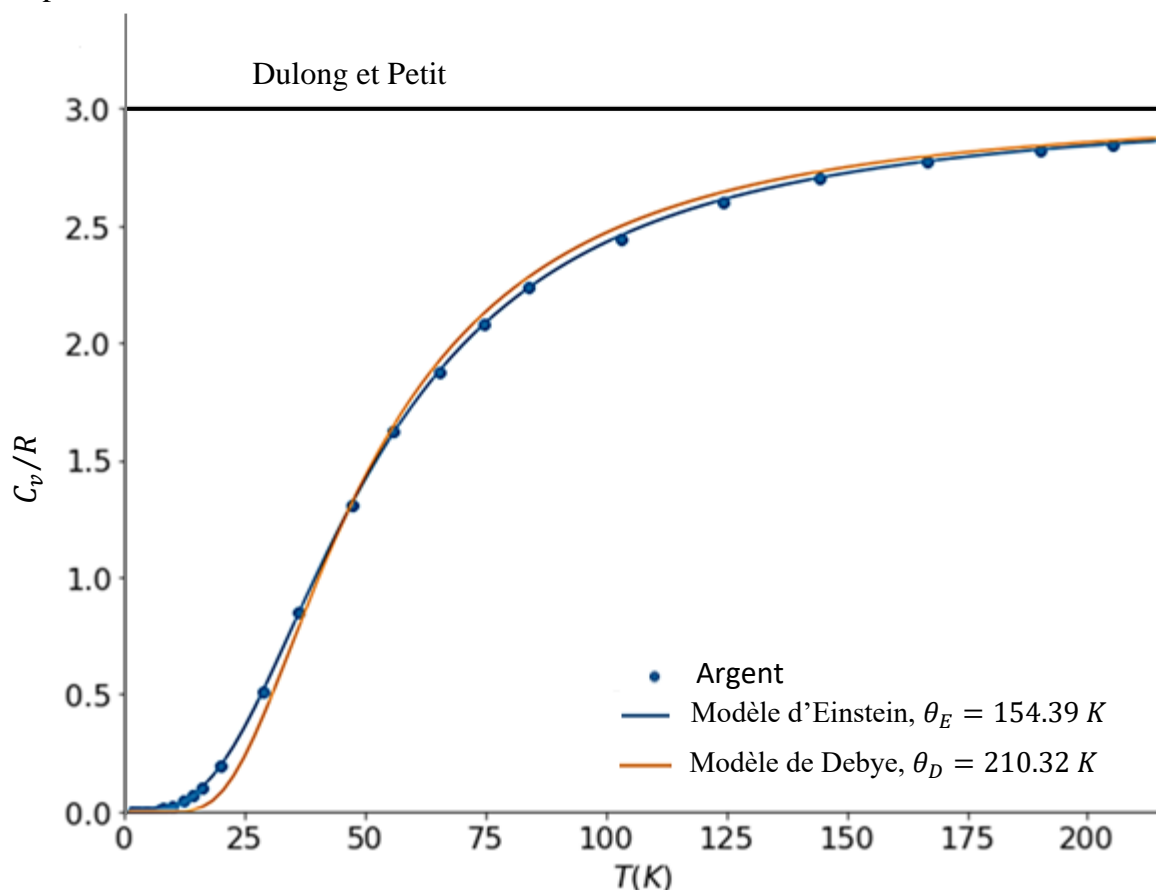
$$C_v \approx 3R \cdot \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{\theta_E}{T}\right) \quad (\text{II, 62})$$

Cette expression de la chaleur spécifique montre que  $C_v$  tend vers zéro avec  $T$  de façon exponentielle, car c'est ce terme qui domine la dépendance en température. Ce résultat indique le comportement révélé par cette expression vis-à-vis de la température n'est pas en accord avec les mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui indique une variation en  $T^3$  de celle-ci.

- Lorsque la température est importante devant  $\theta_D$ , soit  $T \ll \theta_D$ , l'expression (II, 59) se simplifie en

$$C_V \simeq \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 234 N k_B \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (\text{II, 63})$$

Contrairement au modèle d'Einstein, l'expression de la chaleur spécifique ici, à basses températures, montre une forte dépendance en fonction de la température en terme  $T^3$ . Ce comportement, révélé par cette expression, est en très bon accord avec les mesures expérimentales de la chaleur spécifique qui indique un même comportement à basses températures [11].



**Fig. (II. 3) :** Chaleur spécifique en fonction de la température de l'argent, obtenue expérimentalement et par les modèles d'Einstein et Debye [11].

Conformément au cas limite, détaillé ici, la figure (II. 3) ci-dessus illustre la chaleur spécifique mesurée dans le cas de l'Argent en fonction de la température. Le modèle d'Einstein montre des faiblesses pour évaluer le comportement de la chaleur spécifique aux faibles températures, tandis que, le modèle de Debye décrit mieux l'évolution expérimentale de la chaleur spécifique dans cette gamme de température.

Il est utile de considérer les avantages et les inconvénients de ces deux modèles. Pour le modèle d'Einstein le postulat d'une fréquence de vibration unique pour les particules semble être une bonne approximation aux températures intermédiaires et élevées  $T > 0.2\theta_E$ . Mais à basses températures, l'espacement des niveaux d'énergie les plus bas, c'est-à-dire  $\hbar\omega_E$ , est très grand. Il en résulte que la chaleur spécifique diminue trop rapidement. Cette conclusion illustre notre observation générale selon laquelle des niveaux d'énergie largement espacés, ou de grands quanta, entraînent une faible chaleur spécifique. Nous devons en conclure que le modèle d'Einstein est trop simpliste pour décrire correctement les modes à basse température dans les cristaux, même s'il est parfaitement fin à des températures plus élevées.

Par contre, le modèle de Debye à basse température, la limite  $\theta_D / T$  de l'intégrale peut être remplacée par  $\infty$ , la valeur de l'intégrale devient indépendante de  $T$  et la chaleur spécifique varie donc comme  $T^3 / \theta_D$ . Encore une fois,  $C_V$  dépend du rapport entre la température et la température caractéristique  $\theta_D$ . Cette dernière quantité est le seul paramètre spécifique à un solide monoatomique particulier. Il s'ensuit que si  $\theta_D$  est choisi correctement et que  $C_V$  est tracé contre  $T / \theta_D$ , tous les solides doivent tomber sur la même courbe. Donc le modèle Debye décrit bien la chaleur spécifique des solides dans les limites de température basse et haute. Cependant, le principal inconvénient du modèle de Debye réside dans l'hypothèse selon laquelle le milieu est isotrope. Cette considération est beaucoup trop simpliste pour décrire les riches propriétés vibratoires de cristaux réels à des températures intermédiaires.

## II. 6 Excès thermodynamique

Les écarts par rapport au comportement idéal d'un système de surface peuvent être déterminés et exprimés en termes d'excès d'une fonction thermodynamique. Cette évaluation quantitative fournit une mesure globale de la valeur par laquelle une propriété thermodynamique particulière, pour un système de surface alliage métallique ordonnée donnée, diffère de celle du volume qui représente le comportement idéal [45].

Pour une quantité thermodynamique vibrationnelle  $X$  donnée, les valeurs des excès  $X_{vib}^{excès}$  peuvent être calculées, en se servant de l'expression suivante [18,31]

$$X_{vib}^{excès} = \Delta X_{vib} = X_{vib}^{Surface} - X_{vib}^{Volume} \quad (\text{II, 64})$$

Où  $X_{vib}^{Surface}$  et  $X_{vib}^{Volume}$  désignent, respectivement, les valeurs de la fonction thermodynamique  $X$ , calculés dans les deux régions de surface et de volume.

## II. 7 Conclusion

La connaissance des fonctions thermodynamiques d'un cristal est essentielle pour étudier sa stabilité et sa réactivité chimique. Ces fonctions ne sont pas toujours connues expérimentalement. Pour évaluer ces fonctions, on utilise alors un modèle analytique, basé essentiellement dans notre travail sur la méthode de raccordement associée aux fonctions de Green, contenant des grandeurs physiques, à savoir les fréquences vibrationnelles, déterminées par des simulations numériques.

Dans ce chapitre nous avons montré comment les propriétés thermodynamiques peuvent être déduites du spectre des excitations vibrationnelles par l'intermédiaire d'une grandeur centrale qui est la fonction de partition  $Z$ . Cette dernière est déterminée en écrivant l'expression de la valeur moyenne de l'énergie du réseau en équilibre thermique à la température  $T$ . La distribution des nombres moyens d'occupation est celle de bosons, donnée par la statistique de Bose – Einstein.

Les expressions donnant les fonctions thermodynamiques, à savoir la chaleur spécifique, l'énergie libre, l'énergie interne, l'entropie vibrationnelle, ont été ainsi déterminées. Principalement, nous avons évoqué les différents modèles théoriques, utilisés dans la littérature scientifiques, pour interpréter le comportement de la chaleur spécifique vibrationnelle, à savoir la loi du Dulong et Petit, le modèle d'Einstein et le modèle de Debye. Une comparaison entre les modèles a été rapportée vers la fin du chapitre, dans le but de voir les limites de chaque modèle proposé. Une des grandeurs importantes que nous avons aussi évoquée est ce que l'on appelle l'excès d'une fonction thermodynamique. Cette quantité fournit une mesure globale de la valeur par laquelle une propriété thermodynamique particulière, pour un système de surface donné, diffère de celle du volume.

Par ailleurs, notons que même si nous avons pris en compte, la nature quantique des vibrations dans la détermination des grandeurs thermodynamiques du réseau, il reste

néanmoins des problèmes fondamentaux que nous n'avons pas abordés et qu'il faut prendre en considération dans les prochaines travaux, afin d'être plus réaliste. On peut citer notamment, les effets des termes anharmoniques qui ont été négligés, ainsi que la contribution des électrons à la chaleur spécifique que nous n'avons pas aussi pris en considération dans le calcul de ces grandeurs physiques.

## Références

- [1] P.K. Nag, Basic and Applied Thermodynamics, second ed., McGraw-Hill, New Delhi, (2010).
- [2] A.B. Pippard - Elements of classical thermodynamics for advanced students of physics- University Press (1966).
- [3] A. Kara, S. Durukanoglu and T.S. Rahman, *phys. Rev. B.* 53, 15489 (1996).
- [4] S. Iikubo, H. Ohtani and M. Hasebe, *Material. Transaction.* 51, 574 (2010).
- [5] H.L. Yu , G.W. Yang , Y. Xiao , X.H. Yan , Y.L. Mao , Y.R. Yang and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 417, 272 (2006).
- [6] I. Atanasov and M. Hou, *Phys. Stat. Sol. C.* 7, 2604 (2010).
- [7] W. Fei, A. Kara and T.S. Rahman, *phys. Rev. B.* 61, 16105 (2000).
- [8] J. Frenkel. *nitnslWave mechanics.* Oxford University press, 1936.
- [9] C. C. Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique quantique.* Hermann, 1997.
- [10] C. Kittel, *Physique de l'État solide*, 7e Éd. Dunod, Paris (1998).
- [11] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Physique des solides*, EDP. Sciences, Paris (2002).
- [12] H.T. Diep, *Physique de la Matière Condensée*, Dunod, Paris(2003).
- [13] N. M. Laurendeau, *Statistical Thermodynamics: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 2005).
- [14] M. Soustelle, *Thermodynamic Modeling of Solid Phases*, ISTE, London and John Wiley and Sons, New York, (2015).
- [15] C. Ngô, H. Ngô, *Physique statistique*, 3e Éd. Dunod, Paris (2007).
- [16] S.Vauclair, *Eléments de physique statistique*, interEditions, Paris (1993).
- [17] Donald McQuarrie. *nitnslStatistical mechanics.* University Science Books, 2000.
- [18] H.Yildirim, A. Kara and T.S. Rahman, *J. Phys. Condens. Matter.* 21, 084220 (2009).
- [19] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, *Phy. Rev. B.* 67, 235405 (2003).
- [20] T.S. Chen, G.P. Alldredge and F.W. De Wette, *Surf. Sci.* 62, 675 (1977).
- [21] H. Yildirim, A. Kara, S. Durukanoglu and T. S Rahman, *Surf. Sci.* 600, 484 (2006).
- [22] W Greiner, L Neise, H Stöcker, D. Rischke - *Thermodynamics and statistical mechanics-* Springer-Verlag (1995).
- [23] J. Hertz, *J. Phys. IV France.* 122, 3 (2004).
- [24] P. Attard, *Thermodynamics and Statistical Mechanics: Equilibrium by Entropy Maximization* (London: Academic Press) (2002).
- [25] S. Durukanoglu, A. Kara and T.S. Rahman, *Phy. Rev. B.* 55, 13894 (1997).
- [26] A. Kara and T. S. Rahman, *Surf. Sci. Reports.* 56, 159 (2005).

- [27] D.D. Ebbing, S.D. Gammon, General Chemistry. Houghton Mifflin Company, Boston, 2005.
- [28] M. Born. *Atomtheorie des festen Zustandes* (Leipzig, 1923).
- [29] A. A. Maradudin and R. F. Wallis, *Phy. Rev.* 148, 945 (1966).
- [30] H.L. Yu , G.W. Yang , Y. Xiao , X.H. Yan , Y.L. Mao , Y.R. Yang and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 417, 272 (2006).
- [31] W. Fei, A. Kara and T.S. Rahman, *phy. Rev. B.* 61, 16105 (2000).
- [32] P. L. Dulong and A. T. Petit, *Ann. Chim. Phys.* 10, 395 (1819); *Phil. Mag.* 54, 267 (1819).
- [33] F. E. Neimiann, *Ann. Physik* 23, 32 (1831).
- [34] J. P. Joule, *Phil. Mag.* 25, 334 (1844).
- [35] H. Kopp, *Liebigs Ann. Chem. (Specialband)* 3, 289 (1864-5).
- [36] A. Winkelmann, *Ann. Physik* 49, 401 (1893).
- [37] L. Boltzmann, *Sitzber. Koningl. Akad. Wiss. Wien* 63, 679 (1871).
- [38] H. F. Weber, *Ann. Physik* 154, 575 (1875).
- [39] L. Meyer, *Moderne Theorien der Warme* 167, (1884).
- [40] M. L. Klein, G. K. Horton and J. L. Feldman, *Phy. Rev.* 184, 968 (1969).
- [41] A. Van de Walle and G. Ceder, *Rev. Mod. Phys.* 74, 11 (2002).
- [42] P. Debye, *Annalen der Physik.* 39, 789 (1912).
- [43] M. S. Longair, *Theoretical Concepts in Physics.* Cambridge, Cambridge University Press, (2003).
- [44] S. H. Simon, *The Oxford Solid State Basics* (Oxford University Press, Oxford, 2013).
- [45] R. C. Srivastava, S. K. Saha, and A. K. Jain, *Thermodynamics. A Core Course.* New Delhi: Prentice-Hall of India, 162 (2007).
- [46] P. F. Lory, *Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes*, thèse doctorat. Université Grenoble, Alpes (2015).

## Chapitre III

# Dynamique et thermodynamique des systèmes de nano-alliage de surfaces métalliques ordonnées $Au_3Pd$ , $AuPd$ et $AuPd_3$

### III. 1 Introduction

Le développement enregistré dans le domaine des nanosciences et nanotechnologies a motivé l'étude de la structure de la matière aux échelles atomiques et nanométriques. A ce niveau, les matériaux sont nanostructurés, et présentent des propriétés fortement modifiées. Ils sont à l'origine de nouveaux phénomènes physiques et chimiques, par rapport à ceux connus pour les matériaux massifs.

Au cours des deux dernières décennies, l'étude des systèmes de surface alliage métallique ordonnés a suscité un intérêt considérable, compte tenu de leur potentiel et de leur large gamme d'applications nanotechnologiques et chimiques [1-7]. En particulier, les nanostructures d'alliage de surface bimétallique, en équilibre thermodynamique, sont intensivement étudiées en raison de leurs propriétés catalytiques. En effet, ils se caractérisent par une activité, une stabilité et une sélectivité accrues par rapport à leurs équivalents monométalliques [8-12].

Les propriétés catalytiques des nanostructures d'alliages de surface bimétalliques dépendent d'un certain nombre de facteurs, notamment des conditions de préparation, à savoir : les concentrations d'alliage, les positions cristallines stables des atomes constitutifs à la frontière, la distribution de densité électronique en surface et les températures de recuit contrôlées. Il sera donc intéressant, d'un point de vue fondamental, de comprendre les différentes propriétés de ces surfaces bimétalliques nanostructurées.

De plus, la composition de ces nanostructures de surface est essentielle pour comprendre le rôle des alliages dans la catalyse des métaux mixtes. Leur symétrie cristalline réduite conduit à des propriétés structurales, électroniques et dynamiques nouvelles et frappantes. Ainsi, l'un des enjeux centraux de leur étude est de comprendre comment et pourquoi leurs propriétés diffèrent de celles des systèmes en volume et celles des systèmes de surface propre.

Il en ressort également que les propriétés dynamiques des atomes dans les couches superficielles sont importantes à étudier car les phénomènes de surface telles que la physisorption, la diffusion et la croissance d'espèces atomiques externes peuvent être influencées de manière significative par la dynamique vibrationnelle sur ces couches [13, 14]. L'étude de la dynamique du réseau des surfaces alliages permet également de caractériser leurs propriétés et elle est complémentaire à d'autres investigations sur les propriétés structurales et électroniques de surface.

Parmi les systèmes de surface d'alliages bimétalliques largement étudiés, on trouve ceux de palladium-or en raison de leurs propriétés particulièrement intéressantes. Ils sont fréquemment utilisés dans le but de créer des systèmes catalytiques modèles [15-22]. En effet, ces systèmes PdAu/Au ont des applications croissantes pour les effets chimiques de surface, comme dans le contrôle de la pollution (par exemple pour l'oxydation du CO et la décomposition du  $N_2O$  et de l'acide formique). Ils présentent également des caractéristiques très efficaces pour favoriser diverses réactions telles que la synthèse du monomère d'acétate de vinyle (VAM), la déshydrogénation de l'éthylène et l'oxydation de l'hydrogène  $H_2$  en  $H_2O_2$ , l'hydrogénation des hydrocarbures, l'adsorption de l'hydrogène, la cyclotrimérisation de l'acétylène, l'hydrodécholoration du trichloroéthène et autres.

Les systèmes de surface alliages PdAu/Au ont été étudiés de manière intensive pour les surfaces à faible indice, principalement pour les surfaces Au (100) et Au (111) [23-28]. Le but de notre recherche dans le présent chapitre est d'étudier les systèmes de surface alliage PdAu/Au (110), qui n'ont pas encore été suffisamment abordés malgré certains travaux pionniers très utiles [29-31].

Notre principal objectif est d'étudier les propriétés dynamique et thermodynamique des trois nanostructures de surface alliages bimétalliques ordonnées:  $Au_3Pd / Au$  (110),  $AuPd / Au$  (110) et  $AuPd_3 / Au$  (110), avec différentes concentrations d'atomes de palladium en surface à savoir, 25%, 50%, et 75%, respectivement. Il est approprié de rapporter leur structure cristalline d'équilibre connue [32, 33] et de développer un modèle théorique pour

leur dynamique de réseau, comme condition préalable nécessaire aux processus chimiques et physiques de surface associés lorsque les interactions de diffusion en surface d'un atome ou d'une molécule réactive impliquent un transfert d'énergie conduisant une excitation ou à une annihilation de phonons de surface ; voir par exemple les références [34-38].

Les propriétés dynamiques d'une surface peuvent être explorées expérimentalement et théoriquement. La recherche expérimentale peut être réalisée grâce à une large gamme de techniques expérimentales [39-41]. Cependant, pour le traitement théorique de la dynamique du réseau sur des surfaces de dimensionnalité et de complexité variables, plusieurs méthodes ont souvent été utilisées dans le passé. Parmi elles, on peut citer notamment la méthode de slab, qui constitue une diagonalisation numérique directe, et la méthode des fonctions de Green [42-44]. Dans le présent travail, nous proposons d'utiliser une autre méthode, à savoir la théorie de raccordement, pour la détermination des propriétés dynamiques dans les systèmes d'alliages de surface ordonnés considérés. Cette méthode a été utilisée avec succès pour l'étude de différents types d'excitations élémentaires de surface dans différents domaines

Le but est de déterminer les phonons de surface et les résonances ainsi que les propriétés thermodynamiques des trois nanostructures d'alliages de surface bimétalliques ordonnées  $[Au_nPd_m]/Au(110)$  où  $[Au_nPd_m] = Au_3Pd, AuPd$  et  $AuPd_3$ . Nos calculs concernent en particulier, la structure et les constantes élastiques au niveau des couches de surface pour les plus proches voisins (premiers et deuxièmes voisins), les relations de dispersion des phonons de surface et la densité d'états vibrationnelle locale pour les sites atomiques  $Au$  et  $Pd$  dans les couches superficielles critiques.

### **III. 2 Description des systèmes de surfaces alliages étudiés**

A ce jour, des efforts énormes sont consacrés à la caractérisation de la structure et à la réactivité chimique des couvertures métalliques, formant soit une surface à couche unique ou à plusieurs couches [45]. Le dépôt métallique d'un métal donné sur une surface substrat d'un autre métal est réalisé par différents moyens physiques, tels que le dépôt sous vide ou par un procédé électrochimique [46, 47].

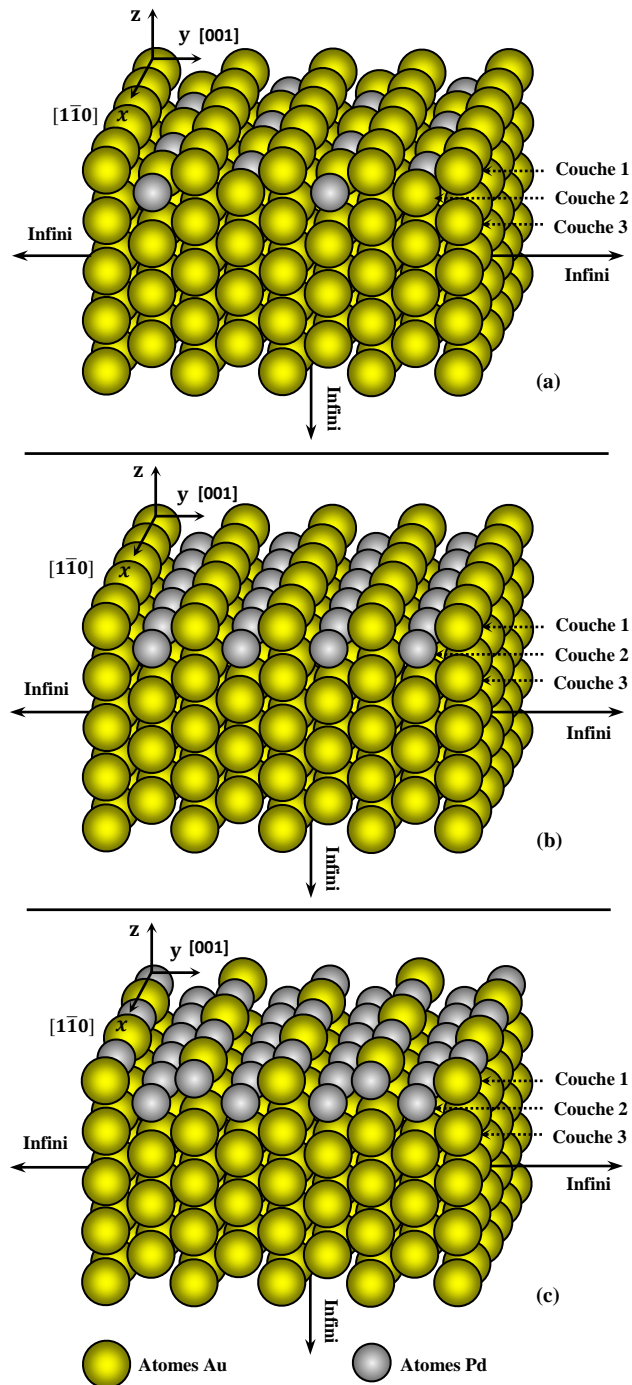
D'une façon générale, rappelons que la composition chimique ainsi que la structure cristallographique des couches de surface d'un alliage binaire sont gouvernées par trois forces motrices, à savoir l'énergie de surface, la taille relative des atomes de chaque espèce (qui intervient souvent en parallèle avec la nature de la face cristallographique du substrat) et l'enthalpie du mélange [48].

C'est connue que le dépôt d'un métal sur la surface substrat d'un autre conduit généralement à la création de nouvelles structures de surface connues sous le nom d'alliages de surface métalliques, qui peuvent, d'un point de vue structurale, ordonnées ou désordonnées. On peut obtenir ces systèmes de surface par différentes méthodes physiques, dont la plus couramment utilisée est le dépôt sous vide, ou par méthode électrochimique, qui est la meilleure et la plus économique et pratique que la croissance sous ultra-vide.

Cependant, il convient de noter que la structure détaillée et la morphologie des alliages de surface créés varient fortement en raison d'un certain nombre de facteurs tels que la concentration des atomes déposés, la température de recuit et d'autres conditions de préparation expérimentales [49, 50].

Parmi les nombreux systèmes binaires souvent utilisés dans la recherche fondamentale et appliquée, figure celui du Palladium et l'or qui fournit un exemple de système catalytique assez polyvalent utilisés pour un certain nombre de réactions. Ce sont des systèmes idéaux pour l'étude fondamentale puisque qu'ils sont complètement miscibles dans toutes les proportions. Les travaux de sortie pour *Au* et *Pd* sont très similaires (5,3 et 5,6 eV respectivement) et les électronégativités sont identiques [51]. Ces deux métaux se cristallisent en système cristallin cubique à faces centrées (cfc). Le décalage dans le paramètre de réseau entre les deux éléments est d'environ 5 % (4,078 Å pour *Au* et 3,890 Å pour *Pd*) [52]. L'adsorption des atomes de *Pd* sur la surface *Au* (110) a fait l'objet d'intérêt dans plusieurs études expérimentales et théoriques récentes [29-31, 53]. La surface (110) de l'alliage présente une reconstruction (1x2) en mode rangée manquante comme c'est le cas pour la surface pure *Au* (110) [32, 54, 55].

Par ailleurs, on sait que l'or diffuse facilement même à basse température, à cause de sa température de fusion qui le rend très mobile. En revanche, son énergie de surface est très faible comparée à celle du *Pd* (1,63 J.m<sup>-2</sup> pour *Au* et 2,04 J.m<sup>-2</sup> pour *Pd*) et par conséquent, on s'attend à ce qu'il se ségrégue largement à la surface des alliages *Pd – Au* [1]. Dans les résultats donnés par I. Atanasov et col. [33], il a été conclu que pour différentes concentrations d'atomes de *Pd* : 25 %, 50 % et 75 %, trois structures d'alliages de surface ordonnées sont observées, à savoir *Au<sub>3</sub>Pd*, *AuPd* et *AuPd<sub>3</sub>*, respectivement ; comme il est illustré sur la fig.(III.1) ci-dessous :



**Fig. III.1** : Représentation schématique des trois structures d'alliages de surface métallique ordonnées, obtenues par dépôt de différentes concentrations d'atomes de Pd sur la surface propre de l'*Au* (110) : (a)  $Au_3Pd$ , (b)  $AuPd$  et (c)  $AuPd_3$ .

Comme le montre la figure, en fonction de la concentration des atomes de Pd déposés, la surface du mélange se forme soit dans la deuxième couche atomique sous-jacente à une première couche atomique d'atomes d'or (cas des systèmes  $Au_3Pd$  et  $AuPd$ ), soit dans la seconde et première couche atomique du substrat (cas du système  $AuPd_3$ ).



jusqu' aux seconds voisins. Nous avons utilisé les résultats numériques donnés par les calculs de Wu et *al*, pour déterminer les constantes de forces dont nous aurons besoin dans les calculs [58]. Ainsi pour des paires atomiques  $Au - Au$ ,  $Au - Pd$  et  $Pd - Pd$ , premier et second voisins, les constantes de forces que nous avons retrouvé sont regroupées, avec les longueurs de liaisons correspondantes, dans le tableau ci -dessous.

Type de pair	Longueur de liaison (Å)	Constante de force ( $J.m^{-2}$ )
$(Au - Au)^1$	2.88	<b>38.60</b>
$(Pd - Pd)^1$	2.75	<b>44.80</b>
$(Au - Pd)^1$	2.81	<b>41.36</b>
$(Au - Au)^2$	4.08	<b>02.99</b>
$(Pd - Pd)^2$	3.89	<b>04.48</b>
$(Au - Pd)^2$	3.98	<b>03.20</b>

**Tab.III.1 :** Constantes de forces, premiers et seconds voisins, en fonction des longueurs des liaisons atomiques, d'après les résultats numériques de Wu et *al* [58].

En écrivant l'équation du mouvement illustrée au premier chapitre pour un atome de l'or situé dans la région du volume, nous obtenons suivant les trois directions cartésiennes (x, y et z), les équations suivantes

$$\begin{aligned}
 & [\Omega^2 + 2 \cos 2\varphi_x + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + r_1 \cos 2\varphi_x (\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 + r_1)]. u_x(A) \\
 & - [\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})]. u_y(A) \\
 & + i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + r_1 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})]. u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [-\sqrt{2} \sin \varphi_x \sin \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1})]. u_x(A) + [\Omega^2 + 2 \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) + 2r_1 \cos 2\varphi_y \\
 & - 2(2 + r_1)]. u_y(A) + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})]. u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & i[\sin \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta - \zeta^{-1}) + r_1 \sin 2\varphi_x (\zeta^2 - \zeta^{-2})]. u_x(A) \\
 & + i[\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x (\zeta - \zeta^{-1})]. u_y(A) + [\Omega^2 + \cos \varphi_x \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) \\
 & + (1 + r_1 \cos 2\varphi_x)(\zeta^2 + \zeta^{-2}) - 2(2 + r_1)]. u_z(A) = 0 \quad \text{(III. 1)}
 \end{aligned}$$

$\Omega^2 = \frac{M_{Au}}{k_1} \omega^2$  est la fréquence normalisée,  $r_1 = \frac{k_2}{k_1}$  est le rapport des constantes de force,  $k_1$  et  $k_2$ , premier et second voisins respectivement.

$\zeta$  étant le facteur de phase générique pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence le long de la direction cartésien  $oz$ .

$\varphi_x, \varphi_y$ : sont des facteurs donnés par  $\varphi_x = \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right) q_x$  et  $\varphi_y = \left(\frac{a}{2}\right) q_y$ , Où  $q_x$  et  $q_y$  désignent les composantes, du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  du réseau réciproque, suivant les directions  $x$  et  $y$ .

On peut réécrire le système des trois équations de mouvement (III.1), sous une forme matricielle de la manière suivante

$$[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, r_1)]|U\rangle = |0\rangle \quad \text{(III. 2)}$$

Où  $I$  est une matrice identité et  $D$  étant la matrice dynamique en volume de taille (3x3), donnée par

$$D = \begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d_3 \\ d_2 & d_4 & d_5 \\ d_3 & d_5 & d_6 \end{bmatrix}$$

Avec

$$d_1 = [2(2 + r_1) - 2 \cdot \cos 2\varphi_x - \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y (\zeta + \zeta^{-1}) - r_1 \cdot \cos 2\varphi_x \cdot (\zeta^2 + \zeta^{-2})]$$

$$d_2 = [\sqrt{2} \cdot \sin \varphi_x \cdot \sin \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1})]$$

$$d_3 = -i \cdot [\sin \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta - \zeta^{-1}) + r_1 \cdot \sin 2\varphi_x \cdot (\zeta^2 - \zeta^{-2})]$$

$$d_4 = [2(2 + r_1) - 2r_1 \cdot \cos 2\varphi_y - 2 \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1})]$$

$$d_5 = -i \cdot [\sqrt{2} \sin \varphi_y \cos \varphi_x \cdot (\zeta - \zeta^{-1})]$$

$$d_6 = [2(2 + r_1) - \cos \varphi_x \cdot \cos \varphi_y \cdot (\zeta + \zeta^{-1}) - (1 + r_1 \cdot \cos 2\varphi_x) \cdot (\zeta^2 + \zeta^{-2})]$$

Afin que le système d'équations précédents admet des solutions non triviales il faut que son déterminant soit nul, soit :

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{\varphi_x}, e^{\varphi_y}, \zeta, r_1)] = 0 \quad (III. 3)$$

Ceci conduit à une équation séculaire caractéristique de la variable  $\zeta$  de degré 6, dans laquelle les termes  $A_n$  représentent des coefficients qui sont donnés en fonctions des grandeurs  $\Omega$ ,  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$ , et  $\lambda_0$ .

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 + A_5\zeta^7 + A_6\zeta^8 = 0 \quad (III. 3)$$

Dun point de physique, on ne doit considérer que les solutions physiquement acceptables parmi les racines afin d'atteindre la condition d'évanescence qui est  $\zeta < 1$ . Puisque ces solutions sont formées dans la base des modes évanescents donc le champ d'évanescence est déterminé pour les systèmes alliage métalliques ordonnées considérés, à savoir : Au<sub>3</sub>Pd/Au (110), AuPd/Au (110), AuPd<sub>3</sub>/Au (110) et Au / Cu (111).

### III. 4 Dynamique vibrationnelle des systèmes de surface alliage

La présence d'une surface propre ou couverte d'un adsorbat dans un solide cristallin, brise la symétrie de translation dans la direction normale au plan contenant la surface et conduit généralement à des changements dans les fréquences des modes et à des changements dans les amplitudes de déplacement et les vitesses des atomes ou des ions. L'emploi d'une méthode compatible et appropriée est nécessaire pour l'étude dynamique du réseau. Dans notre travail, nous avons opté pour la méthode de raccordement décrite en détail précédemment dans le premier chapitre.

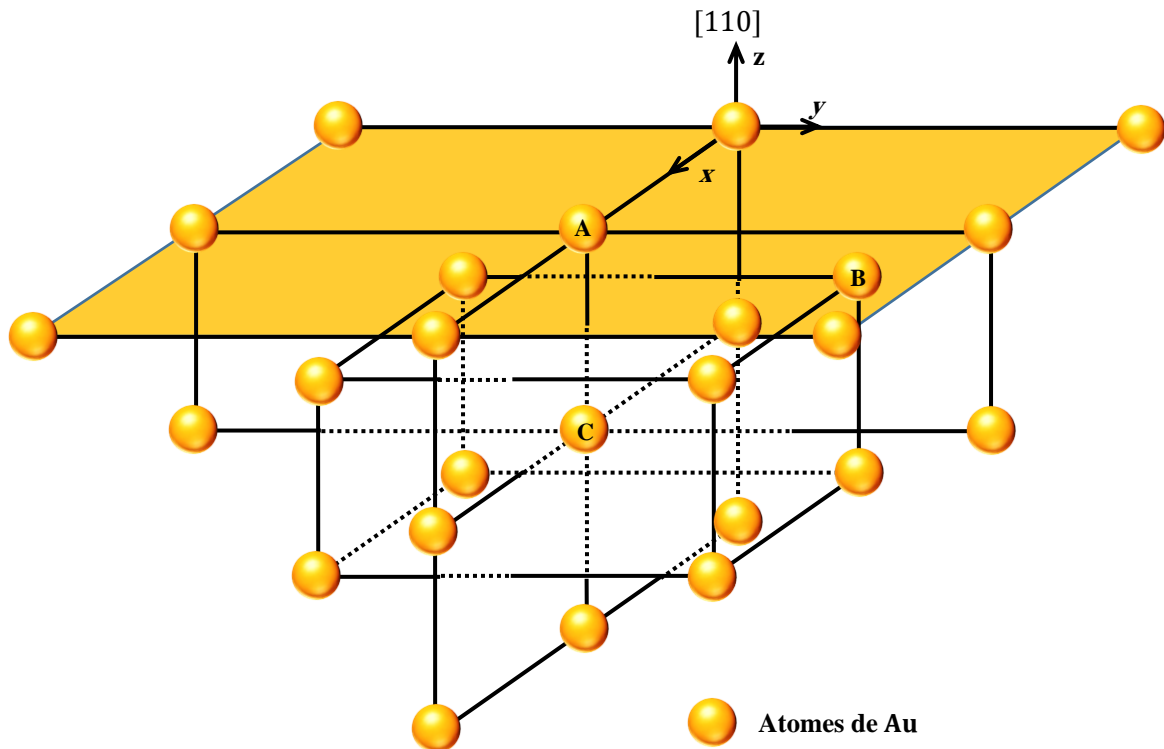
D'une façon générale, une surface est obtenue en coupant toutes les liaisons entre deux plans cristallographiques adjacents selon une direction bien déterminée. La rupture de ces liaisons modifie les forces agissant sur les atomes et la structure des premiers plans de surface n'est pas forcément la même que celle des plans à l'intérieur du volume [56]. Afin de décrire l'arrangement des atomes en surface, on définit de nouvelles mailles bidimensionnelles caractérisant la position des atomes dans le premier plan de surface.

Le dépôt d'un métal B sur une surface métallique A peut former un alliage en surface, ordonnée ou désordonnée, s'étalant sur quelques couches atomiques. Des études expérimentales et théoriques montrent que la formation d'un alliage de surface ou interfacial est possible dans de nombreux couples métal sur métal [57].

Avant de passer à l'étude dynamique des trois structures de nanoalliages de surfaces ordonnées  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ ,  $AuPd_3$ , obtenues pour différentes concentrations d'atomes de Pd déposées sur un substrat de surface  $Au(110)$ , nous avons jugé utile de faire une étude préliminaire de la dynamique vibrationnelle du système de surface propre  $Au(110)$  afin de voir l'effet des atomes de Pd déposés en surface.

### III. 4. 1 Surface (110) d'un substrat d'Or

L'environnement atomique au niveau de la surface propre d'un substrat d'or est schématisé sur la Fig. (III. 3) ci-dessous suivant la direction  $[110]$ . En général, le plan (110) dans les métaux cubiques à faces centrées (cfc), comme dans notre cas, est beaucoup moins dense par rapport aux autres plans (111) ou (100). Il peut être considéré comme un assemblage de rangées compactes  $[110]$  situées alternativement à deux niveaux.



**Fig. III. 3 :** Environnement atomique au niveau de la surface propre d'un substrat d'or.

Dans cette surface, les atomes peuvent se déplacer dans les trois directions cartésiennes. L'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), et (C) de la Fig. (III. 3) permet d'avoir un système contenant plus d'inconnues (15) que d'équations (9). Celui-ci peut se mettre sous la forme matricielle suivante

$$[M_{a1}]|U\rangle = |0\rangle \tag{III. 4}$$

$$\dim [M_{d1}] = 9 \times 15$$

$$\dim |u\rangle = 15 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 9 \times 1$$

$|u\rangle$  constitue un vecteur colonne, décrivant les amplitudes vibrationnelles de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone de Brillouin, du système de surface propre  $Au(110)$ .

$M_{d1}$  constitue la matrice dynamique du système de surface propre  $Au(110)$  de dimension  $(9 \times 15)$  Elle est donnée par

$e_1$	0	0	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0	0	0	0
0	$e_7$	0	$e_3$	$2 \cdot e_2$	$e_8$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	$e_9$	$e_4$	$e_8$	$e_2$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0	0	0	0
$e_{10}$	$e_{11}$	$e_{12}$	$e_{13}$	0	0	$e_{10}$	$e_{11}$	$-e_{12}$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0
$e_{11}$	$2 \cdot e_{10}$	$e_{14}$	0	$e_{15}$	0	$e_{11}$	$2 \cdot e_{10}$	$-e_{14}$	0	0	0	0	0	0
$e_{12}$	$e_{14}$	$e_{10}$	0	0	$e_{16}$	$-e_{12}$	$-e_{14}$	$e_{10}$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0
$e_5$	0	$-e_6$	$e_2$	$e_3$	$-e_4$	$e_{17}$	0	0	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	0	$e_6$
0	0	0	$e_3$	$2 \cdot e_2$	$-e_8$	0	$e_{15}$	0	$e_3$	$2 \cdot e_2$	$e_8$	0	0	0
$-e_6$	0	$e_5-1$	$-e_4$	$-e_8$	$e_2$	0	0	$2 \cdot e_9$	$e_4$	$e_8$	$e_2$	$e_6$	0	$e_5-1$

Les éléments  $e_{ij}$  de cette matrice dynamique sont définis et donnés dans l'annexe (A. 1) vers la fin de cette thèse.

III. 4.2 Système de nanoalliage de surface alliage  $Au_3Pd$

L'environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface  $Au_3Pd$  est schématisé sur la Fig. (III. 4) ci-dessous, suivant la direction  $[110]$ . L'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C), (D), (E) et (F) de la Fig. (III. 4) permet d'avoir un système contenant plus d'inconnues (24) que d'équations (18). Celui-ci peut se mettre sous la forme matricielle suivante

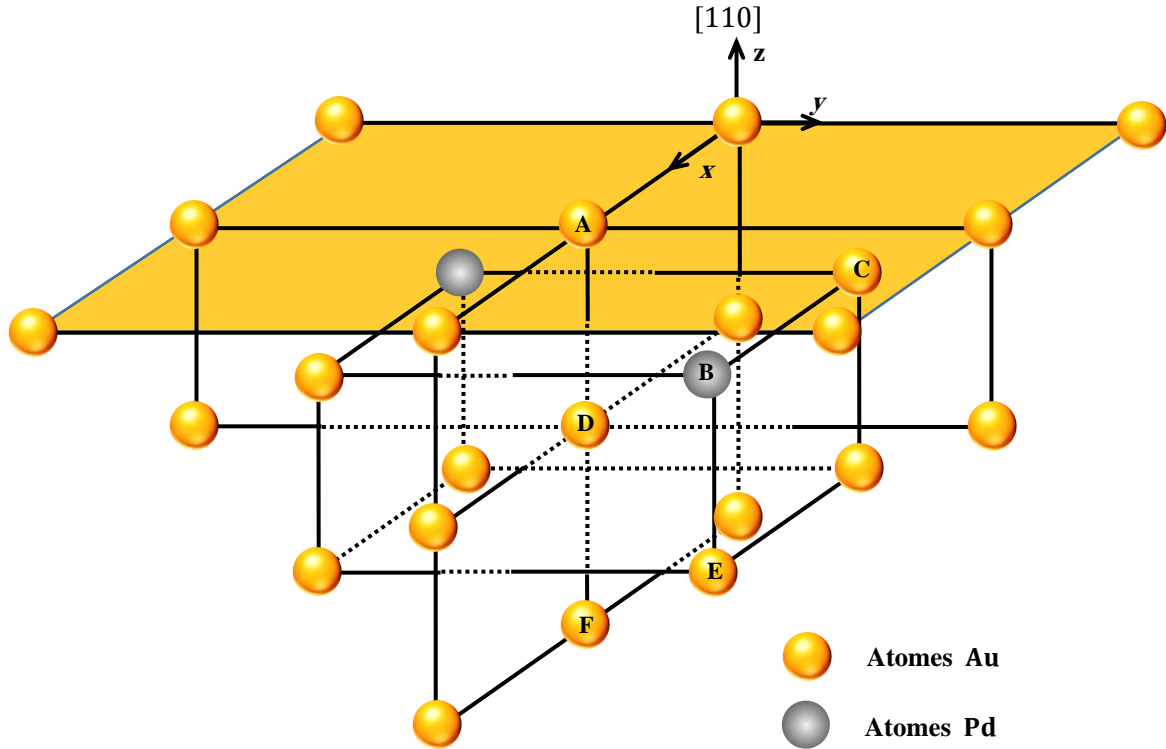


Fig. III. 4 : Environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface  $Au_3Pd$ .

$$[M_{d2}]|U\rangle = |0\rangle \tag{III. 5}$$

$$\dim [M_{d2}] = 18 \times 24$$

$$\dim |U\rangle = 24 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 18 \times 1$$

$|u\rangle$  Constitue un vecteur colonne, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone, du système de nanoalliage de surface  $Au_3Pd$ .

$M_{d2}$  donnée dans la page suivante, constitue la matrice dynamique du système de nanoalliage de surface  $Au_3Pd$  de dimension  $(18 \times 24)$ , dont les éléments  $e_{ij}$  sont définis et donnés dans l'annexe (A. 2) de cette thèse.



III. 4.3 Système de nanoalliage de surface alliage AuPd

L'environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface AuPd est schématisé sur la Fig. III. 5 ci-dessous suivant la direction [110]. L'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C), (D) et (E) de la Fig. III. 5 permet d'avoir un système contenant plus d'inconnues (21) que d'équations (15). Celui-ci peut se mettre sous la forme matricielle suivante

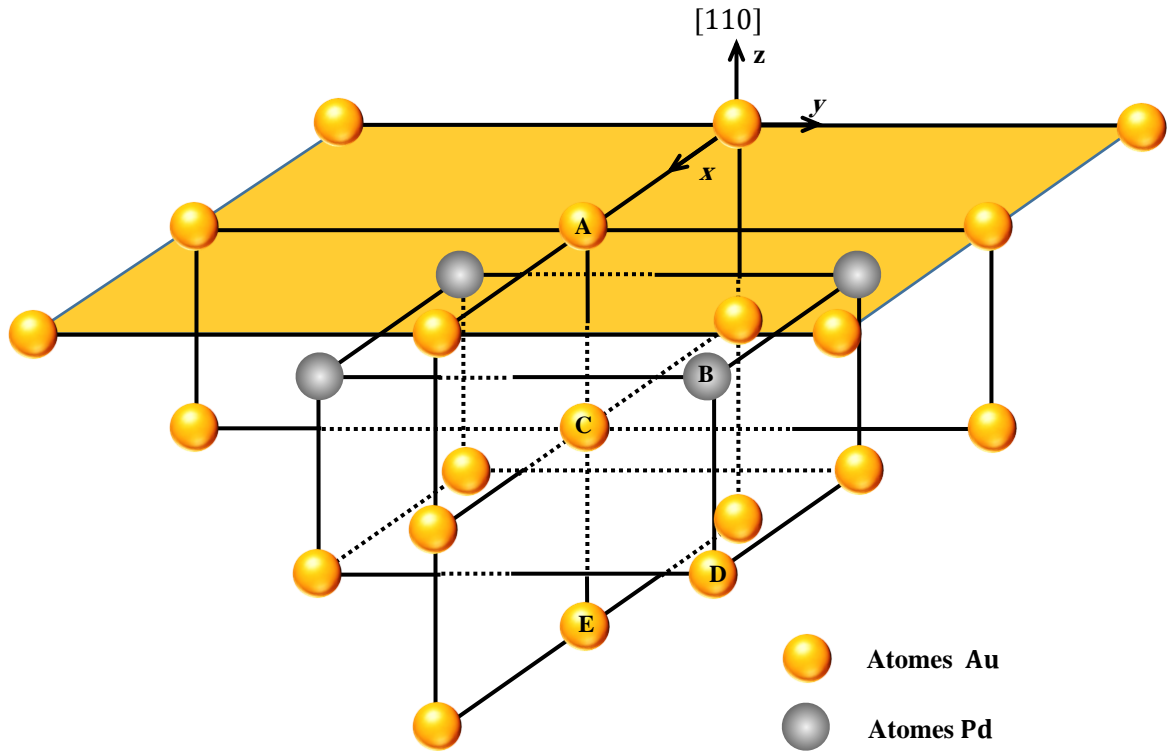


Fig. (III. 5) : Environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface AuPd.

$$[M_{d3}]|U\rangle = |0\rangle \tag{III. 6}$$

$$\dim [M_{d3}] = 15 \times 21$$

$$\dim |U\rangle = 21 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 15 \times 1$$

$|U\rangle$  constitue un vecteur colonne, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone, du système de nanoalliage de surface AuPd.

$M_{d3}$ , donnée dans la page suivante, constitue la matrice dynamique du système de nanoalliage de surface AuPd de dimension  $(15 \times 21)$ , dont les éléments  $e_{ij}$  sont définis dans l'annexe (A. 3) de cette thèse.

$e_1$	0	0	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	$e_7$	0	$e_3$	$2.e_2$	$e_8$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	$e_9$	$e_4$	$e_8$	$e_2$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{10}$	$e_{11}$	$e_{12}$	$e_{13}$	0	0	$e_{10}$	$e_{11}$	$-e_{12}$	$d_1$	0	$d_2$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{11}$	$2.e_{10}$	$e_{14}$	0	$e_{15}$	0	$e_{11}$	$2.e_{10}$	$-e_{14}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{12}$	$e_{14}$	$e_{10}$	0	0	$e_{16}$	$-e_{12}$	$-e_{14}$	$e_{10}$	$d_2$	0	$d_3$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_5$	0	$-e_6$	$e_2$	$e_3$	$-e_4$	$e_{17}$	0	0	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	$e_3$	$2.e_2$	$-e_8$	0	$e_7+2$	0	$d_5$	$2.d_4$	$d_7$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$-e_6$	0	$e_5-1$	$-e_4$	$-e_8$	$e_2$	0	0	$e_{18}$	$d_6$	$d_7$	$d_4$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	$d_1$	0	$-d_2$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	$e_{19}$	0	0	$d_8$	$d_9$	$-d_{10}$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	$d_9$	$2.d_8$	$d_{11}$	0	0	0	$d_9$	$2.d_8$	$-d_{11}$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	$-d_2$	0	$d_3$	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_8$	0	0	$e_{21}$	$-d_{10}$	$-d_{11}$	$d_8$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	$e_5$	0	$-e_6$	$d_4$	$d_5$	$-d_6$	$e_{22}$	0	0	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$e_5$	0	$e_6$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$d_5$	$2.d_4$	$-d_7$	0	$e_{20}$	0	$d_5$	$2.d_4$	$d_7$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	$-e_6$	0	$e_5-1$	$-d_6$	$-d_7$	$d_4$	0	0	$e_{23}$	$d_6$	$d_7$	$d_4$	$e_6$	0	$e_5-1$

III. 4.4 Système de nanoalliage de surface alliage  $AuPd_3$

L'environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface  $AuPd_3$  est schématisé sur la Fig. III. 6 ci-dessous suivant la direction  $[110]$ . L'écriture des équations de mouvement vibrationnel des atomes (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), et (H) de la Fig. III. 6 permet d'avoir un système contenant plus d'inconnues (20) que d'équations (24). Celui-ci peut se mettre sous la forme matricielle suivante :

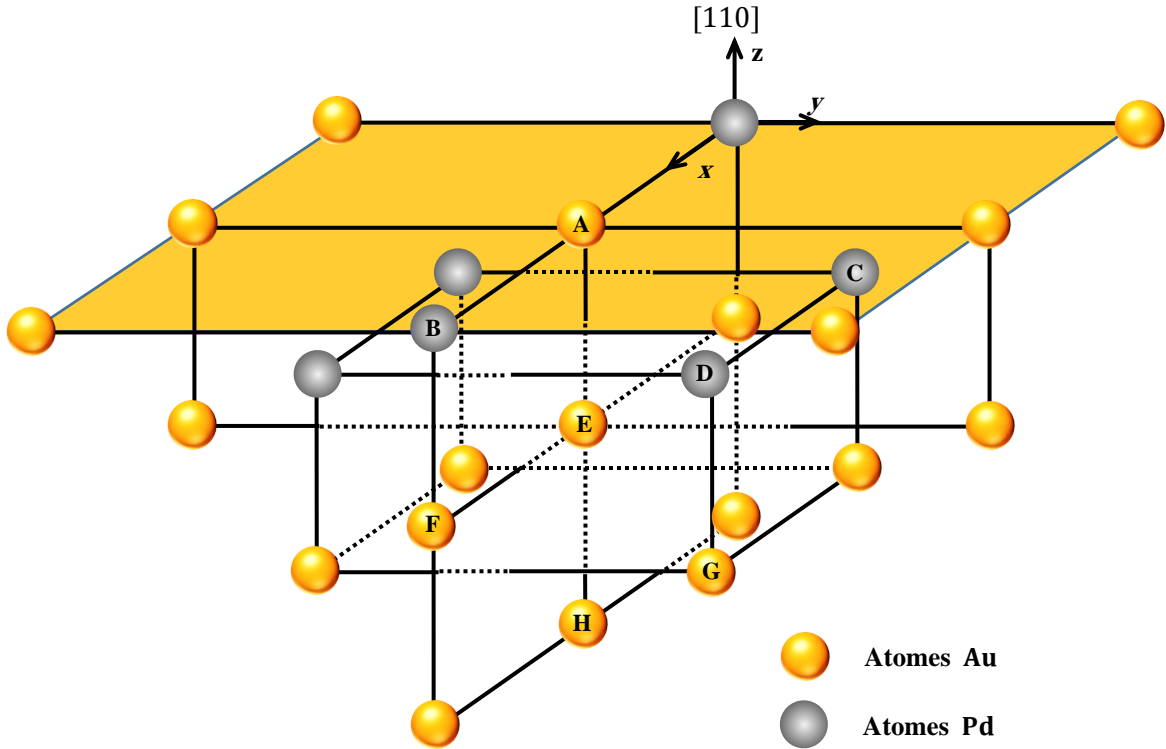


Fig. (III. 6) : Environnement atomique au niveau du système de nanoalliage de surface  $AuPd_3$ .

$$[M_{d4}]|U\rangle = |0\rangle \tag{III. 7}$$

$$\dim [M_{d4}] = 24 \times 30$$

$$\dim |U\rangle = 30 \times 1$$

$$\dim |0\rangle = 24 \times 1$$

$|U\rangle$  constitue un vecteur colonne, décrivant les déplacements vibrationnels de tous les atomes d'une maille élémentaire de la zone, du système de nanoalliage de surface  $AuPd_3$ .

$M_{d4}$ , donnée dans la page suivante, constitue la matrice dynamique relative au système de nanoalliage de surface  $AuPd_3$  de dimension  $(24 \times 30)$ , dont les éléments  $e_{ij}$  sont définis et donnés dans l'annexe (A. 4) de cette thèse.





### III. 5 Discussion et interprétation des résultats numériques

L'étude des courbes de dispersion est importante pour apprécier l'origine des caractéristiques spectrales dépendantes et indépendantes de la symétrie. Elles permettent également de calculer la fonction de distribution de fréquence (densité d'états), qui indique comment l'énergie est répartie entre les différentes branches des modes normaux.

Dans cette section, nous présentons et discutons les différents résultats obtenus sur la dynamique vibrationnelle ainsi que la thermodynamique des systèmes de nano alliages de surface ordonnée d'intérêt.

#### III. 5.1 Etats vibrationnels des systèmes de nano alliages de surface

Avant de passer à la dynamique vibrationnelle dans les nano-alliges de surface considérée et afin de relever l'impact direct des atomes de palladium adsorbés sur le substrat d'Au, nous avons, préalablement, déterminer la dispersion des phonons pour un substrat d'or en volume et au niveau de la surface propre Au (110), et ce dans le but de faire une comparaison. Nos résultats numériques ont été aussi comparés à d'autres résultats théorique rapportés par Heid *et al*, en se basant sur les calculs ab-initio [59].

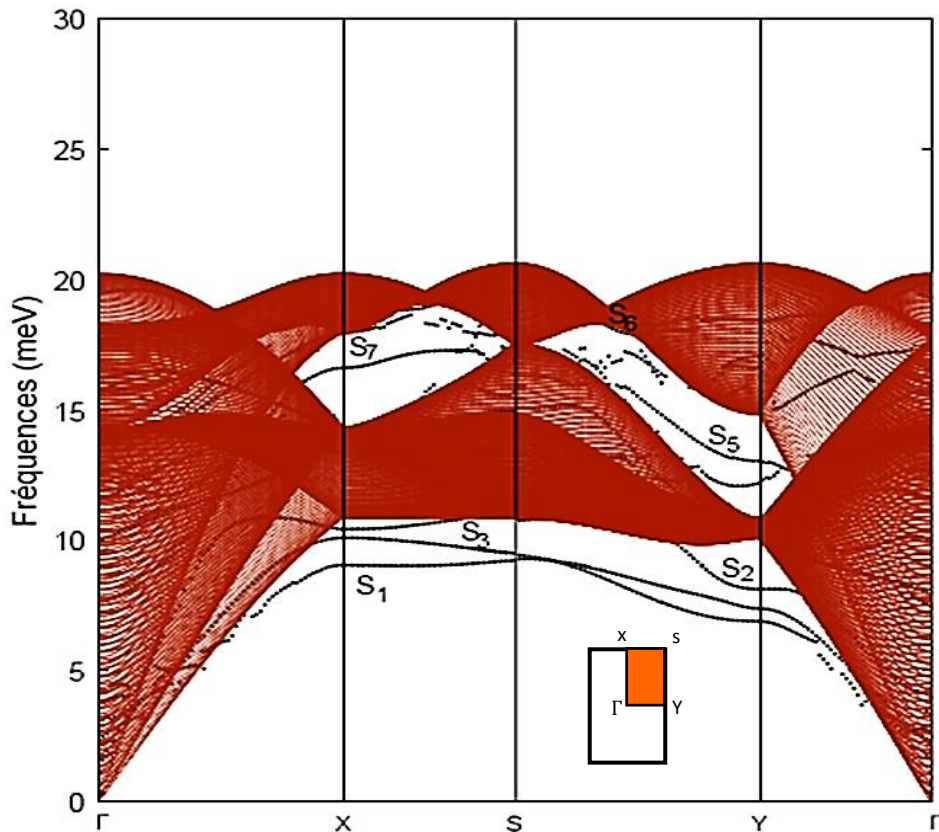
##### a- Surface propre de référence Au(110)

Sur la Fig. (III.7), les courbes de dispersion des phonons localisés en surface pour le système de surface propre Au(110), avec la bande de phonon de volume suivant les directions de haute symétrie, de la partie irréductible de la première zone de Brillouin,  $\overline{\Gamma X}$ ,  $\overline{XS}$ ,  $\overline{SY}$  et  $\overline{YT}$ . Les états de phonons localisés en surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Nous pouvons voir sur la figure trois branches de phonons de surface,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , situées en dessous de la limite inférieure de la bande des phonons de volume. Le plus bas d'entre elles, soit la branche  $S_1$ , correspond au mode de Rayleigh. A noter que ce mode, proche du point gamma pour les grandes longueurs d'onde, présente essentiellement des déplacements vibrationnels normaux à la surface Au (110). Cependant, aux courtes longueurs d'onde, son caractère vibrationnel change considérablement, car il est influencé par les couplages interatomiques.

De plus, nous pouvons, également, noter trois autres branches de phonons de surface, à savoir  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$ , apparaissant dans les deux régions de gap de la bande de phonons de volume. Il

est intéressant de rappeler que nos résultats numériques obtenus pour cette surface propre de référence sont généralement en bon accord avec les résultats rapportés par Heid et col. [59] ; nous utilisons les mêmes appellations que ces auteurs pour indiquer les phonons de surface et les résonances.

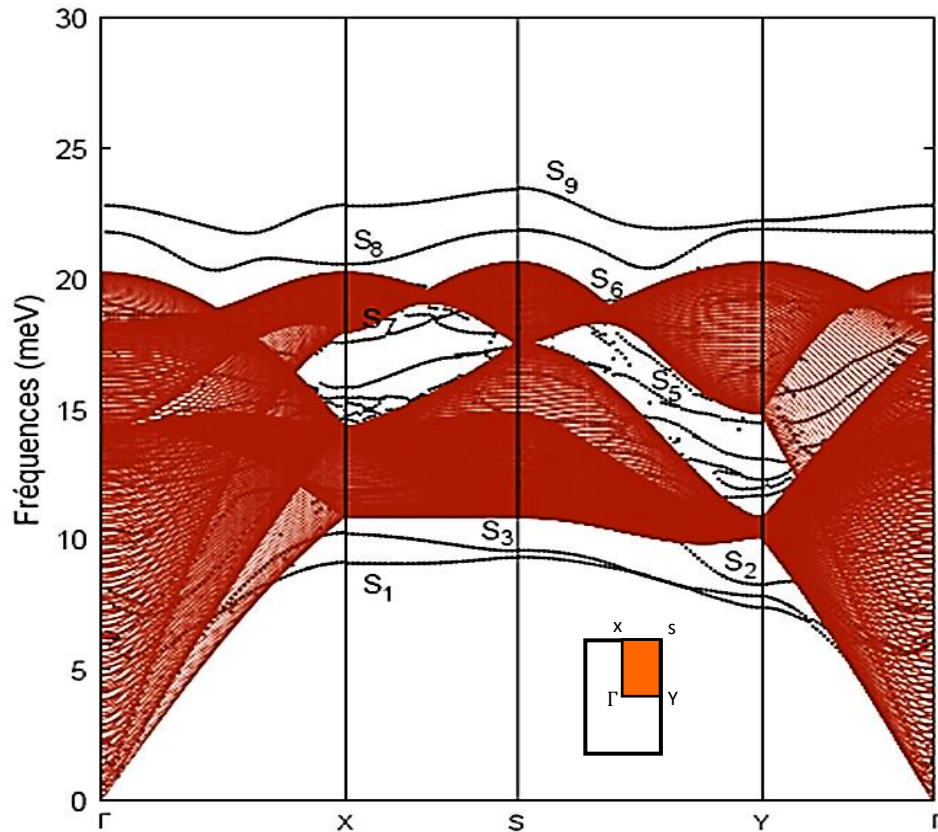


**Fig. (III. 7) :** Courbes de dispersion des phonons de surface, tracées pour le système de surface propre Au(100) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

### b- Nano alliage de surface $Au_3Pd$

Sur la Fig. (III. 8) sont représentées les courbes de dispersion obtenues à partir de notre calcul pour le système nano alliage de surface ordonnée  $Au_3Pd$ , le long des directions de hautes symétries, de la partie irréductible de la première zone de Brillouin,  $\overline{\Gamma X}$ ,  $\overline{XS}$ ,  $\overline{SY}$  et  $\overline{Y\Gamma}$ . Comme le montre cette figure, on constate que les branches des phonons de surface  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , obtenues pour le système de surface propre Au (110), sont maintenues, mais légèrement poussées vers les hautes énergies. C'est également le cas des branches  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$ .

Par ailleurs, ce système de surface alliage présente de nouvelles branches de phonons de surface ; certains d'entre eux sont situés dans les deux régions de gaps du volume. Cependant, deux branches, notées  $S_8$  et  $S_9$ , sont observées aux hautes énergies au-dessus de la limite supérieure de la bande de phonons du volume.



**Fig. (III. 8) :** Courbes de dispersion des phonons de surface tracées pour le système de surface alliage ordonné  $Au_3Pd$  avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

Ces nouvelles branches de phonons sont dues à la présence d'atomes de palladium dans la deuxième couche atomique du substrat d'or. Ces atomes ont formé de nouvelles liaisons, ce qui a donné naissance à des phonons de surface supplémentaires, comme on le verra dans les spectres de la densité d'états vibrationnels.

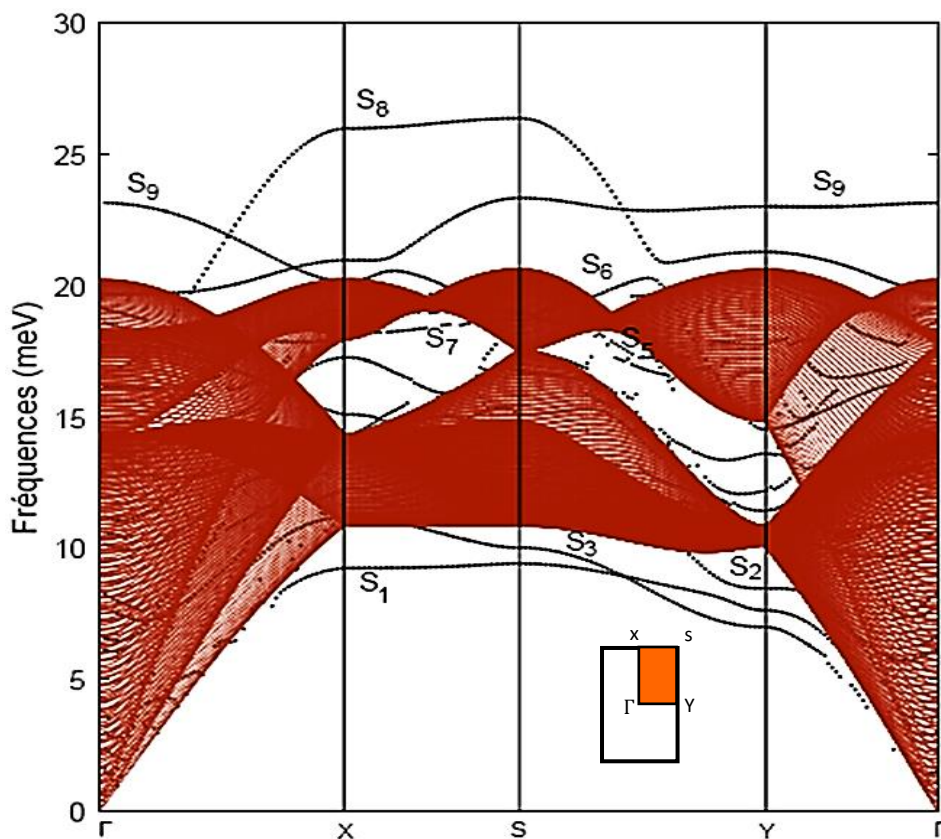
### c- Nano alliage de surface $AuPd$

La Fig. (III. 9) montre les courbes de dispersion correspondant au système d'alliage de surface ordonné  $AuPd$ . Par rapport au système d'alliage de surface  $Au_3Pd$ , on constate que les deux branches  $S_1$  et  $S_2$  sont conservées. Il en est de même pour le mode  $S_3$ , mais seulement poussé vers les hautes énergies selon les deux directions de haute symétrie  $\overline{\Gamma X}$ ,

$\overline{XS}$ , et vers les basses énergies, suivant les deux autres directions de hautes symétries, soit  $\overline{SY}$  et  $\overline{Y\Gamma}$ .

Par ailleurs, en ce qui concerne les modes  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$ , ils sont également maintenus mais poussés vers les hautes énergies. En particulier, le mode  $S_5$  est presque noyé dans la bande des phonons du volume et le mode  $S_6$  est partiellement au-dessus de la bande des phonons du volume selon les deux directions de hautes symétries  $\overline{\Gamma X}$  et  $\overline{XS}$ .

De plus, on peut noter que les branches de phonons  $S_8$  et  $S_9$ , sont maintenues avec quelques différences. En effet, on voit que le mode  $S_9$  présente des différences au point X et le mode  $S_8$  est poussé vers les basses énergies au centre de la zone de Brillouin et vers les hautes énergies aux frontières de cette dernière. Cependant, on peut observer sur la figure la disparition de certains modes dans les deux régions de gap de la bande de phonons du volume.

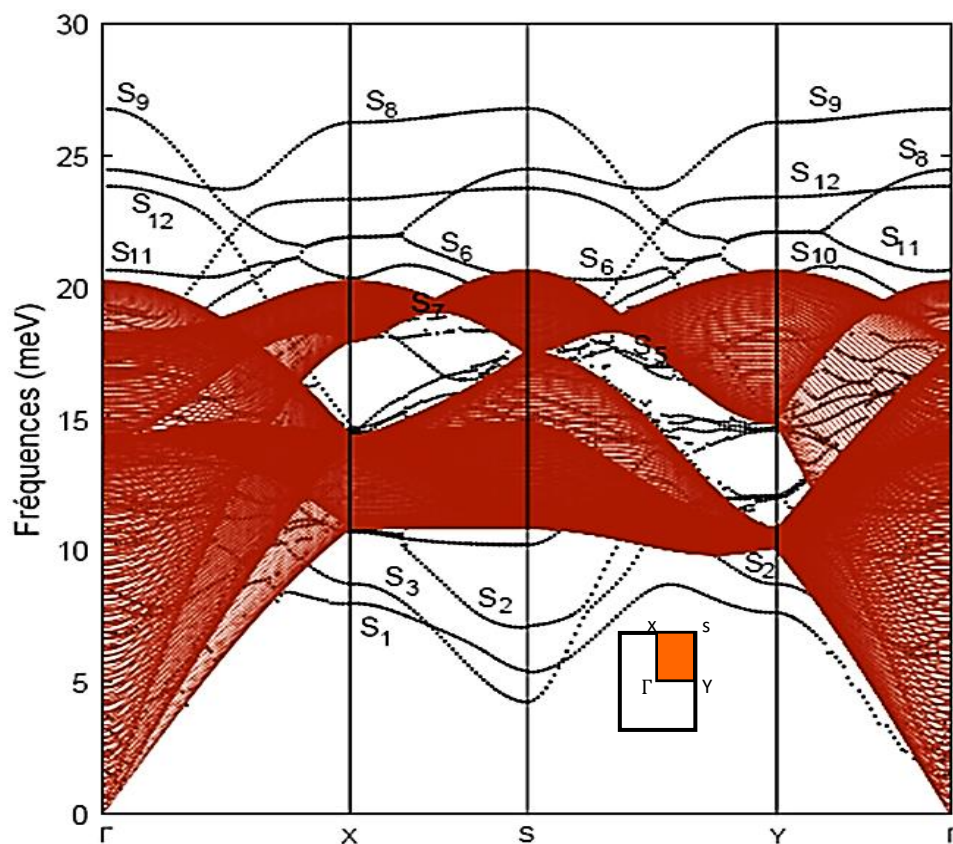


**Fig. (III. 9) :** Courbes de dispersion des phonons de surface tracées pour le système de surface alliage ordonné AuPd avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

D'un point de vue analytique, ces changements sont associés à l'augmentation de la concentration en atomes de palladium, passant de 25 % dans le système  $Au_3Pd$ , à 50 % pour le système  $AuPd$ .

#### d- Nanoalliage de surface $AuPd_3$

Les courbes de dispersion de phonons correspondant au système de nano alliage de surface  $AuPd_3$  sont représentées sur la Fig. III. 10. Par rapport aux systèmes de surface précédents, on peut voir que les modes  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$ , sont maintenus mais fortement modifiés près du point S dans la première zone Brillouin.



**Fig. (III. 10) :** Les courbes de dispersion des phonons de surface tracées pour le système de surface alliage ordonnée  $AuPd_3$  avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par des lignes en pointillés.

En effet, autour de ce point, les modes sont décalés vers les basses énergies. De même, on peut voir sur la figure que les modes  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ , et  $S_9$ , sont maintenus mais décalés vers les hautes énergies du fait de l'augmentation de la concentration des atomes de palladium déposés, dont la valeur est de 75 % pour ce système de surface.

Cependant, la caractéristique principale concernant ce système de nano alliage de surface ordonnée est l'apparition de plusieurs nouvelles branches de phonons de surface. Elles sont réparties sur une large gamme d'énergie, allant de faibles énergies aux énergies plus élevées. Par exemple, aux basses énergies, nous pouvons voir l'apparition d'une branche de fréquence juste en dessous de la bande des phonons de volume, au-dessus de la branche  $S_2$ , le long des deux directions de hautes symétries  $\overline{XS}$  et  $\overline{SY}$ .

De plus, nous pouvons voir plusieurs branches situées dans les deux régions gap du volume et trois nouveaux modes localisés,  $S_{10}$ ,  $S_{11}$ , et  $S_{12}$  observés au-dessus de la limite supérieure de la bande des phonons du volume.

Ces nouvelles branches sont dus à l'augmentation de la concentration des atomes de palladium déposés, à 75 % entraînant une augmentation de nombre d'interactions entre Pd et Au conduisant à des modifications plus significatives des modes de vibration.

Les résultats obtenus, pour les nanostructures d'alliages de surface ordonnés étudiées, montrent très clairement une forte dépendance entre les courbes de dispersion et la concentration des atomes de palladium déposés sur la surface substrat Au (110). En effet, il semble que le nombre de branches de phonons de surface augmente en fonction de cette concentration.

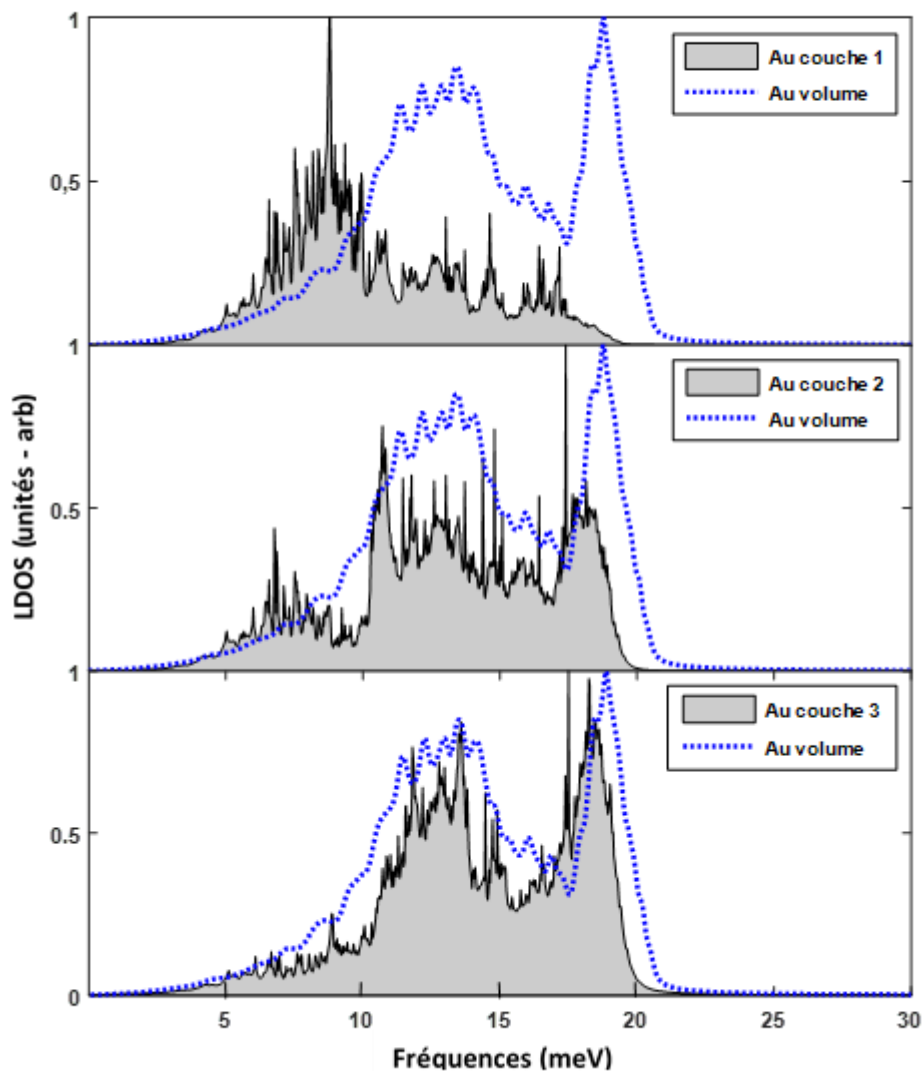
D'une manière générale, les résultats obtenus, pour les trois nanostructures d'alliages de surface ordonné, montrent que les branches  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$  obtenus pour le système de surface de référence Au (110) sont maintenues mais légèrement poussées vers les hautes énergies. Ce résultat, associé à la présence d'atomes de Pd à la surface conduisant à une augmentation des valeurs des constantes de force premier et deuxième voisins qui sont respectivement  $3,20 \text{ J.m}^{-2}$ ,  $38,60 \text{ J.m}^{-2}$ , entre les atomes d'Au ( $Au - Au$ ) pour le surface propre Au (110) et  $4,48 \text{ J.m}^{-2}$ , et  $41,36 \text{ J.m}^{-2}$  entre les atomes Au et Pd ( $Au - Pd$ ) pour les nanostructures d'alliages de surface ordonnée étudiées (voir le Tableau. (III.1)). Ce résultat important indique une forte dépendance entre la vibration des atomes et le champ de force atomique. En effet, une augmentation de ce champ de force entraîne une augmentation de l'amplitude des vibrations, et par conséquent les états localisés sont poussés vers des énergies plus élevées.

### III. 5.2 Densité d'état vibrationnelle locale

La densité d'état vibrationnelle locale (LDOS) par site atomique, dans la zone des couches atomiques limites des alliages de surface, pour les systèmes d'alliages de surface

ordonnée considérés peut être déterminée directement à partir des matrices dynamiques retrouvées  $[M_d]$ , en utilisant formalisme des fonctions de Green de l'espace réel correspondant. Dans cette combinaison, les densités d'états sont données, en unités arbitraires en fonction de la fréquence normalisée dans la zone de Brillouin, par l'expression (I. 24).

Les calculs doivent être comparés à ceux de la surface propre  $Au$  (110) et à ceux du volume, afin d'en extraire les similitudes et les différences. Les figures (III.11) jusqu'à (III.14) montrent les spectres des densités d'états en fonction de la fréquence obtenue à partir des courbes de dispersion.

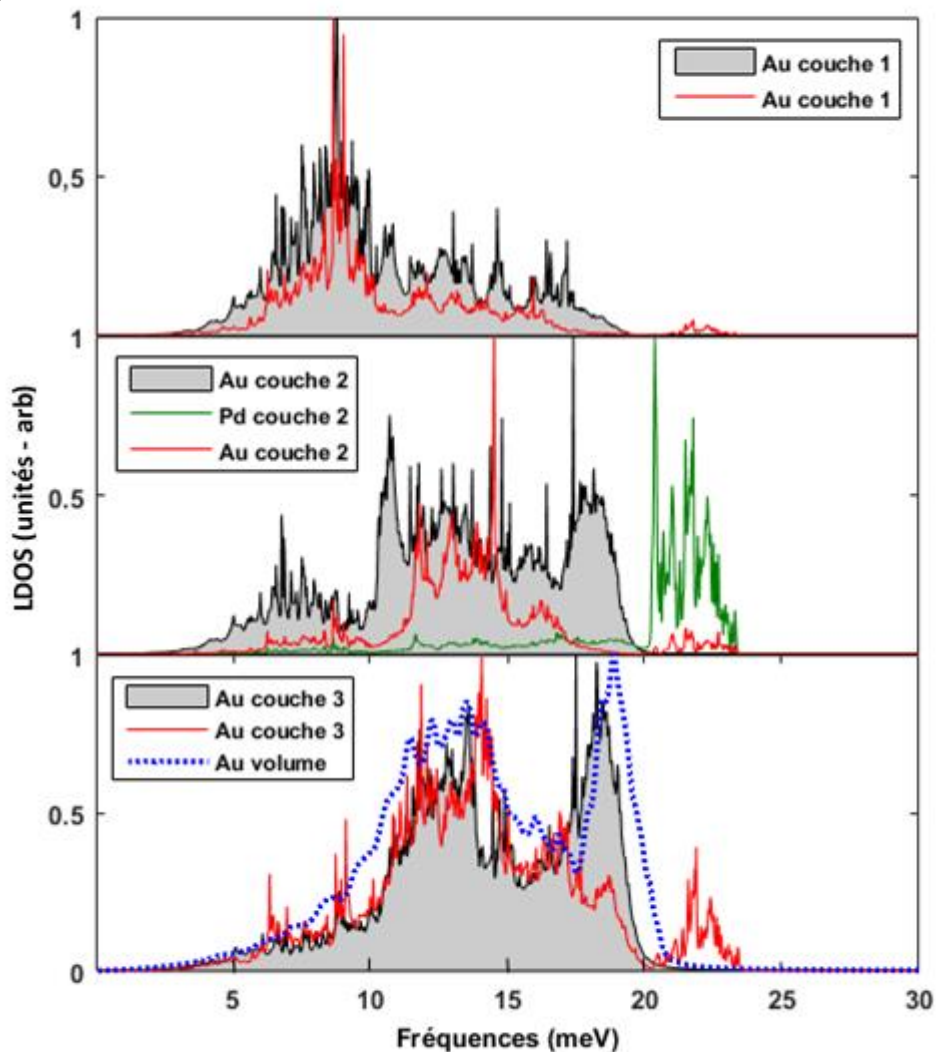


**Fig. III.11 :** Densités d'états vibrationnelles des sites atomiques Au dans le système de surface propre Au(110). Un spectre référentiel est également présenté, celui de l'or en volume.

À titre préliminaire, nous pouvons noter que les densités d'états vibrationnelles locales, correspondant à la surface propre Au (110) et aux trois systèmes de surface alliage ordonnés, diffèrent significativement de celles du volume.

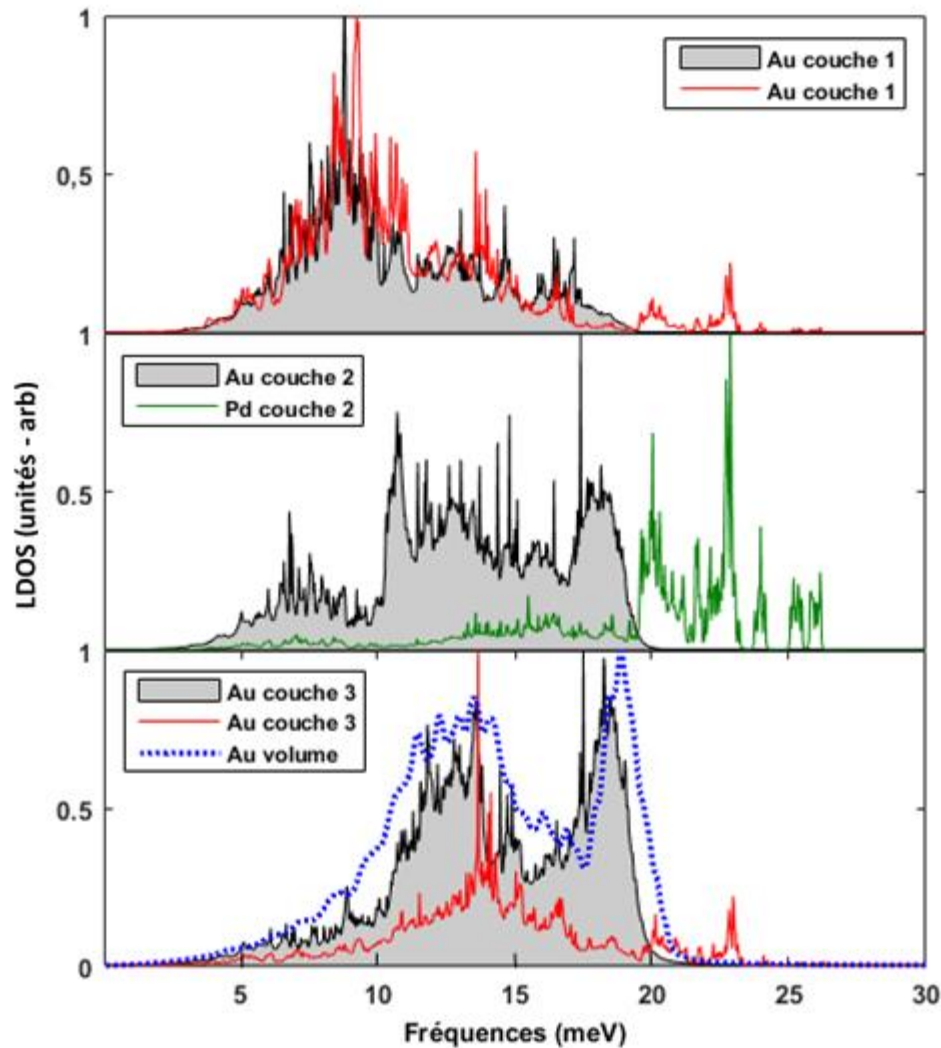
Sur les figures, une réduction significative notée dans les spectres LDOS des atomes de la couche supérieure par rapport à celui du volume avec un déplacement vers les hautes fréquences. Cette caractéristique spectrale peut être associée à la réduction du nombre de coordination de 18 dans le volume à 11 dans les systèmes surfaciques, entraînant une modification des propriétés élastiques. En effet, on peut voir, sur la Fig. (III.11), relative au système surface propre (110), la disparition de ce comportement spectral pour les atomes appartenant aux couches profondes (troisième couche par exemple).

Par ailleurs, sur la Fig. (III.12) montrant les LDOS correspondant au système d'alliage de surface  $\text{Au}_3\text{Pd}$ , nous pouvons constater une réduction spectaculaire du spectre des atomes d'Au au niveau de la couche atomique la plus élevée de ce système d'alliage de surface, par rapport à celui du système de surface propre, avec un léger décalage vers les hautes fréquences.



**Fig. III.12 :** Densités d'états vibrationnelles des sites atomiques Au et Pd dans le système de surface alliage ordonné  $\text{Au}_3\text{Pd}$ . Deux spectres référentiels sont également présentés, celui de l'or en volume et celui de la surface propre Au(110).

Ce comportement est dû à la présence des atomes de Pd dans la deuxième couche atomique, conduisant à un transfert net d'activité vibrationnelle des sites Au vers les sites Pd, qui rappelle le transfert de charge de l'or vers les sites de Pd [60]. Cependant, lorsque l'on se rapproche de la région de volume (les couches plus profondes), on peut noter la disparition de cette caractéristique spectrale.

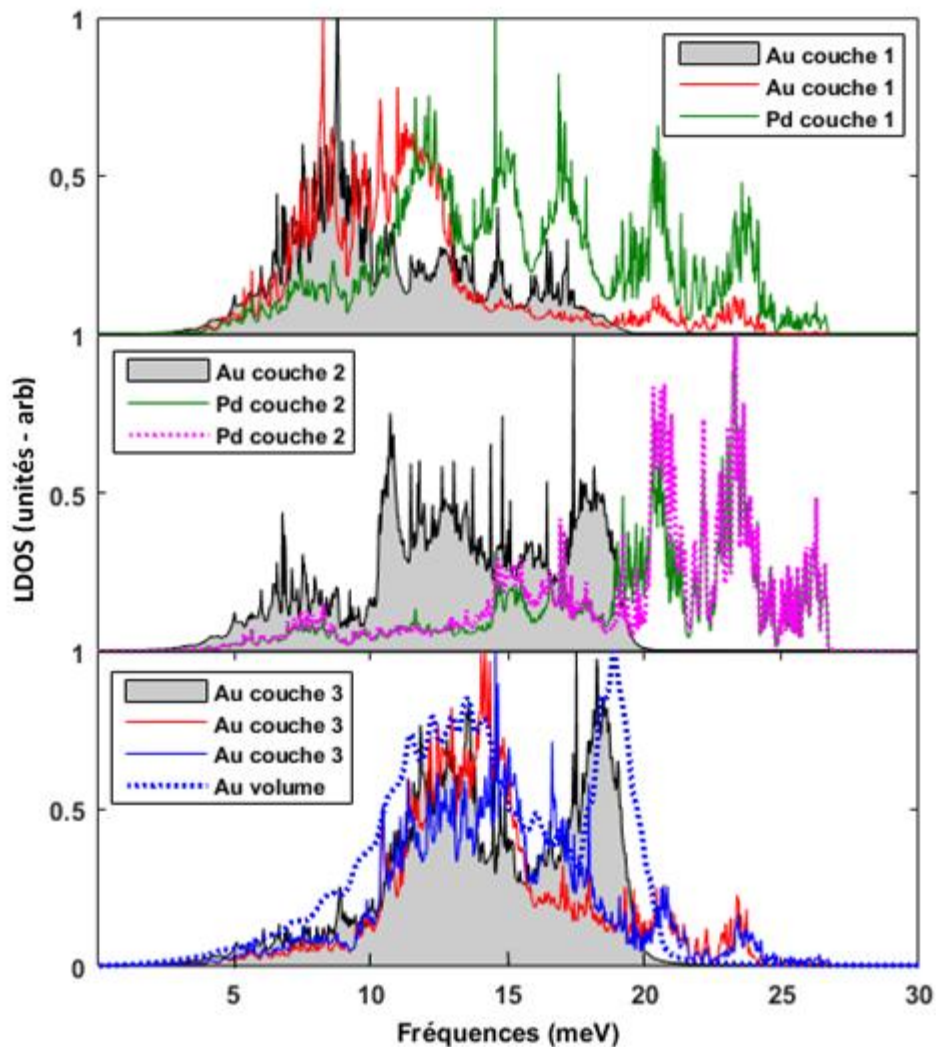


**Fig. III.13 :** Densités d'états vibrationnelles des sites atomiques Au et Pd dans le système de surface alliage ordonné AuPd. Deux spectres référentiels sont également présentés, celui de l'or en volume et celui de la surface propre Au(110).

Sur la Fig. (III. 13), qui donne les LDOS calculées pour le système de surface alliage ordonné AuPd, on peut voir que le spectre des densités des atomes d'Au à la surface (première couche) est légèrement affecté par la présence des atomes de Pd, comparée à celle

des atomes Au de la troisième couche atomique dans laquelle nous avons noté une réduction spectaculaire du spectre.

Concernant le LDOS correspondant au système de surface alliage ordonnée  $\text{AuPd}_3$ , représenté sur la Fig. (III. 14), nous pouvons voir l'effet impressionnant de l'augmentation de la concentration des atomes de Pd en surface, qui affecte le spectre LDOS des atomes d'Au à la surface (première couche), ainsi que ceux de la troisième couche atomique. Nous pouvons d'abord constater que le spectre est décalé vers le haut dans la première couche et vers le bas dans la troisième couche. On peut également noter que les deux spectres LDOS sont décalés vers des énergies plus élevées.



**Fig. (III.14):** Densités d'états vibrationnelles des sites atomiques *Au* et *Pd* dans le système de surface alliage ordonné  $\text{AuPd}_3$ . Deux spectres référentiels sont également présentés, celui de l'or en volume et celui de la surface propre  $\text{Au}(110)$ .

D'autre part, les figures correspondant aux nanostructures d'alliages de surface ordonnées étudiées montrent une forte concentration de pic dans le spectre du LDOS des atomes de Pd à hautes fréquences par rapport à celui des atomes d'au. Ce résultat important nous amène à conclure que les nouvelles branches de phonons de surface observées au-dessus de la bande de phonons du volume sur les Fig. (III. 8–10), sont en grande partie dus à la vibration des atomes de Pd dans la direction perpendiculaire à la surface mixte Au-Pd entraînant des fréquences de vibration plus élevées que celle des atomes d'or puisque ce dernier est plus lourd que le Palladium.

En fin, on peut voir que la densité d'état vibrationnel locale pour les atomes d'au dans une couche atomique donnée commence à muter progressivement vers la forme spectrale du LDOS d'un atome Au en volume, à partir de la troisième couche atomique pour les deux systèmes Au (110) et  $Au_3Pd$ . Alors que pour les deux autres nanostructures de surfaces alliages ordonnées, à savoir  $AuPd$  et  $AuPd_3$ , une telle mutation progressive sera observée pour une couche plus profonde.

### III. 5.3 Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique traite des principes généraux et des lois qui régissent le comportement de la matière et des relations entre les propriétés des matériaux. Les origines de ces lois et les valeurs quantitatives des propriétés sont fournies par la mécanique statistique, qui analyse l'interaction des molécules et fournit une description détaillée de leur comportement. Celle-ci permet en effet de réduire le nombre de variables nécessaires pour décrire un état de la matière résultant d'un grand nombre de particules à un nombre faible de variables liées par une équation d'état. Il en est de même pour la surface d'un matériau dont les propriétés thermodynamiques peuvent être décrites par un nombre réduit de variables. La façon la plus naturelle de définir de telles variables de surface consiste à analyser l'évolution d'une grandeur thermodynamique de volume depuis le cœur du matériau jusqu'à sa surface et de définir ainsi les propriétés de surface comme des écarts aux propriétés de volume [61]. Toutes les propriétés thermodynamiques des matériaux sont dépendantes de la nature du corps et de sa température. La mesure de ces propriétés est donc indissociable de la mesure de la température et de la connaissance de la nature du matériau.

Dans cette partie, les propriétés thermodynamiques, à savoir, la chaleur spécifique, l'énergie interne, l'entropie et l'énergie libre, de l'or en volume, du système de surface propre  $Au(110)$

et celles des trois systèmes de surfaces alliages ordonnés définie précédemment, sont rapportées et discutées.

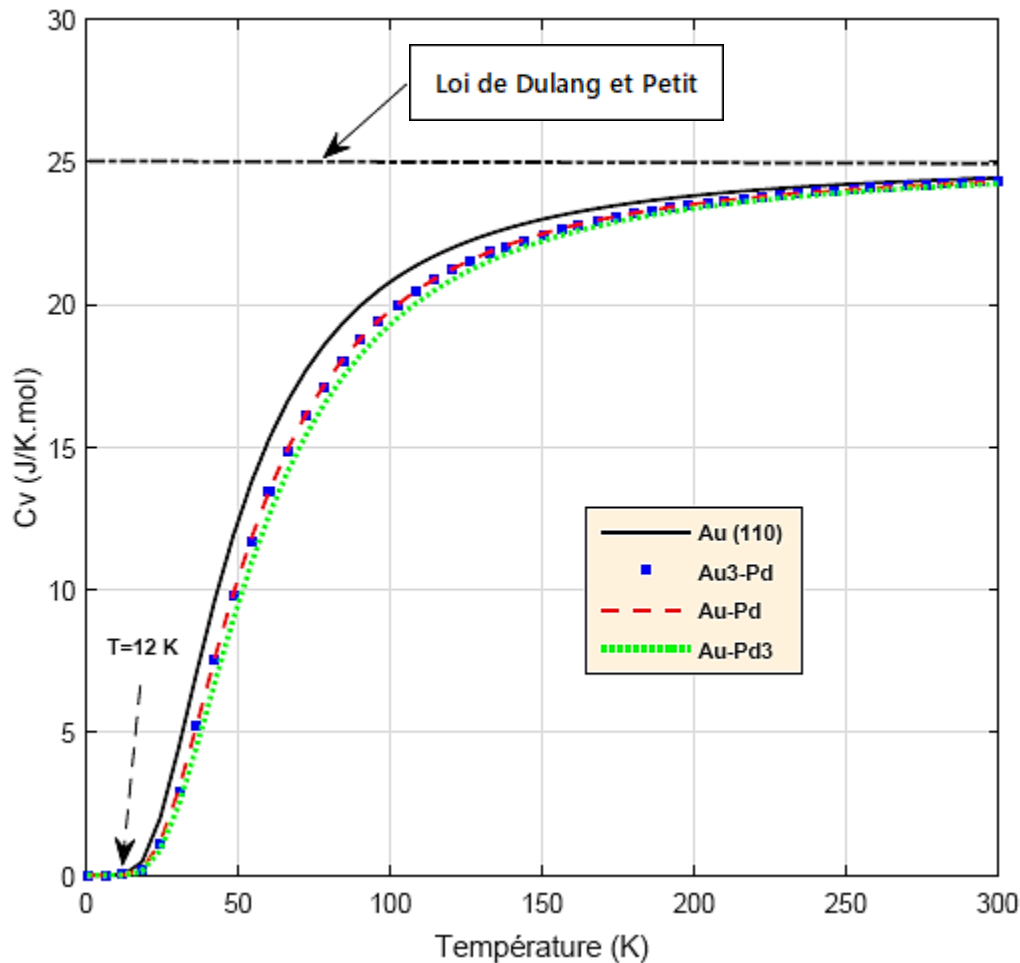
**a- Chaleur spécifique :**

La chaleur spécifique, aussi appelée capacité calorifique, est une propriété physique importante dans les discussions thermodynamiques. À volume constant, cette grandeur mesure quantitativement la capacité du système à absorber de l'énergie dans ses degrés de liberté internes. Celles-ci sont, à leur tour, intimement liées aux caractéristiques atomiques et moléculaires du système particulier. La chaleur spécifique peut donc fournir un lien important entre le comportement macroscopique observé d'un système et sa structure atomique ou moléculaire détaillée.

Avant de considérer des exemples spécifiques, examinons la manière générale dont l'échelle de niveau d'énergie d'un aspect du système influence sa capacité à absorber de l'énergie, c'est-à-dire sa capacité calorifique. Lorsque les niveaux sont très proches et que l'écart énergétique entre eux est faible, l'application de la loi de distribution de Bose-Einstein montre qu'il sera facile pour les particules de quitter l'état fondamental. Pour augmenter la température, il est nécessaire de promouvoir de nombreuses particules vers les niveaux d'énergie supérieurs. Cela entraînera une grande absorption d'énergie et une capacité calorifique proche de la valeur classique, qui a été déduite sans considérer la quantification de l'énergie. Inversement, lorsque les niveaux d'énergie sont largement espacés et que les écarts d'énergie sont importants, une élévation de la température promet peu de particules et la capacité calorifique sera faible. La description de «grand» ou «petit» pour les espacements des niveaux d'énergie sont nécessairement comparatives. Nous pouvons illustrer cela avec deux situations physiques importantes ; lorsque l'énergie des phonons est beaucoup plus petite que l'énergie thermique ( $\hbar\omega_s \ll k_B T$ ) la chaleur spécifique se rapproche de sa valeur classique de Dulong et Petit et lorsque l'énergie des phonons est beaucoup plus grande que l'énergie thermique ( $\hbar\omega_s \gg k_B T$ ) la chaleur spécifique tend à être nulle.

Dans ce qui suit, nous montrerons que les résultats obtenus à partir de notre approche théorique et calcul numérique, pour les chaleurs spécifiques des systèmes de surface alliage étudiés, respectent bien les deux situations physiques mentionnées ci-dessus.

Sur la Fig. (III. 15), nous avons représenté la contribution des phonons à la chaleur spécifique en fonction de la température, pour le système de surface propre  $Au(110)$  et pour les trois systèmes de surface alliage ordonnée étudiés,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ .



**Fig. (III.15) :** Variation de la chaleur spécifique de vibration en fonction de la température dans les systèmes de surface  $Au(110)$ ,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

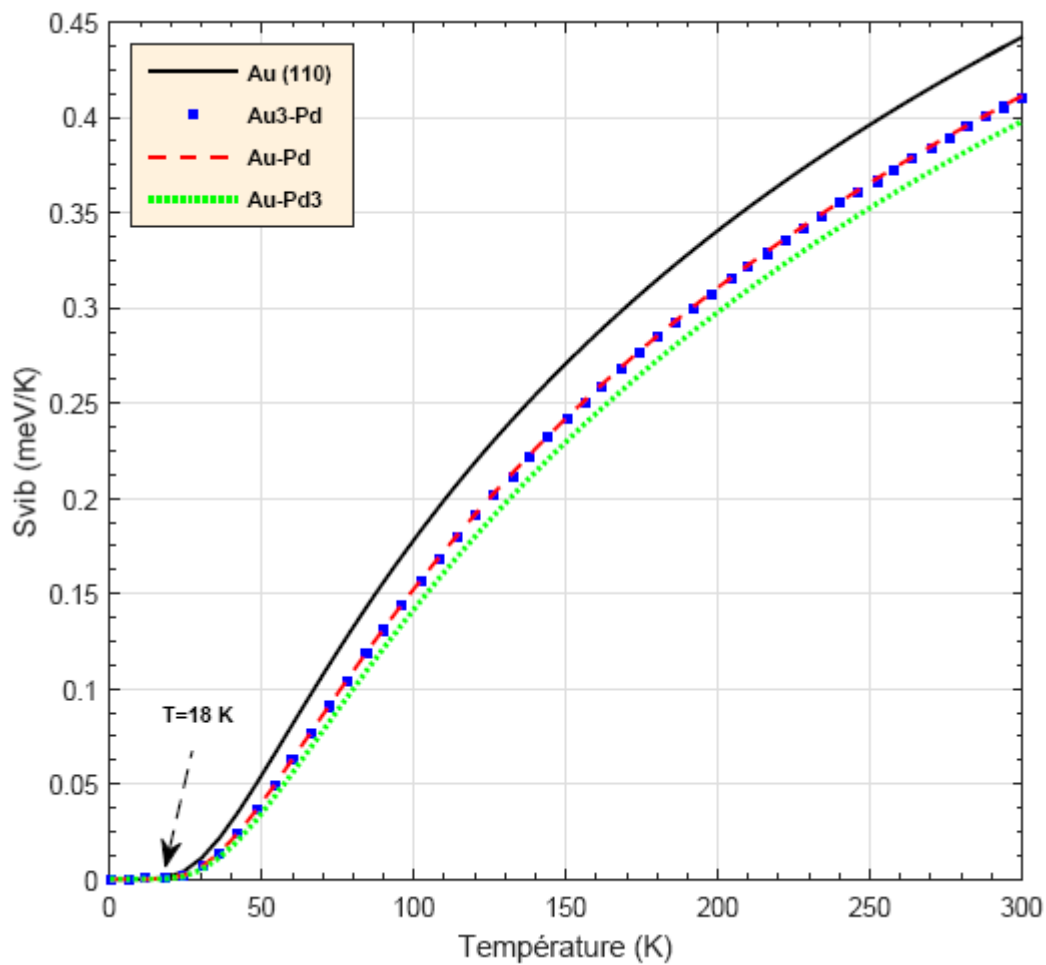
D'une manière générale les courbes des chaleurs spécifiques des différents systèmes de surfaces étudiés ont un même comportement en fonction de la température. On peut voir qu'à haute température, la capacité calorifique se rapprochent progressivement de la limite de Dulong-Petit qui stipule que la capacité calorifique limite des éléments solides est proche de trois fois la constante universelle des gaz parfaits. Dans cette limite elle est indépendante de la température  $T$  et du corps considéré. Cependant, à basses températures, comme le montre la figure, le modèle d'Einstein prévoit une chaleur spécifique nulle. Ce résultat n'est pas en accord avec les mesures expérimentales qui révèlent un comportement en  $T^3$  de cette grandeur.

Sur la figure on peut voir que la présence d'atomes de palladium en surface a fait diminuer la chaleur spécifique dans les trois systèmes de surface alliages ordonnées  $Au_3Pd$ ,

$AuPd$  et  $AuPd_3$  par rapport au système de surface propre  $Au(110)$ . Par ailleurs, en fonction de la concentration des atomes de Pd en surface on peut conclure d'une manière générale, que de plus en plus la concentration augmente la chaleur spécifique diminue.

### b- Entropie vibrationnelle

L'entropie est une propriété physique fondamentale qui caractérise l'état d'un système. Sur la Fig. (III. 16), figurent nos résultats des entropies vibrationnelles, pour une plage de température de 0 à 300 K, relatives aux systèmes de surface  $Au(110)$ ,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ .



**Fig. (III.16) :** Variation de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température dans les systèmes de surface  $Au(110)$ ,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

Tout d'abord, on peut voir que les quatre courbes ont un comportement similaire aux basses températures, comprises entre 0 et 18 K, l'entropie vibrationnelle,  $S_{vib}$ , augmente très lentement avec la température T, de telle sorte que la valeur de  $S_{vib}$  dans cet intervalle est

presque proche de zéro. Par la suite, au-delà de 18 K, l'entropie vibrationnelle  $S_{vib}$  augmente très rapidement avec la température.

Par la suite, on remarque, sur l'ensemble de la plage de température considérée, pour les quatre systèmes étudiés, que la contribution est la plus importante pour les atomes d'or de la surface propre  $Au(110)$ , suivie de celle des atomes d'or et des atomes de palladium dans les trois systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées, respectivement,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ .

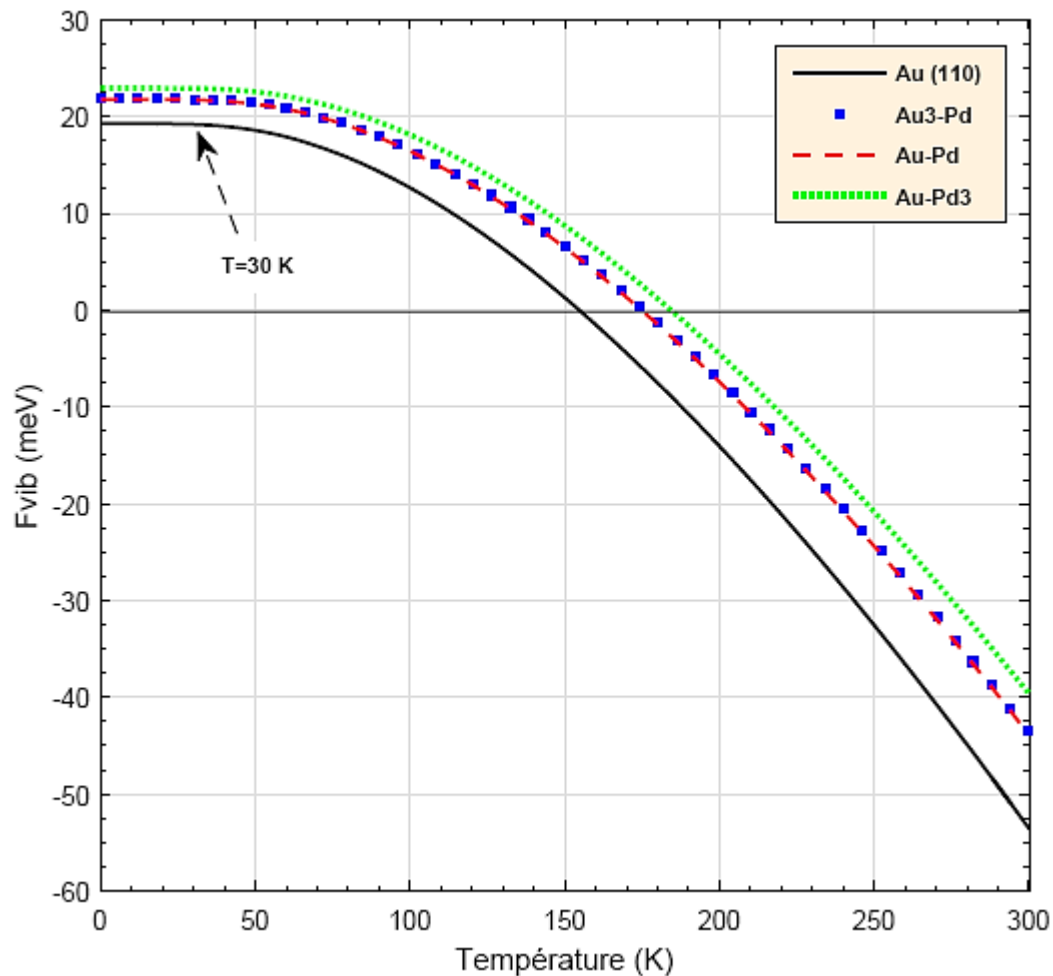
D'une manière générale, on peut dire que la contribution des phonons à l'entropie diminue de plus en plus en passant du système de surface propre aux systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées. La cause est certainement due à la présence d'atomes de palladium en surface entraînant une augmentation des valeurs des constantes de force, premier et deuxième voisins dans les systèmes de surface alliages en comparaison avec le système de surface propre  $Au(110)$ .

### c- Energie libre

Les courbes de l'énergie libre vibrationnelle  $F_{vib}$ , en fonction de la température, correspondant aux systèmes de surfaces alliages métalliques ordonnées  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$  et au système de surface propre  $Au(110)$ , sont regroupées et présentées sur la Fig. (III. 17).

Dans l'ensemble, les quatre courbes, présentent un comportement similaire en fonction de la température. Sur une plage de températures allant de 0 jusqu' à 30 K, les courbes présentent des valeurs qui demeurent presque constantes. Par la suite, au-delà de cette température, une diminution progressive est enregistrée dans les courbes des énergies libres en fonction de la température pour atteindre des valeurs nulles pour des températures bien déterminées. Au-delà de ces températures la diminution deviennent assez rapide pour des températures plus élevées.

Notons que les courbes des énergies libres vibrationnelle  $F_{vib}$  relatives aux trois systèmes de surface alliage considérée  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$  sont au-dessus de celle relative au système de surface propre  $Au(110)$ . Ce résultat important fait signe de l'impact des atomes de Pd déposés en surface qui fait augmenter l'énergie libre vibrationnelle en surface. Ceci expliqué par l'augmentation des valeurs des constantes de force par rapport au système de surface propre.

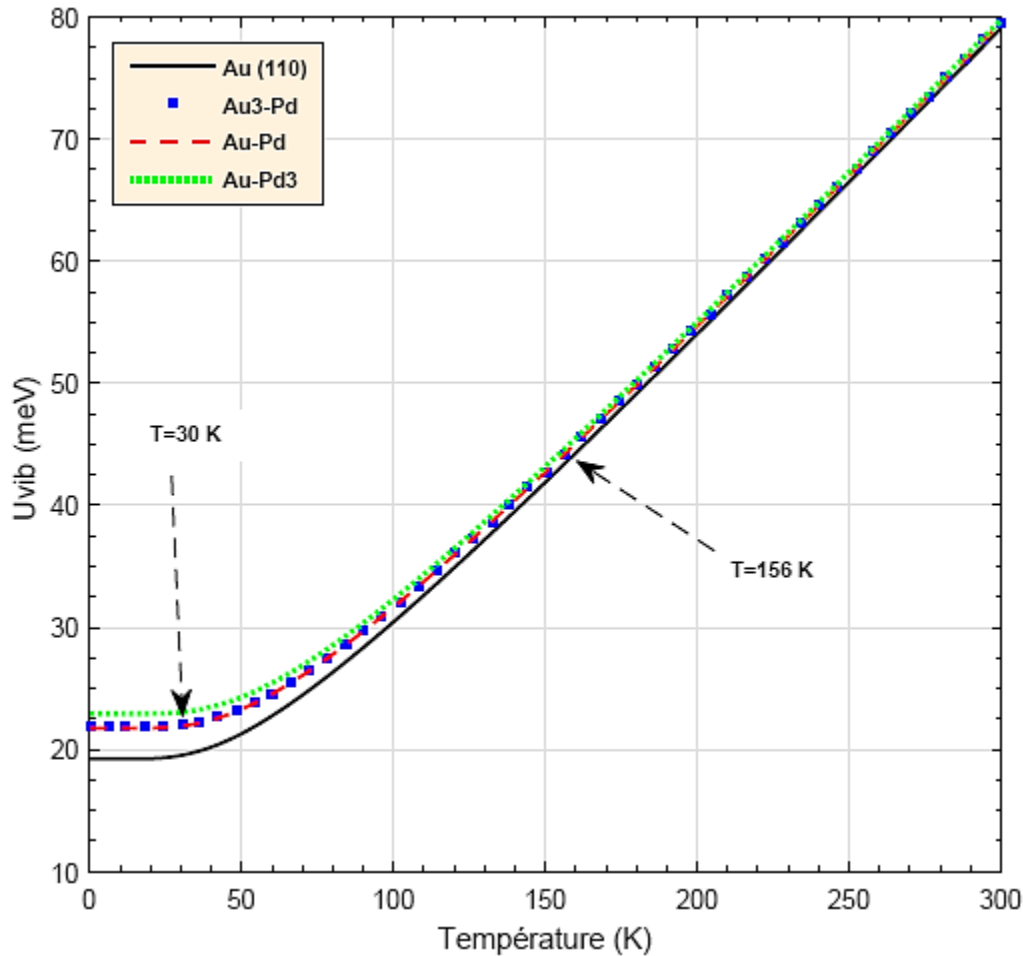


**Fig. (III.17) :** Variation de l'énergie libre de vibration en fonction de la température dans les systèmes de surface Au(110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

#### d- Énergie interne

Les courbes donnant l'évolution des énergies internes vibrationnelles, pour les systèmes de surfaces considérés, en fonction de la température sont données sur la Fig. (III. 18).

Comme pour les autres grandeurs thermodynamiques précédentes, les courbes relatives aux systèmes de surface étudiées présentent un comportement similaire en fonction de la température. Sur une plage de température allant de 0 jusqu' à 30 K les courbes présentent des valeurs qui restent presque constantes. Par la suite, au-delà de cette température, on assiste à une augmentation progressive des énergies internes vibrationnelles jusqu'à la température  $T = 156$  K, où un comportement linéaire est enregistré sur toutes les courbes. Pour des températures plus élevées, toutes les courbes des systèmes étudiés se rapprochent les unes des autres.



**Fig. III.18 :** Variation de l'énergie interne vibrationnelle en fonction de la température dans les systèmes de surface Au(110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

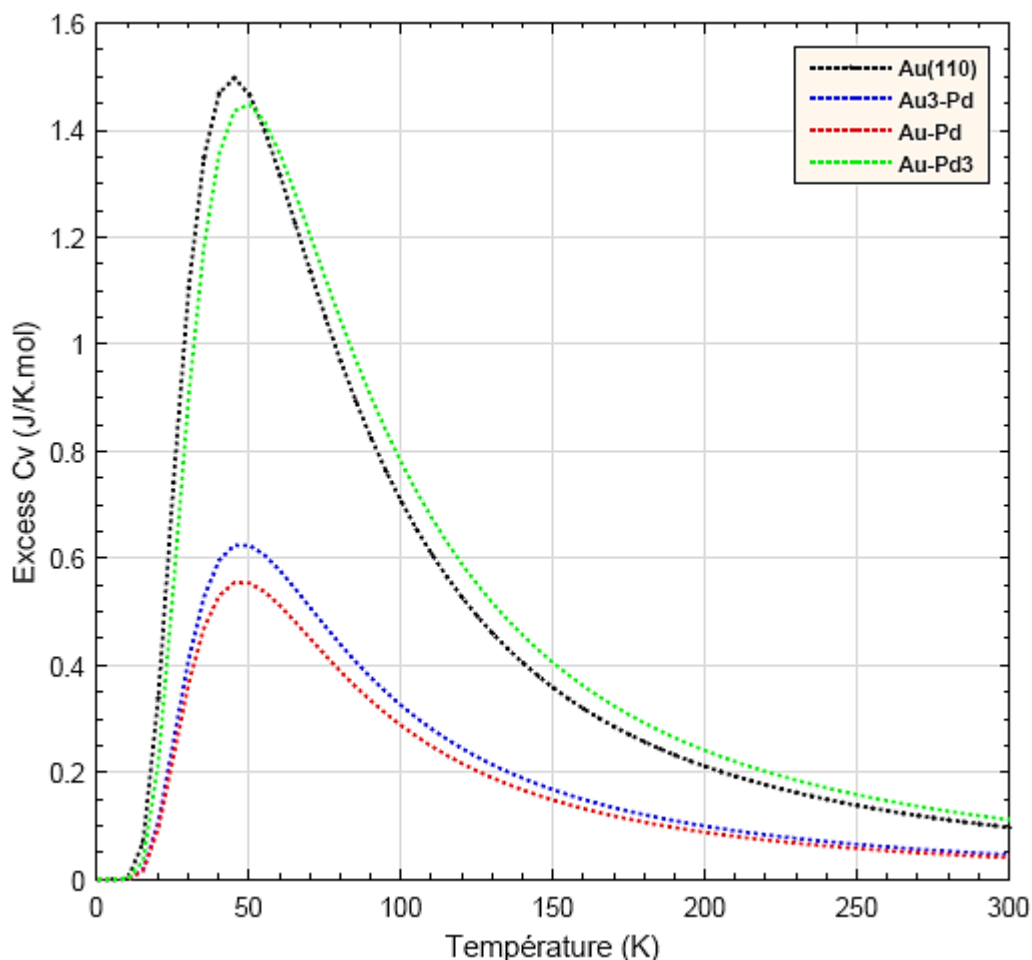
Notons que, là aussi, comme dans le cas de l'énergie libre vibrationnelle  $F_{vib}$ , les courbes relatives aux trois systèmes de surface alliages considérées  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$  sont au-dessus de celle du système de surface propre Au(110). La présence d'atomes de Pd déposés en surface provoque une augmentation des valeurs des constantes de force qui fait augmenter l'énergie libre vibrationnelle en surface

D'une manière générale, la présence d'atomes de Pd déposés en surface entraîne deux effets principaux : d'une part, une augmentation des valeurs des constantes de force, ce qui élève les fréquences de vibration des atomes ; d'autre part, les vibrations des atomes de Pd sur la surface de l'or augmentent également les fréquences de vibration, car la masse du Pd est faible par rapport à celle de l'or. En conséquence, l'augmentation de la fréquence de vibration des atomes conduit naturellement à une augmentation des énergies et à la diminution de la chaleur spécifique et l'entropie.

### III. 5.4 Excès thermodynamique

#### a- Excès thermodynamique de la chaleur spécifique

Sur la Fig. III. 19, ci-dessous sont représentées les courbes des excès thermodynamiques en surface de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température pour les systèmes de surfaces Au (110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ .



**Fig. (III.19) :** Excès thermodynamique de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température des systèmes de surface Au(110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

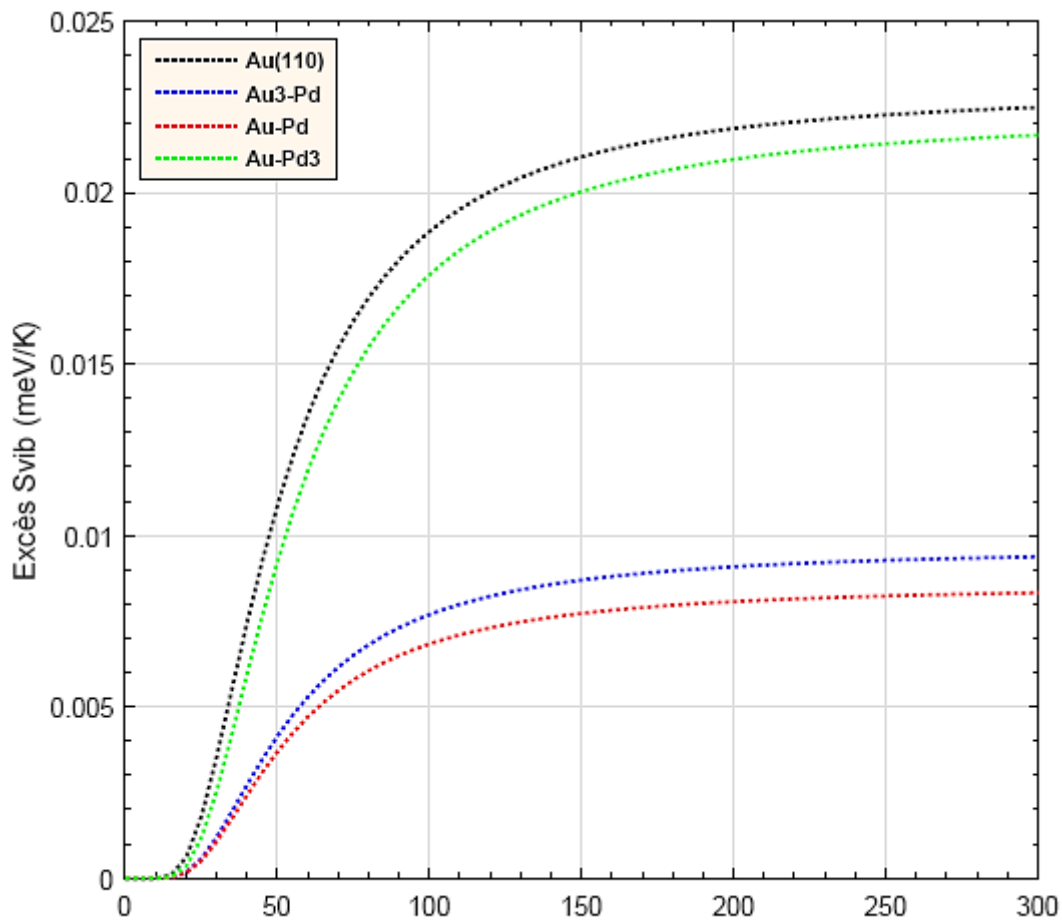
Les courbes illustrent, d'une manière générale, la quantité par laquelle la chaleur spécifique des systèmes de surfaces étudiées diffère de celle du volume. L'évolution des courbes en fonction de la température est identique pour les quatre systèmes. À très basse température, les courbes, de l'excès thermodynamique de  $C_{vib}$ , présente des valeurs très proche de zéro sur une plage de températures allant en moyen jusqu' à 12 K. Au-delà de cette température et jusqu'à des températures allant de 44 K à 48 K un comportement en

exponentielle est enregistrée. Par la suite, à partir de là, les courbes subissent des diminutions progressives pour se rapprocher de valeurs faibles à des températures plus élevées.

La remarque la plus importante sur les courbes est le large pic qui apparaît dans les quatre courbes à basses températures. Ce dernier apparaît comme anormal du moment que habituellement la chaleur spécifique augmente avec la température ou reste constante. Cette anomalie est dite anomalie de Schottky d'après Walter Schottky [62, 63]. Par ailleurs, la figure montre également que les courbes relatives aux systèmes de surface alliée ordonnée sont dans l'ensemble au-dessous de celle du système de surface propre. La raison est due essentiellement à la présence d'atomes de palladium en surface qui sont plus légers par rapport aux atomes d'or.

### b- Excès thermodynamique de l'entropie

La Fig. (III. 20), ci-dessous donne les courbes des excès thermodynamiques de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température, sur une plage s'étalant de 0 K jusqu'à 300 K, pour les systèmes de surfaces Au (110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ .



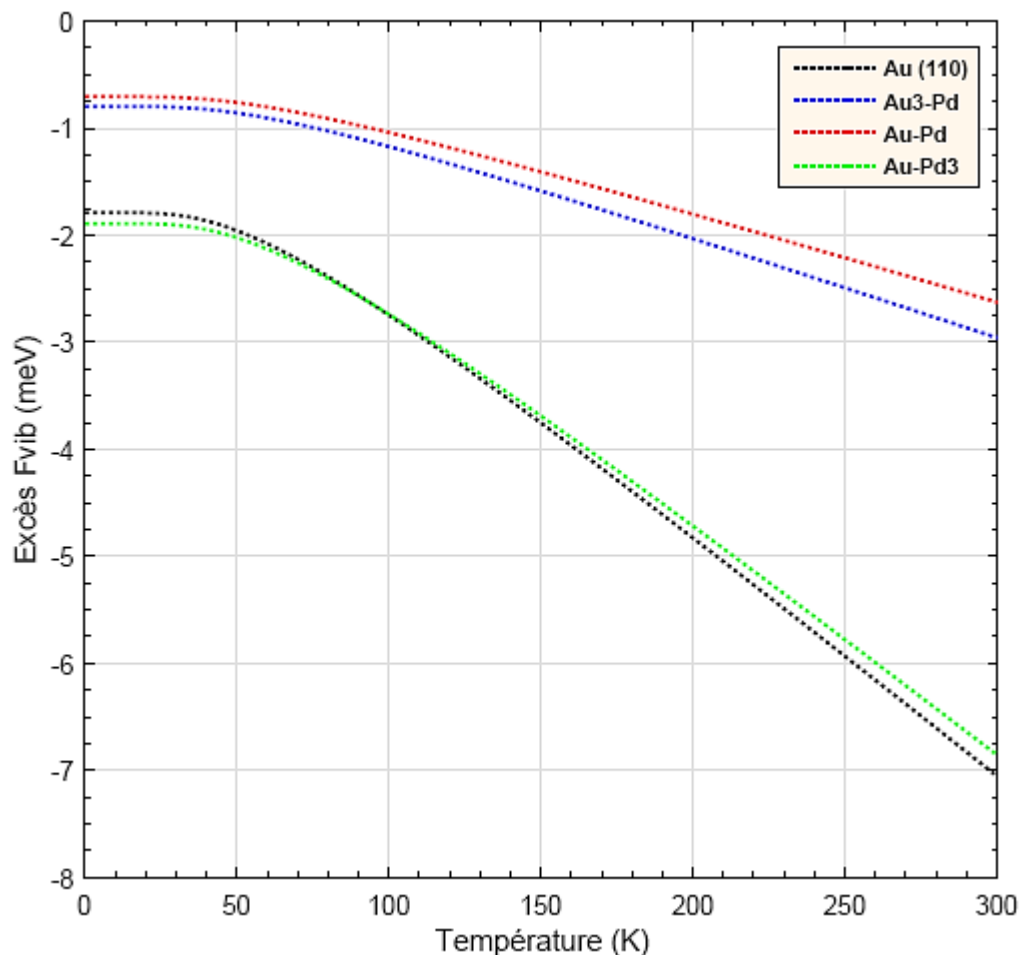
**Fig. (III.20) :** Excès thermodynamique de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température des systèmes de surface Au(110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

Tout d'abord on constate que l'évolution des courbes en fonction de la température est identique pour les quatre systèmes considérés. En particulier l'excès sur l'entropie est très faible à basses température, de 0 jusqu' à 20 K. Par la suite, au-delà de cette limite l'excès augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la température.

De même que pour l'excès de la chaleur spécifique les courbes relatives aux systèmes de surface alliage ordonnée sont dans l'ensemble au-dessous de celle du système de surface propre. La raison étant la même (la présence d'atomes de palladium en surface avec différentes concentrations).

### c- Excès thermodynamique de l'énergie libre

Les courbes de l'évolution de l'excès thermodynamique de l'énergie libre, sur une plage de température allant de 0 à 300 K, pour les systèmes de surfaces Au (110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ , sont données sur la Fig. (III. 21).

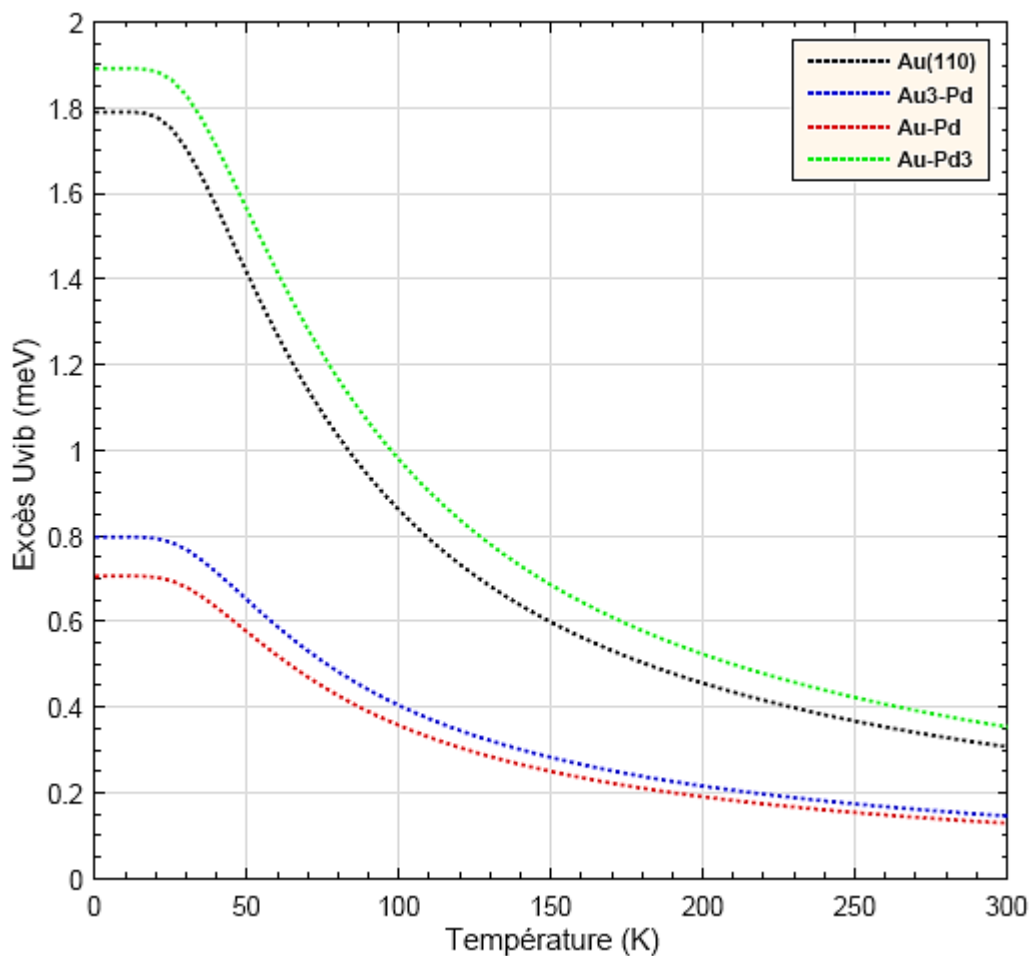


**Fig. (III.21) :** Excès thermodynamique de l'énergie libre de vibration en fonction de la température des systèmes de surface Au(110),  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

L'évolution des courbes en fonction de la température est pratiquement identique pour les quatre systèmes considérés. À basses températures, de 0 jusqu'à 40 K, l'excès de l'énergie libre demeure presque constant pour toutes les surfaces. Par la suite, au fur et à mesure que la température augmente l'excès thermodynamique de l'énergie libre diminue progressivement dans les quatre systèmes de surface.

#### d- Excès thermodynamique de l'énergie interne

Les courbes donnant l'évolution, en fonction de la température, de l'excès thermodynamique de l'énergie interne, pour les quatre systèmes de surfaces  $Au(110)$ ,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$  et  $AuPd_3$ , sont regroupées et présentées sur la Fig. (III.22).



**Fig. III.22 :** Excès thermodynamique de l'énergie interne de vibration en fonction de la température des systèmes de surface  $Au(110)$ ,  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ , et  $AuPd_3$ .

À très basses températures, de 0 jusqu'à 20 K, l'excès thermodynamique de l'énergie interne, pour les quatre systèmes reste presque constant. Au-delà de cette limite, (pratiquement jusqu'à 200 K) une diminution rapide de l'excès est enregistrée sur les

courbes. Par la suite, au fur et à mesure que la température augmente la diminution devient faible.

### **III. 6 Conclusion**

Dans ce chapitre, les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques des trois nanostructures de surface alliages bimétalliques ordonnées, Au<sub>3</sub>Pd, AuPd et AuPd<sub>3</sub>, ont été déterminées. En particulier, nous avons examiné l'effet des concentrations d'atomes de palladium adsorbés sur les spectres vibrationnels.

En comparaison avec le système de surface propre Au(110), les courbes de dispersion correspondant aux systèmes de surface alliages bimétalliques ordonnés considérées montrent l'apparition de nouvelles branches de phonons de fréquence situées à différentes plages d'énergies, au-dessus et en dessous de la bande des phonons de volume et dans les régions de gap. Ces nouvelles branches sont certainement dues à la présence d'atomes de palladium dans les couches atomiques externes du substrat.

L'impact de la concentration des atomes de palladium adsorbés en surface apparaît dans le nombre et les caractéristiques des branches de phonons de surface et de résonance observées. Il est en effet primordial pour les futures applications matérielles de comprendre le nombre et les caractéristiques de ces phonons de surface et de ces résonances, où l'on constate que les branches varient en forme et en gammes énergétiques, en fonction de leurs concentrations en atomes de Pd. Ainsi, la concentration d'atomes déposés d'un métal sur la surface du substrat d'un autre constitue un moyen de générer des phonons de surface localisés conduisant à la modification de différentes propriétés telles que la dynamique de réseau et les LDOS.

De plus, une réduction significative des spectres des LDOS correspondant aux systèmes de surface étudiés a été enregistrée par rapport à ceux du volume. Cette réduction est certainement due à la diminution du nombre de coordination de 18 (dans le volume) à 11 (dans les systèmes de nanostructures de surface alliages bimétalliques étudiés), entraînant une modification de leur restructuration et des propriétés élastiques correspondantes.

En outre, nous pouvons également conclure que les nouvelles branches de dispersion des phonons de surface, observées au-dessus de la bande des phonons de volume, sont en grande partie dues à la vibration dynamique des atomes de Pd. Ce résultat est confirmé dans

les spectres du LDOS. En effet, nous avons vu apparaître un grand nombre de pics, situés à hautes fréquences, dans les spectres LDOS correspondant aux atomes de palladium. Par ailleurs, les spectres des densités d'état vibrationnelle, par couche atomique, commence à se rapprocher progressivement de celui du volume, de plus en plus qu'on se rapproche vers des couches atomiques plus profondes. Ce résultat permet d'en déduire que l'effet de la brisure de symétrie reste localisé sur les couches atomiques superficielles.

En fin, en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques, l'impact de la brisure de symétrie due à la surface et aux atomes de palladium adsorbés sur celle-ci, c'est à dire l'effet du nombre de coordination et du champ des constantes de forces, a été mis en évidence. De plus, un accord a été noté avec les résultats théoriques et expérimentaux. Citons par exemple, pour la capacité calorifique à haute température, les courbes qui se rapprochent progressivement de la limite prédite par Dulong-Petit.

Le futur intérêt serait de rechercher la contribution des interactions électron-phonon au niveau de ces surfaces bimétalliques ordonnées  $[Au_nPd_m]/Au(110)$ , et d'étudier désormais le rôle et l'impact de ces interactions pour les processus catalytiques et pour d'autres processus déterminés par les états électroniques de surface.

## Références

- [1] D. P. Woodruff, *Surface Alloys and Alloy Surfaces: The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Vol. 10, Elsevier Science (B. V. Amsterdam, The Netherlands, 2002).
- [2] K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, John Wiley & Sons (2012).
- [3] D. Alloyeau, C. Mottet, C. Ricolleau, *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*, Eds., Springer-Verlag (2012).
- [4] H. Hoster, (2013). Properties of surface alloys. *Surface and Interface Science*, 3, 61-100.
- [5] L. Fu, S. Liu, Y. Deng, H. He, S. Yuan, and L. Ouyang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 61, 32 (2022) 11655.
- [6] M. Chen, F. Liu, *National. Sci. Rev.*, 8, 4, (2021), 1-7.
- [7] J. Shah, W. Wang, H. M. Sohail, and R. I. G. Uhrberg, *Phy. Rev. B*, 104, (2021) 125408.
- [8] M. A. van Spronsen, K. Daunmu, C. R. O'Connor, T. Egle, H. Kersell, J. Oliver-Meseguer, M. B. Salmeron, R. J. Madix, P. Sautet and C. M. Friend, *J. Phys. Chem. C*, 123, (2019) 8312.
- [9] F. Gao and D. Wayne Goodman, *Chem. Soc. Rev.* 41, (2012) 8009.
- [10] Z. Li, F. Calaza, F. Gao and W. T. Tysoe, *Sur. Sci.* 601, (2007) 1351.
- [11] E. Jeroro, M. P. Hyman and J. M. Vohs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, (2009) 10457-10465.
- [12] M. Zheng, X. Zhou, Y. Wang, G. Chen, and M. Li, *Molecules*, 28, 3169 (2023).
- [13] M. Alcántara Ortigoza, I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, E. V. Chulkov, T. S. Rahman, K.-P. Bohnen and P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* 90, (2014) 195438.
- [14] T. Bligaard and J. K. Norskov, *Heterogeneous Catalysis*, p. 255-322 in *Chemical Bonding at Surface and Interfaces*, Eds. A. Nilsson, L. G.M. Pettersson, J. K. Norskov, Elsevier (2008).
- [15] C.-W. Yi, K. Luo, T. Wei and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. B*, 109, (2005) 18535.
- [16] G. J. P. Abreu, R. Paniago, F. R. Negreiros, E. A. Soares and H.-D. Pfannes, *Phys. Rev. B*, 83, (2011) 165410.
- [17] M. Moors, T. Kobiela, M. Kralj, T. Pertram, C. Becker and K. Wandelt, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 7, (2009) 448.
- [18] A. Villa, D. Wang, D. Su, G. M. Veith and L. Prati, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, (2010) 2183.
- [19] T. Wei, J. Wang and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 8781.
- [20] F. Gao, Y. Wang and D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 5734.

- [21] H. Wang, D. Zhang, R. Zhang, H. Ma, H. Zhang, R. Yao, M. Liang, Y. Zhao and Z. Miao, ACS Omega, 8 (2023) 11889.
- [22] S. Han and C. Buddie Mullins, Acc. Chem. Res. 54 (2021) 379.
- [23] J. Gotsis, I. Rivalta, E. Sicilia and N. Russo, Chem. Phys. Letters, 468 (2009) 162.
- [24] I. Rivalta, G. Mazzone, N. Russo and E. Sicilia, J. Chem. Theory. Comput. 5, (2009) 1350.
- [25] D. Yuan, X. Gong and R. Wu, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 1539.
- [26] D. Yuan, X. Gong and R. Wu, Phys. Rev. B. 75 (2007) 233401.
- [27] A.L.N. Pinheiro, M.S. Zei, M.F. Luo and G. Ertl, Surf. Sci. 600 (2006) 641.
- [28] N. Takehiro, P. Liu, A. Bergbreiter, J. K. Norskov and R. J. Behm, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 23930.
- [29] Y. Robach, M. Abel and L. Porte, Sur. Sci. 526 (2003) 248.
- [30] P. Dolle, R. Baudoing-Savois, M. De Santis, M. C. Saint-Lager, M. Abel, J. C. Bertolini and P. Delichère, Sur. Sci. 518 (2002) 1.
- [31] N. J. Almond, , N. P. Blanchard, D. S. Martin and P. Weightman, Phys. Status Solidi C 2 (2005) 4003.
- [32] C. Höfner and J. W. Rabalais, Sur. Sci. 400 (1998) 189.
- [33] I. Atanasov and M. Hou, Sur. Sci. 603 (2009) 2639.
- [34] K. Shakouri, J. Behler, J. Meyer and G.-J. Kroes, J. Phys. Chem. Letters. 8 (2017) 2131.
- [35] S. Nave and B. Jackson, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 173003.
- [36] F. Nattino, F. Costanzo, G. J. Kroes, J. Chem. Phys. 142 (2015) 104702.
- [37] D. Novko, M. Blanco-Rey, J. I. Juaristi and M. Alducin, Phys. Rev. B 92 (2015) 201411.
- [38] J. Meyer and K. Reuter, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 4721.
- [39] J. Łażewski, J. Korecki and K. Parlinski, Phys. Rev. B. 75 (2007) 054303.
- [40] M. A. Ortigoza, R. Heid, K-P. Bohnen and T. S. Rahman, Phys. Rev. B. 79 (2009) 125432.
- [41] S. D. Borisova, G. G. Rusina, S. V. Eremeev, G. Benedek, P. M. Echenique, I. Yu. Sklyadneva and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B. 74 (2006) 165412.
- [42] S. Kajita, H. Washizu and T. Ohmori, Phys. Rev. B. 82 (2010) 115424.
- [43] Z. Liu, J. Liang and C. Wu, Eng. Anal. Bound. Elem. 60 (2015) 51.
- [44] M. A. Ansari and B. D. Indu, Int. Jour. Phys. 2 (2014) 1.
- [45] J.P. Reilly, C.J. Barnes, N.J. Price, R.A. Bennett, S. Poulston, P. Stone, M. Bowker, J. Phys. Chem B 103 (1999) 6521.
- [46] L. A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu, and D. M. Kolb, Surf. Sci. 498, 175 (2002).

- [47] C. Mingshu and D. W. Goodman, *Chin. J. Catal.* 29, 1178 (2008).
- [48] A.R. Miedema, P.F. de Chatel, F.R. de Boer, Cohesion in alloys - Fundamentals of a semi-empirical model, *Physica 100B* (1980).
- [49] G. Mazzone, I. Rivalta, N. Russo and E. Sicilia, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 6073.
- [50] Y. Li and B. E. Koel, *Sur. Sci.* 330 (1995) 193.
- [51] M. Chen, D. Kumar, C. W. Yi and D.W. Goodman, *Sci* (2005), 310, 291.
- [52] A. Roudgar and A. Groß, *J. Electroanal. Chem.* 548 (2003) 121.
- [53] L. A. Kibler, M. Kleinert, V. Lazarescu and D. M. Kolb, *Sur. Sci.* 498 (2002) 175.
- [54] D. S. Martin, N. P. Blanchard and P. Weightman, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 113409.
- [55] C. Höfner and J. W. Rabalais, *Sur. Sci.* 400 (1998) 189.
- [56] N. N. Chen and M.G. Cottam, *Phy. Rev. B.* 44 (1991) 14.
- [57] C.T. Campbell, *Ann Rev Phys Chem* 41, 775 (1990); E Bauer in: *The chemical physics of solid surfaces et heterogeneous catalysis Vol.3* (Elsevier Amsterdam 1984).
- [58] E. J. Wu, G. Ceder and A. Van de Walle, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 134103.
- [59] R. Heid, and K.-P. Bohnen, editor: A.A. Maradudin, *Phys. Reports.* 387, 151 (2003).
- [60] T. Eguchi, A. Kamoshida, M. Ono, M. Hamada, R. Shoda, T. Nishio, A. Harasawa, T. Okuda, T. Kinoshita and Y. Hasegawa, *Phys. Rev. B* 74 (2006), 073403.
- [61] P. Müller and S. Andrieu. *Les surfaces solides : concepts et méthodes.* EDP Sciences, 2005. 10, 11, 12.
- [62] B. K. Tanner . *Introduction to the Physics of Electrons in Solids.* Cambridge University Press, 1995.
- [63] T. H. K. Barron and G. K. White. *Heat capacity and thermal expansion at low temperatures.* Springer Science & Business Media, 2012.

## Chapitre IV

# Dynamique du réseau et propriétés thermodynamiques du système de nano-alliage de surface métallique ordonnées Au/Cu(111)

### IV.1 Introduction

Les systèmes de surface bimétalliques ultraminces, présentant des structures et des compositions contrôlées, ont suscité un intérêt considérable en raison de leur potentielle utilisation dans des applications électroniques [1-6], chimiques [7-13] et spintroniques de surface et d'interface [14-16]. Ce potentiel technologique, à l'échelle nanométrique, est accessible parce que le contrôle structural de la matière peut être effectué à l'heure actuelle jusqu'à l'échelle atomique et ceci grâce au développement continu des procédés de nanomatériaux.

Une compréhension détaillée de la dynamique du réseau, ainsi que des propriétés thermodynamiques qui en découlent, des systèmes de surface bimétalliques sera donc très utile pour la conception et l'optimisation des nano-appareils, qui intégrerait des structures de surface bimétalliques ultraminces. C'est notamment le cas pour les applications chimiques et spin-orbitale, lorsque les interactions électron-phonon en surface sont significativement actives pour stimuler les applications dynamiques [17-19].

Les systèmes de surface bimétalliques ultraminces comprennent des alliages de surface et des films bimétalliques en couches superficielles ultraminces [20, 21]. Ces systèmes sont préparés en déposant les atomes d'un métal bien déterminé sur une surface substrat d'un autre métal, où les techniques les plus couramment utilisées sont le dépôt sous vide ou la méthode électrochimique. La structure et la morphologie détaillée, des structures de surface bimétalliques obtenues, dépendent des différentes conditions de préparation, telles que la

concentration des atomes déposés, le recuit thermique ainsi que d'autres. Notons que les structures de surfaces bimétalliques obtenues peuvent être ordonnées ou désordonnées.

Les structures de surface bimétallique catalytique ultramince à base de cuivre sont largement utilisées dans les procédés chimiques et se réfèrent particulièrement à la surface Cu (111) [20-25]. Les structures de surface bimétallique ultramince des éléments des métaux de transition sont également étudiées en vue d'applications potentielles de spin-orbite de surface, comme l'illustre notamment le cas du Cu(111) [26-28].

Par ailleurs, le cuivre est l'une des meilleures options métalliques pour l'utilisation en technologique de surface, en raison de son prix bas et de ses propriétés physiques intrinsèques. Cependant, comme les surfaces de cuivre s'oxydent facilement, la solution suggérée est de déposer de très petites quantités d'atomes de métaux de transition sur les surfaces de Cu pour les stabiliser. Cela conduit soit à un alliage de surface ultra-mince, soit à une monocouche (ML), ou plus, des atomes déposés, au-dessus de la surface du cuivre. En particulier, la surface Cu (111) supporte des structures bimétalliques ultra-minces stables avec une variété d'éléments de métaux de transition dont l'or (Au) est bien connu pour sa résistance à l'oxydation et à la corrosion [20, 21].

Malgré les travaux de recherche rapportés dans la littérature sur la dynamique et la thermodynamique des surfaces élémentaires pures [29-33], et pour les surfaces bimétalliques ultra-minces, certaines questions restent sans réponse concernant le système d'alliage de surface ordonnée Au / Cu (111). C'est donc notre but dans le présent chapitre d'entreprendre le calcul des propriétés dynamiques et thermodynamiques pour le système d'alliage de surface ordonnée stable à faible taux de couverture Au / Cu (111).

Nos calculs théoriques et numériques sont développés en utilisant la méthode de raccordement, et le formalisme des fonctions de Green (GF) [34-43]. En particulier, nous étudions les propriétés dynamiques et thermodynamiques de la surface propre Cu (111) et de la structure d'alliage de surface bidimensionnelle ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° à faible taux de couverture. En particulier, le modèle théorique développé dans les chapitres précédents sera appliqué, dans un premier lieu, pour calculer numériquement les branches de dispersion des phonons de surface et les résonances, le long des directions de hautes symétrie ( $\Gamma M$ ), (MK) et (K $\Gamma$ ), ainsi que les densités locales d'états (LDOS) correspondantes. Par la suite, les fonctions thermodynamiques seront déterminées en se basant sur les fréquences vibrationnelles déjà déterminées.

## IV. 2 Description du modèle de nano-alliage de surface Au/Cu (111)

En ce qui concerne la fabrication des surfaces nano-alliage, l'approche ascendante, physique ou chimique, est idéale pour concevoir cette classe spécifique de nanomatériaux, en raison de sa polyvalence, de sa facilité d'utilisation et de son faible coût. Les voies chimiques sont directement déduites du cadre général de la synthèse chimique de nanocristaux inorganiques qui offre une grande variété de conditions expérimentales. L'un des avantages des méthodes chimiques est la possibilité de manipuler des nanocristaux après la synthèse. En effet, les traitements post-synthèse, la fonctionnalisation des surfaces ou le processus d'auto-assemblage permettent au chimiste de fabriquer de nouveaux matériaux aux propriétés spécifiques en s'appuyant sur les propriétés des nouveaux nano-alliages. La voie physique est généralement appelée dépôt physique en phase vapeur. Cette méthode est largement utilisée, tant pour des études de recherche fondamentale que pour le niveau industriel. La caractéristique commune des différentes techniques est la nécessité d'un environnement sous vide.

En raison de son utilisation pour un certain nombre de réactions catalytiques, le dépôt de l'or sur le cuivre a suscité un intérêt considérable ces dernières années [44]. Ce sont des systèmes idéaux pour l'étude fondamentale du fait que l'or et le cuivre sont miscibles en toutes proportions. Les règles empiriques de Hume-Rothery [45, 46] permettent de prédire la solubilité solide de ces deux métaux.

Ces règles indiquent que l'alliage est préféré lorsque les rayons atomiques, la structure cristalline, la valence et l'électronégativité des éléments sont similaires. La combinaison Au-Cu remplit trois des quatre règles de Hume-Rothery et forme donc, à température élevée, une solution solide de substitution aléatoire ; c'est-à-dire que les atomes Au et Cu se substituent l'un à l'autre dans le réseau cristallin sans modification structurelle, tandis qu'à basse température, il forme plusieurs solutions solides ordonnées par substitution ( $\text{Au}_3\text{Cu}$ ,  $\text{AuCu}$ ,  $\text{AuCu}_3$ ). En fait, la différence relative entre les rayons atomiques de l'or et du cuivre est inférieure à 15% ; ils partagent des structures cristallines communes (cubique à faces centrées, cfc) et des valences (+1), mais leurs électronégativités sont assez déconnectées, la différence relative entre leurs valeurs d'électronégativité de Mulliken étant d'environ 29%. Néanmoins, il a été montré qu'à l'échelle nanométrique, cette quatrième règle (électronégativité) de Hume-Rothery devrait être remplacée par une règle basée sur la chaleur molaire de vaporisation [47,48], qui est liée à l'énergie de cohésion du matériau. En appliquant cette nouvelle règle, la

différence relative entre la chaleur molaire de vaporisation de l'or et du cuivre n'est que de 11%, ce qui indique une forte préférence pour le mélange.

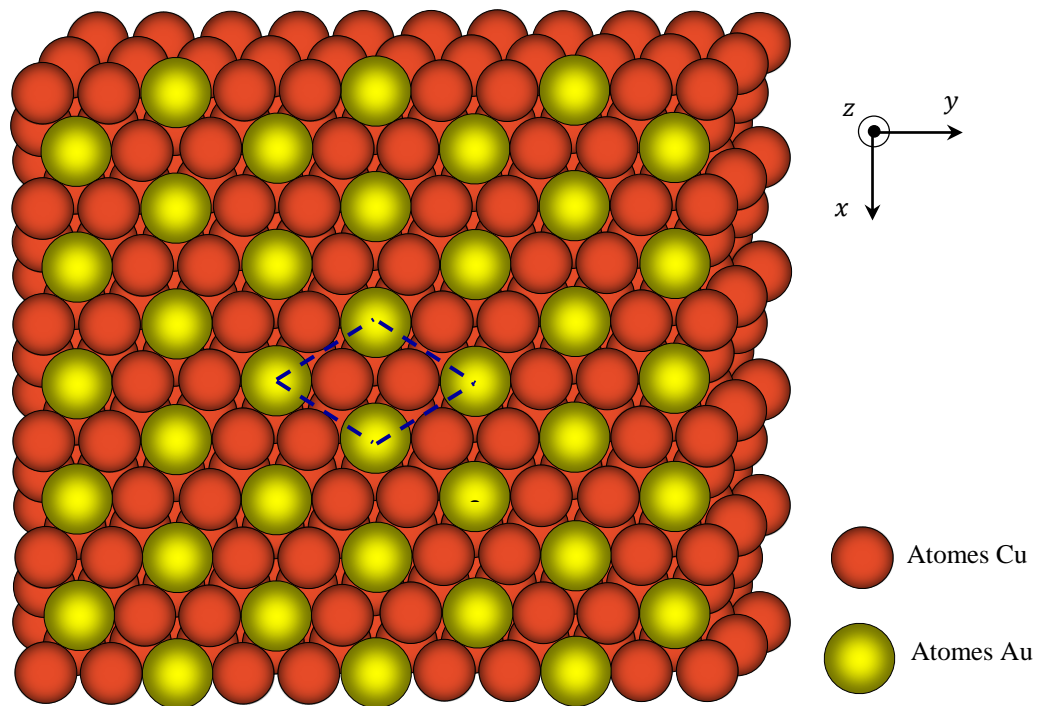
Dans ce présent chapitre, on s'intéresse aux propriétés dynamiques et thermodynamiques du système de nano-alliage de surface ordonnée Au/Cu(111), qui ne sont pas encore rapportées. En effet, les travaux de recherche antérieurs apportent une certaine connaissance de ses propriétés, notamment de sa structure [23, 49-52].

Avant de procéder à la mise en place du système de surface Au/Cu(111), il faut que le cristal de Cu (111) soit bien nettoyé et bien ordonné. Cette surface de Cu (111) doit être nettoyée par bombardement continu d'ions Ar<sup>+</sup> au cours de cycles alternés de chauffage (à environ 500 °C) et de refroidissement ou bien par des cycles de pulvérisation standard (800 V, 10–6 mbar Ne) et de recuit à 500 °C. La structure ordonnée Au/Cu (111) peut être préparée par le dépôt en phase vapeur de Au sur un substrat de Cu (111), tel que son chauffage ultérieur peut être caractérisé au moyen de LEED, AES, XPS ou LEISS. L'évaporation sur la surface de Cu (111) peut se faire à partir d'un évaporateur, constitué d'un fil Au de haute pureté (99,998%) autour d'un filament de tungstène [53,54].

Le dépôt d'Or sur Cu (111) donne un alliage de surface dont la morphologie et la stœchiométrie Au-Cu dépendent de la quantité d'Or ajoutée au système et de la température post-cuisson. La dépendance vis-à-vis de l'épaisseur et de la température est également observée dans l'état de surface caractéristique de Shockley [51]. Ce dépôt peut se faire par deux méthodes. La première est un recuit rapide à haute température, destiné à répartir correctement les atomes d'Or dans les premières couches d'une manière à obtenir la concentration souhaitée d'atomes de l'or et la seconde c'est un recuit long durée, à basse température (à environ 300 °C) ce qui conduit également à la surface ordonnée. Noter que les expériences doivent être réalisées sous ultravide.

Lorsque les atomes d'Or sont déposés en nombre suffisant sur Cu(111), à température ambiante, comme l'ont expérimenté Wang *et al.* [23] et Jia *et al.* [49], ils forment des îlots d'Or au sommet des terrasses de la surface Cu (111) sur une mono et deuxième couche atomique. En revanche, lorsque les atomes d'Or sont déposés en quantités  $\sim 1/3$  de monocouche (ML) et recuits à des températures élevées [400 à 500] °C, cela donne un alliage de surface qui, une fois refroidi, est stable à température ambiante, comme il a été expérimenté par Wallauer et Fauster [50] et par El-Fattah *et al.* [51].

En utilisant la méthode de l'atome entouré (the embedded atom method EAM), Foiles [52], dans un travail antérieur, avait simulé la structure de surface de l'Au sur des surfaces de Cu à faible indice. Ignorant les effets de recuit dans ces simulations, il a montré que l'Au forme des couches d'alliage superficielles ordonnées sur ces surfaces. En particulier, la couche d'alliage de surface pour le système Au/Cu(111) à faible couverture  $\sim 1/3$  ML correspond à la structure de réseau Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° ondulé avec les atomes d'Au à 0,21 Å au-dessus des atomes de Cu (voir Fig. IV. 1). En revanche, pour le système Au/Cu(111) à couverture plus élevée  $\sim 2/3$  ML qui a été préparée expérimentalement et recuit à 400 °C. Il est montré à l'aide d'un modèle élémentaire proposé que l'ondulation est de 0,08 Å, ce qui est assez petit [51].

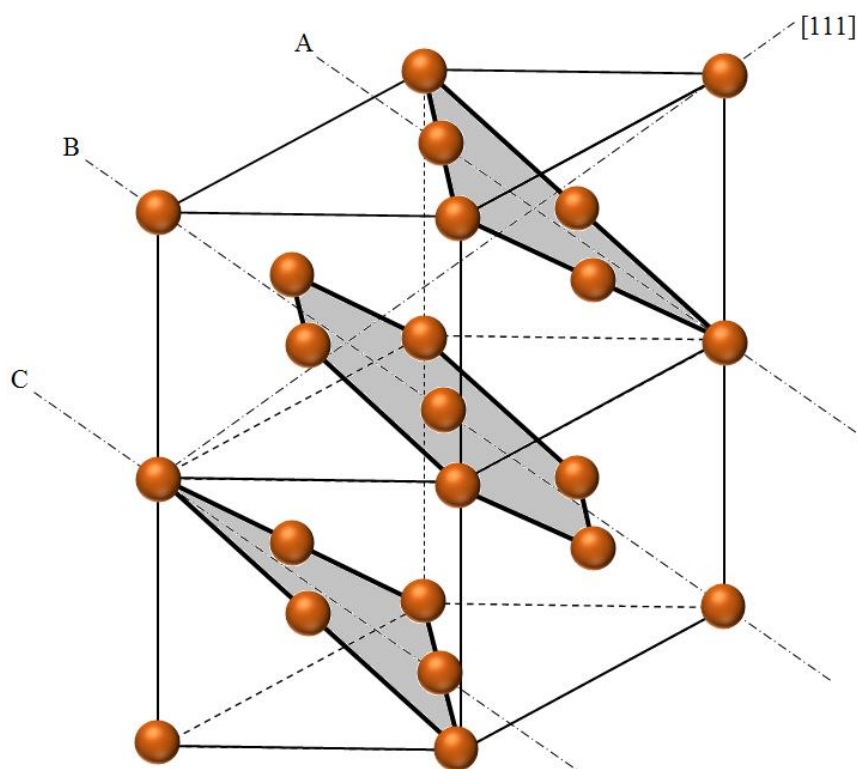


**Fig.IV.1 :** Représentation schématique de la surface alliage métallique ordonnée Au/Cu(111), pour une faible concentration d'atome d'or sur une surface substrat de Cu(111).

Notez que la surface propre Cu (111) est compacte et ne présente aucune reconstruction ou relaxation géométrique significative, car le recuit expérimental a été négligé par Foiles dans ces simulations.

### IV. 3 Propriétés vibrationnelles du système de nano-alliage de surface ordonnée Au/Cu (111)

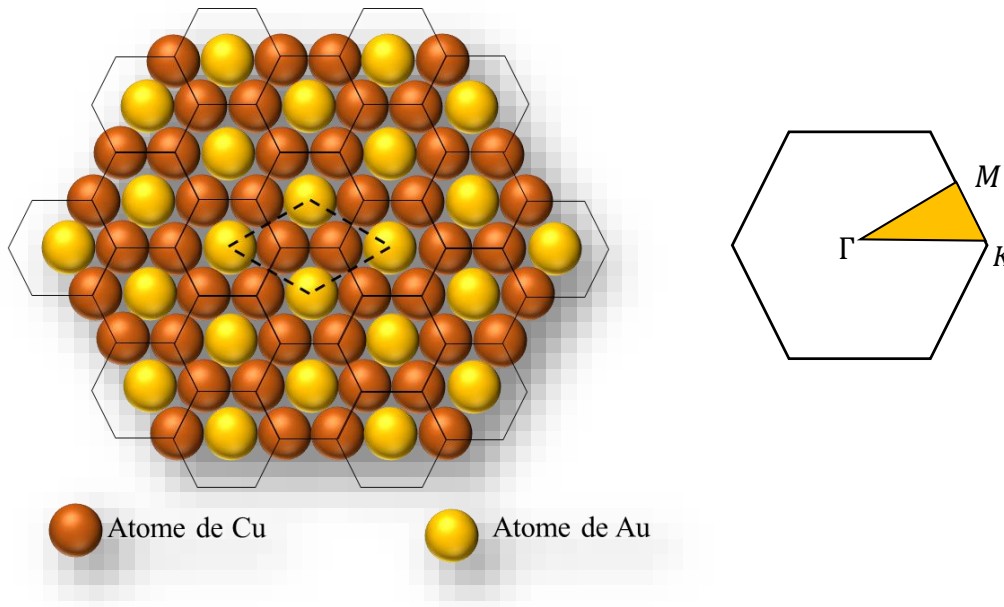
La surface la plus compacte dans le réseau de structure cristalline cubique à faces centrées (c.f.c), correspond à l'orientation (111). En effet, un atome est entouré de six voisins les plus proches dans le plan de la surface, ce qui correspond à une compression maximale [43]. Suivant cette direction et dans cette structure, l'arrangement des atomes est un empilement ordonné de plans (A B C, A B C, etc.) de structure hexagonale comme il est indiqué sur la Fig. IV. 2.



**Fig.IV.2 :** Empilement atomiques ABC d'une structure cristalline cubique à faces centrées suivant la direction [111].

Étant donné que les simulations de Foil négligent les effets de recuit expérimental et que le modèle élémentaire d'El-Fattah et al. est proposé principalement pour étudier comment l'état de surface de  $Cu(111)$ , Shockley peut être modifié par l'alliage d'Au, nous avons choisi à ce stade de négliger les effets de recuit expérimentaux. Au vu de ses incertitudes, nous étudions la dynamique de réseau de la structure de l'alliage de surface  $Cu(111) - Au(\sqrt{3} \times$

$\sqrt{3}$ )  $R30^\circ$  (voir Fig.IV.3) ; sa cellule unitaire 2D se compose de trois atomes, deux atomes de cuivre, désignés par  $Cu(1)$  et  $Cu(2)$ , et un atome d'or  $Au$ .



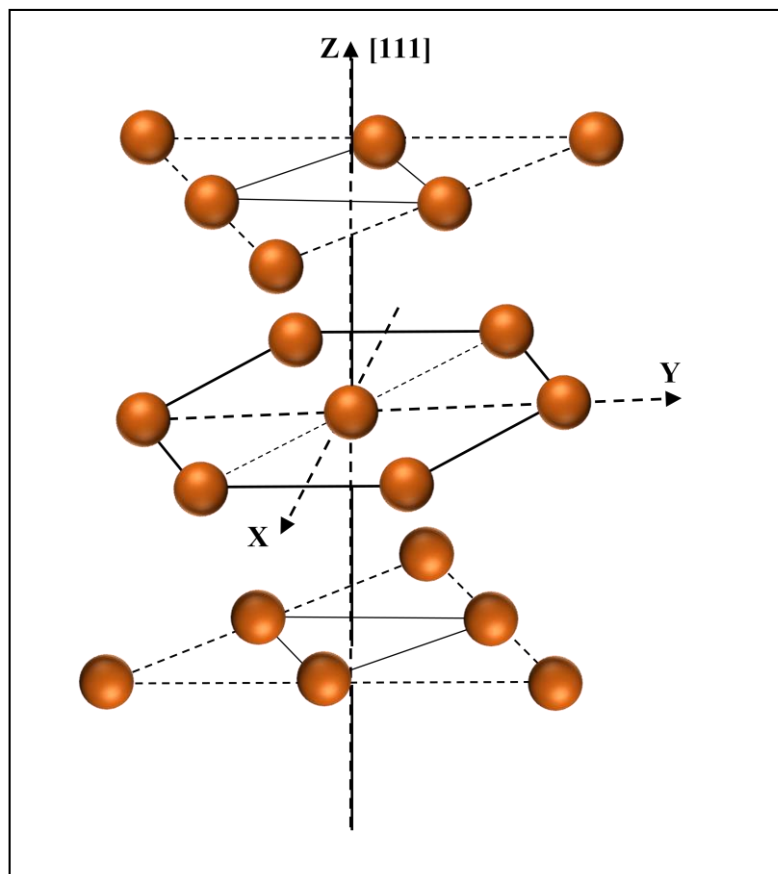
**Fig.IV.3 :** Cellule unitaire en surface pour le système de surface alliage métallique ordonnée  $Cu(111) - Au(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . La première zone Brillouin (BZ) du réseau réciproque correspondant, comprenant la notation des points de hautes symétries, est également représentée.

Pour déterminer les courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les densités d'états vibrationnelles du système de nano-alliage de surface métallique ordonnée  $Au/Cu(111)$ , on utilise la méthode de raccordement décrite, en détail, au premier chapitre, qui nécessite de faire une étude dynamique en volume.

### IV. 3.1 Dynamique vibrationnelle des atomes de cuivre en volume loin de la surface

L'atome du cuivre est le premier élément du groupe contenant de l'argent et de l'or et il est donc considéré comme un métal noble. C'est un élément chimique portant le symbole Cu et le numéro atomique 29 de masse atomique  $M_{Cu} = 63.5 \text{ ua}$ . Le cristal du cuivre peut être décrit par une configuration cubique à faces centrées avec un paramètre de réseau  $a_{Cu} = 3.615 \text{ \AA}$ . C'est cette disposition particulière des atomes qui confère au cuivre sa haute ductilité et sa ténacité. Chaque atome de cuivre se trouve à chaque coin et au centre de chaque

face d'un cube, par 18 atomes proches voisins; 12 atomes premiers voisins situés à une distance  $a\sqrt{2}$  et 6 atomes seconds voisins situés à une distance de  $(a)$ , comme il est représenté sur la figure ci-dessous. C'est cette cellule unitaire qui est répétée dans un espace tridimensionnel pour constituer la structure cristalline du métal de cuivre. L'environnement atomique du cuivre en volume, suivant la direction  $[111]$ , est représenté d'une autre manière, comme indiqué sur la Fig.(IV.4).



**Fig.(IV.4) :** Environnement atomiques d'un atome de Cuivre en volume jusqu'au deuxième voisins suivant la direction  $[111]$ .

La dynamique vibrationnelle est régit par l'équation de mouvement (I. 4). Les constantes de forces appropriées entre les atomes voisins étaient présentes dans cette équation. Dans notre recherche (dans le volume ou dans les voisinages du système de surface alliage ordonnée envisagée), nous nous concentrerons uniquement sur une interaction atomique importante qui s'étend jusqu'aux premiers et seconds voisins. Afin de calculer les constantes de forces nécessaires, nous avons recours aux résultats numériques obtenus grâce aux calculs de Wu et al [56]. Les constantes de forces que nous avons trouvées pour les paires atomiques

$Au - Au$ ,  $Au - Cu$  et  $Cu - Cu$ , premier et second voisins, sont regroupées avec les longueurs de liaisons correspondantes dans le tableau (IV.1).

Type de pair	Longueur de liaison (Å)	Constante de force ( $J.m^{-2}$ )
$(Au - Au)^1$	2.88	<b>38.60</b>
$(Cu - Cu)^1$	2.56	<b>27.57</b>
$(Cu - Au)^1$	2.72	<b>29.68</b>
$(Au - Au)^2$	4.08	<b>02.99</b>
$(Cu - Cu)^2$	3.62	<b>2.12</b>
$(Cu - Au)^2$	<b>3.85</b>	<b>2.90</b>

**Tab. (IV.1) :** Constantes de forces, premiers et seconds voisins, en fonction des longueurs des liaisons atomiques, déterminées à partir des résultats numériques de Wu et *al.* [56].

L'écriture des équations de mouvement (I. 4), dans le cadre de l'approximation harmonique associée au modèle des forces centrales, pour un atome de cuivre appartenant à la région de volume permet de déterminer la dynamique vibrationnelle en volume du substrat de cuivre, loin de la région de surface alliage considérée. Suivant les trois directions cartésiennes ( $x$ ,  $y$ , et  $z$ ), on trouve les équations suivantes

$$\begin{aligned}
& [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x + (1/6) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (2\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} \\
& + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) + (1/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_x(A) \\
& + [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x \\
& - (\sqrt{3}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})] u_y(A) + [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} \\
& + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) \\
& + (\sqrt{2}\lambda_0/3) (\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})] u_z(A) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [(\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x - (\sqrt{3}/3)\lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} \\
 & \quad - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_x(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) + \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x \\
 & \quad + 2\cos 2\varphi_y + (1/2) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \lambda_0 \cos 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} \\
 & \quad + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_y(A) + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) \\
 & \quad + (\sqrt{6}/3)\lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{2}/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) \\
 & \quad + (\sqrt{2}\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x})]u_x(A) \\
 & \quad + [(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) \\
 & \quad + (\sqrt{6}/3) \lambda_0 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_y(A) + [\Omega^2 - 2(2 + \lambda_0) \\
 & \quad + (4/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (\lambda_0/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) \\
 & \quad + (2/3)(1 + \lambda_0 \cos 2\varphi_y)(\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x})]u_z(A) = 0
 \end{aligned}$$

$\lambda_0 = \frac{k_2}{k_1}$ , constitue le rapport des constantes de force,  $k_1$  et  $k_2$ , premier et second

voisins, respectivement ;

$\zeta$  est un facteur de phase pour la surface, satisfaisant la condition d'évanescence suivant la direction cartésien  $z$ ;

$\varphi_x$  et  $\varphi_y$ : sont des facteurs donnés par  $\varphi_x = \left(\frac{a}{2\sqrt{6}}\right) q_x$  et  $\varphi_y = \left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right) q_y$ , tel que  $q_x$  et  $q_y$

sont les composantes du vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  du réseau réciproque suivant les deux directions cartésiennes  $x$  et  $y$ .

Ce système d'équations de mouvement peut se réécrire sous la forme matricielle suivante

$$[\Omega^2 I - D(e^{i\varphi_x}, e^{i\varphi_y}, \zeta, r_1)]|U\rangle = |0\rangle \quad (IV.1)$$

Dans laquelle  $D$  constitue la matrice dynamique en volume, donnée sous la forme suivante :

$$D = \begin{bmatrix} d_1 & d_2 & d_3 \\ d_2 & d_4 & d_5 \\ d_3 & d_5 & d_6 \end{bmatrix}$$

Avec

$$\begin{aligned}
 d_1 &= 2(2 + r_1) - 3 \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x - (1/6) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - \\
 & \quad (2r_1/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) - (1/3)(1 + r_1 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x});
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 d_2 &= \sqrt{3} \sin \varphi_y \sin 3\varphi_x - (\sqrt{3}/6) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + \\
 & \quad (\sqrt{3}/3)r_1 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x});
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d3 &= -(\sqrt{2}/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) + (\sqrt{2}/3)(1 + r_1 \cos 2\varphi_y) (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}) - (\sqrt{2}r_1/3) (\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}); \\
d4 &= 2(2 + r_1) - \cos \varphi_y \cos 3\varphi_x - 2\cos 2\varphi_y - (1/2) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - r_1 \cos 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}); \\
d5 &= -(\sqrt{6}/3) i \sin \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (\sqrt{6}/3)r_1 i \sin 2\varphi_y (\zeta e^{-i2\varphi_x} - \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x}); \\
d6 &= 2(2 + r_1) - (4/3) \cos \varphi_y (\zeta e^{i\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i\varphi_x}) - (r_1/3)(\zeta e^{i4\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{-i4\varphi_x}) - (2/3)(1 + r_1 \cos 2\varphi_y)(\zeta e^{-i2\varphi_x} + \zeta^{-1} e^{i2\varphi_x});
\end{aligned}$$

I : désigne la matrice identité ayant la même dimension que la matrice D.

Pour que les solutions non triviales soient admises dans le système d'équations précédentes, il est nécessaire que son déterminant soit nul, soit

$$\det[\Omega^2 I - D(e^{\varphi_x}, e^{\varphi_y}, \zeta, r_1)] = 0 \quad (IV.2)$$

Il en résulte une équation séculaire typique de la variable  $\zeta$  de degré 6, où les termes  $A_n$  sont des coefficients donnés en fonction des grandeurs  $\Omega$ ,  $\varphi_x$ ,  $\varphi_y$ , et  $\lambda_0$ .

$$A_0 + A_1\zeta + A_2\zeta^2 + A_3\zeta^3 + A_4\zeta^4 + A_5\zeta^5 + A_6\zeta^6 = 0 \quad (IV.3)$$

Il convient de souligner que seules les solutions physiquement acceptables parmi les autres racines sont prises en compte pour atteindre la condition d'évanescence de  $\zeta < 1$ . Étant donné que ces solutions se forment à partir des modes évanescents, il est possible de déterminer précisément le champ d'évanescence pour le système de surface nano-alliage Au / Cu (111).

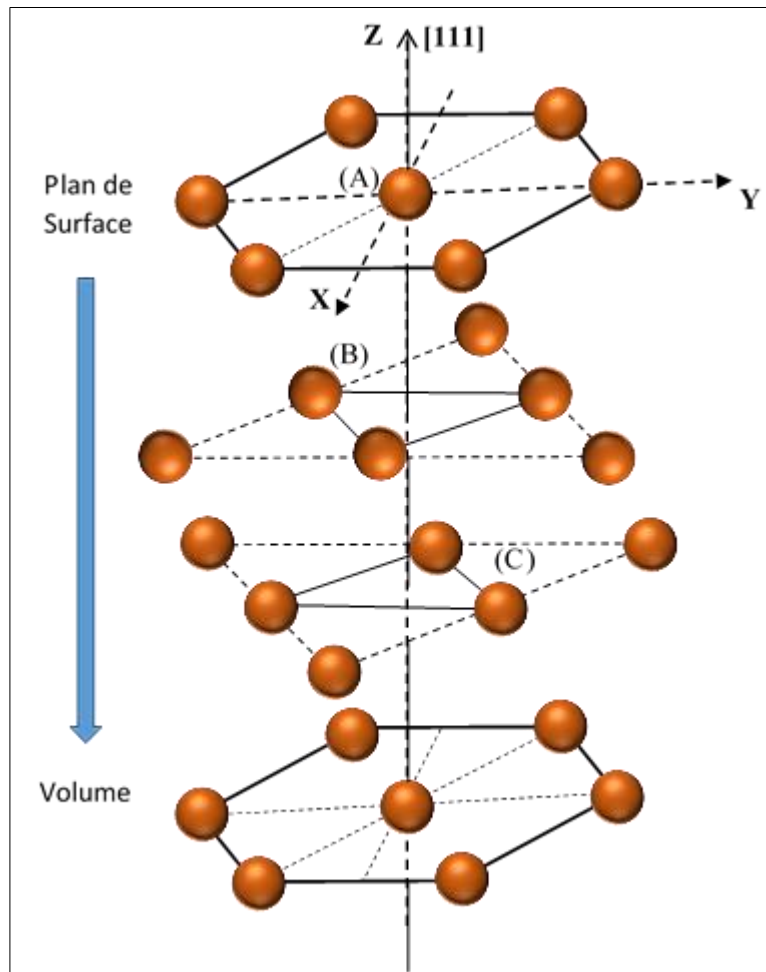
### IV. 3.3 dynamique vibrationnelle du système de nano-alliage de surfaces Au/Cu (111)

Avant de procéder à la dynamique vibrationnelle pour le système de nanoalliage de surface Au/Cu (111), nous avons jugé utile d'introduire une étude dynamique pour le système de surface propre Cu(111), dans le but de relever l'effet de la présence des atomes de l'or sur cette surface et de voir ainsi une transition claire à partir du volume jusqu'au système de nanoalliage de surface Au/Cu (111), en passant par le système de surface propre Cu(111).

#### a- Système de surface propre Cu (111)

L'existence d'une surface qui limite un solide brise sa symétrie tridimensionnelle et modifiée le nombre de coordination des atomes. En effet, le nombre de coordination des atomes appartenant à cette surface ou proche de celle-ci n'est plus le même que celui des

atomes de volume. On assiste ainsi à diverses modifications dans la structure géométrique entraînant des modifications dans les propriétés vibrationnelles et électroniques du substrat considéré. De nouveaux états vibrationnels de surface sont enregistrés à titre d'exemple.



**Fig.(IV.5) :** Environnement atomique relatif au système de surface propre Cu(111) depuis la surface vers le volume, suivant la direction [111].

Les états vibrationnels et électroniques des métaux nobles orientés (111) font depuis longtemps l'objet de recherches [45, 46]. La raison en est, par exemple, la présence d'état de surface de type Shockley limités aux couches de surface atomiques les plus externes. Ces états de surface représentent un exemple idéal d'un gaz d'électrons à deux dimensions sur une surface métallique. D'autre part, étant donné que la structure et la composition chimique des surfaces en métal noble peuvent être facilement modifiées, une variété d'interactions et d'effets de confinement peuvent être étudiés à travers leurs états de surface. En outre, pour la physisorption, la chimisorption et même les propriétés catalytiques, l'état de Shockley des surfaces en métaux nobles (111) joue un rôle intéressant.

Dans cette partie, nous rapportons notre contribution au système de surface propre Cu (111) pour lequel nous allons déterminer ses propriétés vibrationnelles, à savoir les états de phonons de surface et les densités d'états vibrationnelles. L'environnement atomique relatif à cette surface propre est schématisé sur la Fig. (IV. 5).

Les équations du mouvement vibrationnel sont écrites pour les atomes A, B et C appartenant aux régions définies auparavant par la méthode de raccordement. Nous obtenons un système d'équation inhomogène, ayant le nombre d'équations plus petit que le nombre d'inconnues, qu'on peut mettre sous une forme matricielle, à savoir

$$[M_d]|U\rangle = |0\rangle \tag{IV.4}$$

tel que :

$$\dim [M_d] = 9 \times 12 ,$$

$$\dim |U\rangle = 12 \times 1 ,$$

$$\dim |0\rangle = 9 \times 1$$

et :

$$M_d = \begin{bmatrix} e_1 & e_2 & 0 & e_3 & e_4 & e_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_2 & e_6 & 0 & e_4 & e_7 & e_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_9 & e_5 & e_8 & e_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_2 & 0 & e_{15} & e_{16} & e_{17} & 0 & 0 & 0 \\ e_{12} & e_{18} & e_{19} & e_2 & e_{20} & 0 & e_{16} & e_{21} & e_{22} & 0 & 0 & 0 \\ e_{13} & e_{19} & e_{23} & 0 & 0 & e_{24} & e_{17} & e_{22} & e_{25} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{26} & e_{27} & e_{28} & e_{29} & e_2 & 0 & e_{30} & e_{31} & e_{32} \\ 0 & 0 & 0 & e_{27} & e_{33} & e_{34} & e_2 & e_{35} & 0 & e_{31} & e_{36} & e_{37} \\ 0 & 0 & 0 & e_{28} & e_{34} & e_{38} & 0 & 0 & e_{39} & e_{32} & e_{37} & e_{40} \end{bmatrix}$$

Cette matrice dynamique a une forme rectangulaire inhomogène du fait que le nombre d'équations est plus petit que le nombre de déplacements atomiques inconnus. Les éléments  $e_i$  de cette matrice sont définis et donnés dans l'annexe (A.5) à la fin de cette thèse. La résolution de ce système nécessite la réduction du nombre de variables inconnues. Pour ce faire, nous utilisons la relation de raccordement ci-dessous qui est définie auparavant dans le chapitre 1.

$$u_\alpha(\ell, \omega) = \sum_{n=1}^v \zeta_n^{p-p_s} \cdot A(\alpha, n) \cdot R_n \tag{IV.5}$$

Cette équation nous permet de transformer le vecteur des déplacements d'une manière à créer la matrice de raccordement, dont nous aurons besoin pour créer un système matriciel carré.

La transformation du vecteur des déplacements sera réécrite de la manière suivant

$$|U\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (IV.6)$$

$$\dim|irr\rangle = (6 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (6 \times 1)$$

$I$  est une matrice identité de dimension (6 x 6) ;

$$\begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \text{ est la matrice de raccordement, on la note } M_R ;$$

$R_1$  et  $R_2$  sont deux sous matrices carrées de dimension (3 x 3) données par

$$R_1 = \begin{bmatrix} Z_1^2 A(1,1) & Z_2^2 A(1,2) & Z_3^2 A(1,3) \\ Z_1^2 A(2,1) & Z_2^2 A(2,2) & Z_3^2 A(2,3) \\ Z_1^2 A(3,1) & Z_2^2 A(3,2) & Z_3^2 A(3,3) \end{bmatrix}$$

$$R_2 = \begin{bmatrix} Z_1^3 A(1,1) & Z_2^3 A(1,2) & Z_3^3 A(1,3) \\ Z_1^3 A(2,1) & Z_2^3 A(2,2) & Z_3^3 A(2,3) \\ Z_1^3 A(3,1) & Z_2^3 A(3,2) & Z_3^3 A(3,3) \end{bmatrix}$$

Nous pouvons écrire le vecteur des déplacements sous forme

$$|U\rangle = [M_R(12 \times 9)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (IV.7)$$

Alors nous pouvons écrire également le système d'équations (IV.6) sous la forme suivant :

$$[M_d(9 \times 12)] \cdot [M_R(12 \times 9)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.8)$$

Le produit de la matrice dynamique avec la matrice de raccordement ( $M_d \times M_R$ ), conduit à une matrice carrée  $M_s$  caractérisant un système d'équations homogènes tel que :

$$[M_s(9 \times 9)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.9)$$

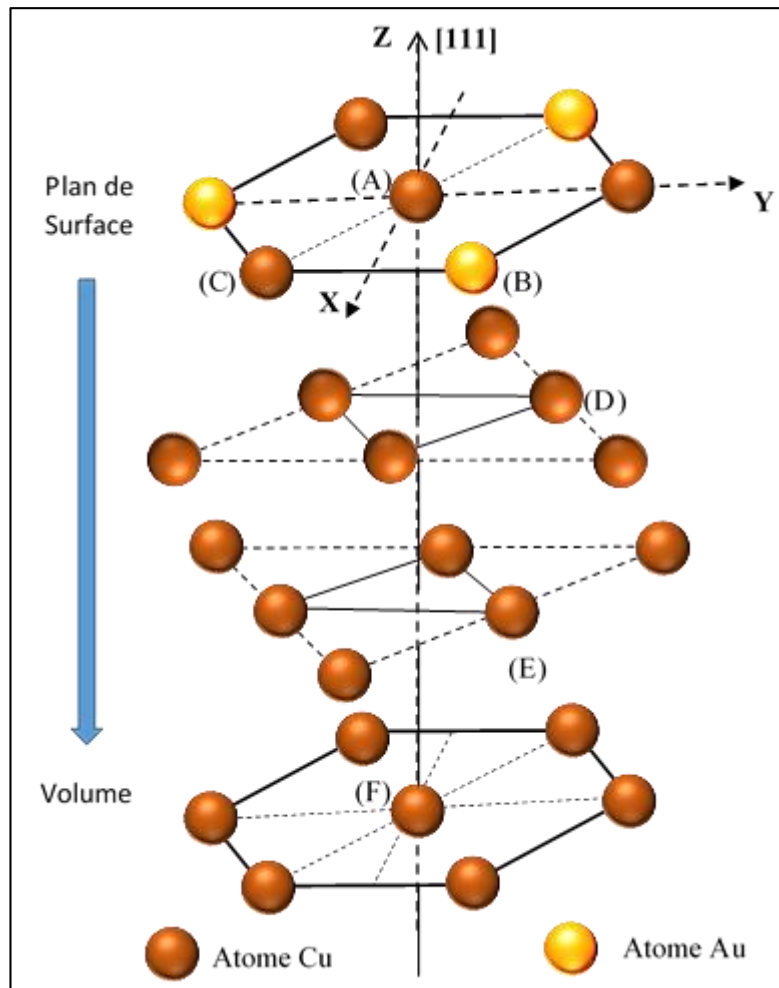
$$\det[M_s(9 \times 9)] = 0 \quad (IV.10)$$

Cette équation permet de déterminer les modes vibrationnels localisés au voisinage de la surface propre Cu(111), ainsi que les spectres des densités d'états correspondants. L'équation

(IV.10) permet également de déterminer les propriétés thermodynamiques à l'aide des équations données précédemment dans le chapitre 2.

### b- Système de nano-alliage de surfaces Au/Cu (111)

L'environnement atomique correspondant au système de nano-alliage de surface Au/Cu (111) est donné sur la Fig. (IV.6).



**Fig. (IV.6) :** L'environnement atomique du système de nano alliage de surface ordonnée Au/Cu(111) jusqu'au cinquième plan atomique, montrant les atomes (A), (B), (C), (D), (E) et (F) pour lesquels les équations de mouvement sont écrites.

Les équations de mouvement sont écrites pour les atomes (A), (B), (C), (D), (E) et (F) donnés sur la figure. Nous obtenons un système d'équation qui peut se mettre sous forme d'une matrice contenant plus d'inconnues que d'équations, telle que

$$[M_d]|U\rangle = |0\rangle \quad (IV.11)$$

$$\dim[M_d] = 15 \times 18$$

$$\dim|U\rangle = 18 \times 1$$

$$\dim|0\rangle = 15 \times 1$$

$$M_d = \begin{pmatrix} e_1 & 0 & 0 & e_2 & e_3 & 0 & e_4 & e_5 & 0 & e_6 & e_7 & e_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_9 & 0 & e_3 & e_{10} & 0 & e_5 & e_{11} & 0 & e_7 & e_{12} & e_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_8 & e_{13} & e_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{16} & e_{17} & 0 & e_{18} & 0 & 0 & e_{19} & e_{20} & 0 & e_{21} & e_{22} & e_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{17} & e_{24} & 0 & 0 & e_{18} & 0 & e_{20} & e_{25} & 0 & e_{22} & e_{26} & e_{27} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{28} & 0 & 0 & 0 & e_{23} & e_{27} & e_{29} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{30} & e_{31} & 0 & e_{32} & e_{33} & 0 & e_{34} & 0 & 0 & e_{35} & e_{36} & e_{37} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{38} & 0 & e_{33} & e_{39} & 0 & 0 & e_{34} & 0 & e_{36} & e_{40} & e_{41} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & e_{37} & e_{41} & e_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{43} & 0 & e_{44} & e_{45} & e_{46} & e_{47} & e_{48} & e_{49} & e_{50} & e_{51} & e_{52} & e_{53} & e_{35} & e_{54} & e_{37} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{46} & e_{55} & e_{56} & e_{49} & e_{57} & e_{58} & e_{52} & e_{59} & e_{60} & e_{54} & e_{61} & e_{62} & 0 & 0 & 0 \\ e_{44} & & e_{63} & e_{47} & e_{56} & e_{64} & e_{50} & e_{58} & e_{65} & e_{53} & e_{60} & e_{66} & e_{37} & e_{62} & e_{42} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{67} & e_{68} & e_{69} & e_{70} & e_{71} & 0 & e_{72} & e_{73} & e_{74} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{68} & e_{75} & e_{76} & e_{71} & e_{77} & 0 & e_{73} & e_{78} & e_{79} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{69} & e_{76} & e_{80} & 0 & 0 & e_{81} & e_{74} & e_{79} & e_{82} \end{pmatrix}$$

$M_d$  désigne la matrice dynamique du système et ses éléments  $e_i$  sont définis dans l'annexe (A. 6) donné à la fin de cette thèse.

De la même manière que dans le système de surface propre Cu (111), nous utilisons la relation de raccordement (IV. 5) pour obtenir un système d'équations homogène facile à résoudre.

La transformation du vecteur de déplacement sera réécrite ainsi de la manière suivante

$$|U\rangle = \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |rac\rangle \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & R_1 \\ 0 & R_2 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} \quad (IV. 12)$$

$$\dim|irr\rangle = (12 \times 1)$$

$$\dim|rac\rangle = (6 \times 1)$$

$I$  est une matrice identité de dimension (12 x 12) ;

Alors, nous pouvons écrire le système d'équations sous la forme suivante

$$[M_d(15 \times 18)] \cdot [M_R(18 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.13)$$

$M_s$  caractérise un système d'équations homogènes tel que

$$[M_s(15 \times 15)] \begin{pmatrix} |irr\rangle \\ |R\rangle \end{pmatrix} = |0\rangle \quad (IV.14)$$

$$\det[M_s(15 \times 15)] = 0 \quad (IV.15)$$

La dernière équation conduira à la détermination des modes vibrationnels localisés au voisinage du système de nanoalliage de surface ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ) R30°. Ainsi, les courbes de dispersion et les spectres de densités d'états vibrationnels seront obtenus et par la suite les propriétés thermodynamiques seront également déduites en se basant sur les équations données au chapitre 2.

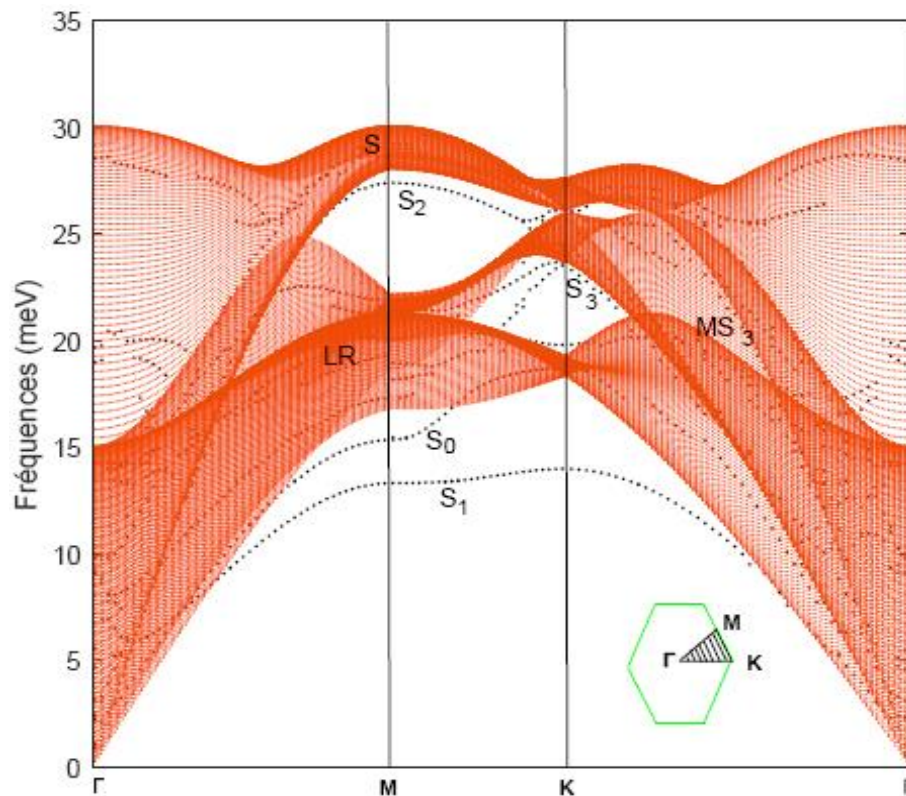
#### IV. 4 Résultats et discussion

Dans cette partie, nous allons présenter nos résultats numériques concernant les propriétés dynamiques et thermodynamiques du système de nanoalliage de surface ordonnée Au/Cu (111). La dynamique vibrationnelle en volume et dans le système de surface propre Cu (111) est incluse à titre de référence pour comparaison. Les courbes de dispersion sont données dans les directions de haute symétrie  $\overline{\Gamma M}$ ,  $\overline{MK}$ , et  $\overline{K\Gamma}$  dans la première zone de Brillouin.

##### IV. 4.1 propriétés dynamiques du nano-alliage de surface Au/Cu (111)

###### a- Surface propre Cu(111)

Sur la Fig. (IV.7), nous présentons les branches de dispersion (courbes en pointillés noirs) des phonons de surface et les résonances pour la surface propre Cu (111) ; les bandes de phonons du cuivre en volume projetées sur la surface (111) servent de référence. Deux des branches se trouvent à des énergies inférieures aux bandes de volume projetées. La plus basse d'entre elles, soit  $S_1$  correspond au mode de Rayleigh.



**Fig. (IV.7) :** Les courbes de dispersion des phonons de surface du système de surface propre Cu (111) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par les lignes en pointillés.

Notez qu'il existe un accord entre nos résultats numériques de la dynamique du réseau de la surface pure Cu (111), par application de la méthode de raccordement, et les résultats expérimentaux [61, 62] et théoriques [29–31, 63, 64]. En particulier, il existe un bon accord entre nos résultats présentés sur la Fig. (IV. 7), pour les énergies des branches de dispersion  $S_1$  et  $S_2$  des phonons de surface et de résonances  $LR$  et  $S$ , au point de haute symétrie M de la surface de la zone de Brillouin 2D, comparé aux mesures expérimentales de Mohamed *et al.* [61]. Les détails numériques de l'accord comparatif sont indiqués dans le Tab.IV.2 .  $LR$  étant la branche de résonance longitudinale.

De plus, notez que nos énergies calculées, par la méthode de raccordement, pour la branche de dispersion des phonons de surface  $S_1$  aux points de symétrie élevée M et K, respectivement 13,3 et 14,0 meV, sont en excellent accord avec les données expérimentales de 13,3 et 14,0 meV, mesurées par Harten *et al.* [62]. En comparaison, les énergies théoriques de la branche de dispersion  $S_1$  aux points M et K, calculées *ab initio*, par Borisova *et al.* [63] (13,0 et 15,0 meV) et par Heid *et al.* [31] (13,2 et 14,8 meV), sont légèrement différentes des mesures expérimentales.

Branches de dispersion de surface de Cu(111)	$S_1$	$S_2$	LR	Résonance S
ZB	M	M	M	M
Nos résultats en meV en ( $cm^{-1}$ )	13.3 (107.3)	27.4 (221)	19.3 (155.6)	29.0 (234)
Résultats expérimentaux de Mohamed et al. [61]. en meV en ( $cm^{-1}$ )	13.3 (107)	26.7 (215)	19.1 (154)	28.5 (230)

**Tab. (IV.2) :** Comparaison des résultats théoriques pour les branches de phonons  $S_1$ ,  $S_2$  et les branches de résonance LR et S au point M de la ZB réduite de la surface propre Cu(111), comme sur la Fig.(IV.7) , avec les données expérimentales de Mohamed *et al.*[61] .

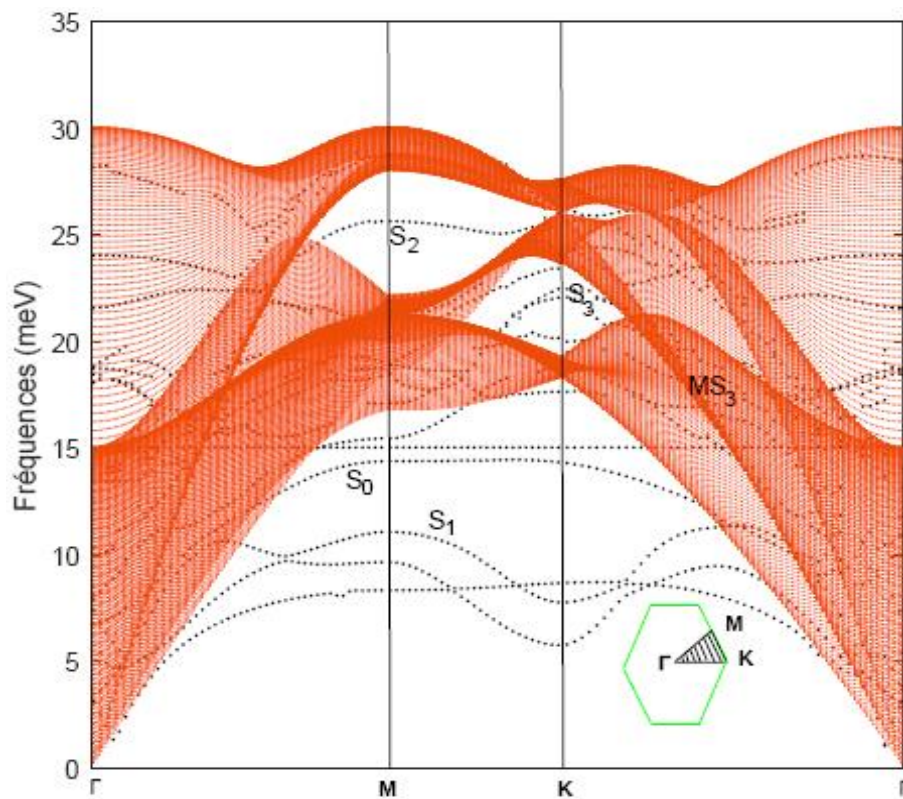
D'autres caractéristiques importantes sont présentées sur la Fig. (IV.7), notamment les branches de phonons de surface  $S_2$  et  $S_3$ , situées à des énergies plus élevées dans les deux régions de gaps de la bande du volume. Les énergies calculées par notre méthode pour les branches  $S_2$  et  $S_3$  aux points de haute symétrie M pour  $S_2$  et K pour  $S_3$ , à savoir respectivement 27,6 meV et 23,4 meV sont en bon accord avec les résultats théoriques, 27,7 et 23,3 meV, de Heid *et al.* qui ont utilisé la théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFT) [31]. Nos résultats, pour la surface Cu (111), montrent une autre branche  $S_0$ , absente dans certains résultats comme ceux de la réf. [63] et présente dans d'autres comme dans la réf. [31]. L'énergie de cette branche de phonons de surface est de 15,3 meV au point M. Notez que cette branche pénètre dans le volume du substrat sous forme de résonance, passant le point K le long de la direction de haute symétrie  $\overline{K\Gamma}$ .

#### b- Surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°

Dans cette section, nous présentons sur la Fig. (IV.8), les résultats numériques des branches de phonons de surface obtenue par notre méthode pour la structure de surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°.

Comme première remarque, nous avons constaté que les branches de dispersion  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_3$  obtenues pour le système de surface propre Cu (111) sont également observées pour la structure de réseau de surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° (voir Fig. (IV.8)), bien qu'elles

sont légèrement déplacées vers des énergies plus basses (comme détaillé dans le tableau Tab. (IV.3)).



**Fig.IV.8 :** Les courbes de dispersion des phonons de surface du système de surface propre Au/Cu (111) avec la bande des phonons en volume. Les états de surface sont indiqués par les lignes en pointillés.

Il est important de noter que la structure de l'alliage de surface bimétallique Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° présente des branches de dispersion supplémentaires pour les phonons et les résonances de surface. Certaines d'entre elles sont situées dans l'une des régions de gaps.

En outre, d'autres branches de ce type sont observées sous les bandes des phonons de volume. En effet, on remarque sur la Fig. (IV.8) trois branches de phonons au-dessus de la branche  $S_0$  ; l'énergie du plus bas d'entre elles est constante le long des directions de symétrie élevée  $\overline{\Gamma M}$ ,  $\overline{MK}$  et  $\overline{K\Gamma}$ , ce qui indique un mode d'Einstein ; la deuxième branche commence comme une résonance sur  $\overline{\Gamma M}$  et évolue vers une branche de phonons à mesure qu'elle se rapproche de M et continue le long de  $\overline{MK}$  ; l'énergie du plus élevé d'entre elles est de 17,7 meV au point K. De plus, deux autres branches de ce type le long de  $\overline{\Gamma M}$ ,  $\overline{MK}$  et  $\overline{K\Gamma}$  sont situées en dessous de  $S_1$  sur  $\overline{\Gamma M}$ .

Système de surface	$S_0$		$S_1$		$S_2$	$S_3$
ZB	M	K	M	K	M	K
Surface propre Cu (111)	15.3	18.7	13.3	14.0	27.4	23.3
Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°	14.4	14.3	11.1	7.8	25.6	22.6

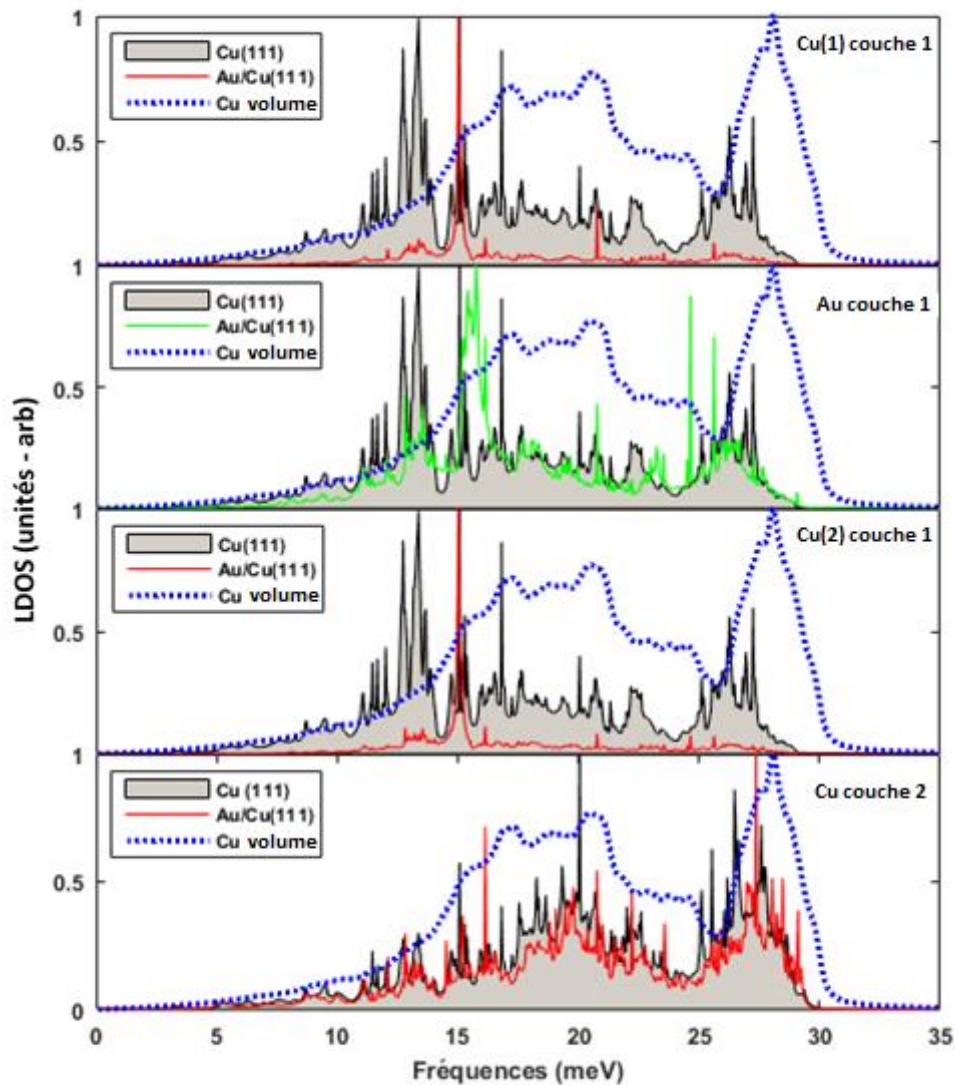
**Tab.IV.3 :** Fréquences de vibration des modes propres de surface (en meV) pour la structure de surface alliage Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°, en comparaison avec celles de la surface propre Cu(111) à des points de haute symétrie sélectionnés.

L'apparition de nouvelles branches de phonons localisés suivant les directions de hautes symétries  $\overline{\Gamma M}$ ,  $\overline{MK}$  et  $\overline{KT}$  est dû essentiellement à la présence d'atomes d'Or en surface du substrat du Cu (111) menant à une variation dans les propriétés structurales et élastiques au niveau de cette surface. L'origine vient donc de la vibration de ces atomes d'Or dans une direction perpendiculaire, à la surface alliage Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°, avec une contribution considérable ; en comparaison à celles des atomes de cuivre, vue que la masse atomique de d'Or est plus grande devant celle du cuivre ainsi que les constantes de force en surface (entre les atomes *Au* et *Cu* sont plus grandes par rapport à celles du cuivre en volume. L'effet de ces nouvelles branches sur les branches existant déjà dans le système de surface propre Cu (111) apparait dans le déplacement de ces dernières vers des énergies plus faibles dans le système de surface alliage Au/ Cu(111).

### c- Densité d'état vibrationnelle locale du système Au/Cu (111)

Il est bien connu que le couplage électron-phonon (e-ph) peut modifier la dispersion et la durée de vie des états électroniques dans un matériau [18]. Ce couplage peut favoriser une conversion électronique et énergétique conduisant à de nouveaux effets physiques sur les surfaces métalliques. C'est ainsi que, par exemple, les réactions chimiques sur les surfaces métalliques sont influencées par des processus dissipatifs inhérents qui impliquent un transfert d'énergie entre les électrons de conduction et la dynamique du réseau [65]. De plus, il peut être montré que la fonction de couplage d'Eliashberg résulte du produit d'une constante de

couplage multipliée par la LDOS de vibration et elle est au cœur de la théorie e-ph [18,66–70]. La vibration LDOS au niveau des surfaces présente donc un intérêt.



**Fig. (IV.9) :** Densité d'état vibrationnelle (LDOS) des sites atomiques de Cu et Au, dans les deux couches atomiques externes pour les systèmes Cu en volume, Cu(111) et Au/Cu(111).

Les densités d'états vibrationnelles locales (LDOS) pour les sites atomiques représentatifs dans la limite de la structure de surface alliage ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° sont déterminées en construisant les fonctions de Greens de l'espace réel. Ces dernières peuvent être obtenues à partir de la matrice dynamique adaptée  $[D_m]$  [71]. Dans cette formulation, la LDOS est déterminée par l'équation générale (I. 24), donnée dans le premier chapitre. Nous avons calculé les LDOS, sont exprimées, en unités arbitraires, en fonction de la fréquence  $\omega$  en meV. Les résultats obtenus pour le système de nano alliage de surface sont

donnés sur la Fig. (IV. 9), regroupés avec les spectres des densités d'états vibrationnelles du cuivre en volume et ceux du système de surface propre Cu(111), dans le but d'effectuer une comparaison.

Les spectres LDOS de la surface propre Cu(111) et de l'alliage de surface bimétallique ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° diffèrent significativement de celui du volume pour les deux couches atomiques les plus élevées. Notez que les spectres LDOS pour les sites atomiques Cu(1) et Cu(2) sont identiques dans la couche supérieure et diffèrent considérablement du LDOS de la surface propre Cu(111). En revanche, le spectre LDOS du site Au est assez différent de celui de Cu (1,2) et de celui de la surface propre Cu (111). En fin, on peut noter que le spectre LDOS pour un atome de Cu dans la couche 2, à la fois pour la surface Cu(111) et pour l'alliage de surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°, commence à muter vers la forme spectrale du LDOS de Cu en volume. Cela est dû à la stabilité de la deuxième couche atomique par rapport à la première perturbée par la présence d'atomes d'Or.

Par ailleurs, une analyse plus profonde montre que le spectre LDOS des phonons se propageant suivant une seule direction est, en général, inversement proportionnel à sa vitesse de groupe  $d\omega/dk$ . Il y a donc une singularité ou un pic dans les spectres LDOS chaque fois que la courbe de dispersion des phonons devient horizontale et par conséquent la vitesse de groupe tend alors vers zéro [72]. Les pics spectraux peuvent également avoir d'autres origines.

Les spectres LDOS du système d'alliage de surface à faible couverture Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° peuvent également aider à identifier l'origine des nouvelles branches de dispersion pour les phonons de surface. Les spectres LDOS pour les sites Au et Cu dans la couche d'alliage de surface sont assez différents les uns des autres, comme le montre la Fig. IV. 7. Nos résultats pour la surface alliage ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30° révèle également que les pics spectraux des atomes d'Au sont plus nombreux que ceux des atomes de Cu sur les fréquences de phonons de surface accessibles. Cela implique que les déplacements vibrationnels d'atomes Au caractérisent d'avantage de branches de phonons de surface que ceux des atomes de Cu dans la première zone de Brillouin 2D.

Le tableau (IV. 4), ci-dessous, présente les énergies calculées, par notre méthode, des pics significatifs des spectres LDOS théoriques pour les sites Cu (1,2) et Au dans la couche d'alliage de surface Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ).

Le pic spectral à 15.0 meV pour les sites Cu (1, 2) correspond à la branche horizontalement constante de la Fig. (IV. 7), le long des trois directions  $\overline{TM}$ ,  $\overline{MK}$  et  $\overline{KT}$  du système; il est indépendant des vecteurs d'onde et correspond par conséquent à un mode de vibration d'Einstein. De plus, les sites Cu et Au ont un pic commun à 20.8 meV qui correspond au pic spectral du volume prononcé ; cela correspond à l'inflexion de la dispersion dans un mode de résonance vers l'extrémité droite du plus petit gap comme sur la Fig. (IV. 7).

Pic spectrales Cu(1,2)	15.0	20.8						
Pics spectrales Au (meV)	12.8	13.5	15.4	15.8	16.1	20.8	24.6	25.6

**Tab. (IV.4) :** Les énergies des pics spectraux significatifs (en meV), pour les sites Cu et les sites Au de la couche d'alliage superficielle (couche 1) du système de surface alliage ordonnée Cu (111) -Au ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) R30°.

Les autres pics spectraux significatifs pour les sites Au sont comme suit : les pics Au à 12.8 et 13.5 meV reproduisent deux pics comparables pour la surface pure de Cu(111) bien que d'intensités réduites. Il n'y a pas d'explication claire quant à la raison pour laquelle les sites Au dans l'alliage de surface se comportent comme une surface pure de Cu (111). Les pics spectraux Au à 15.4, 15.8 et 16.1 meV constituent un pic relativement large de la branche des phonons de surface énergétiquement entre  $S_0$  et la bande de volume projetées. Le pic spectral Au à 24.6 meV est probablement dû à une résonance intrinsèque et celui à 25.6 meV est dû au  $S_2$  en K.

#### IV. 4.2 Propriétés thermodynamiques

Il a été mis en évidence déjà dans un chapitre précédent que les concepts de la thermodynamique sont très généraux et dans une large mesure indépendants des modèles physiques spéciaux, de sorte qu'ils sont applicables dans de nombreux domaines de la physique et des sciences techniques. De plus, la thermodynamique a pour tâche de définir les quantités physiques appropriées qui caractérisent les propriétés macroscopiques de la matière, de manière aussi claire que possible et de relier ces quantités à l'aide d'équations universellement valables. D'autre part, nous avons vu aussi, dans le même chapitre qu'en thermodynamique, un cristal doit toujours être en contact thermique avec son environnement. À une pression externe constante  $p$ , le champ vibratoire quantifié peut être en équilibre avec l'environnement à une température donnée  $T$ . Un grand nombre de phonons sont en

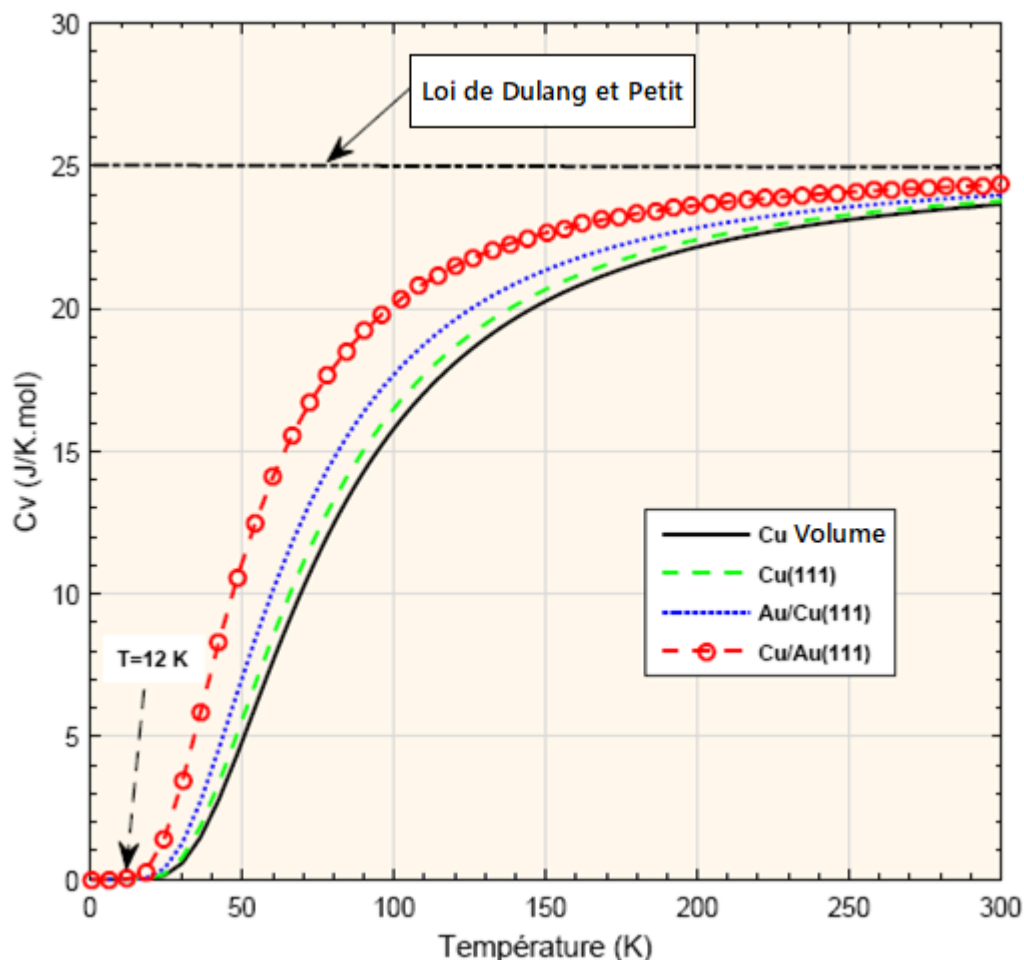
mouvement, sans collision, traversant le réseau dans toutes les directions, entrant en collision avec des surfaces pour échanger leur énergie et élan avec les environs. En supposant que le volume du cristal reste inchangé, la moyenne des énergies de phonons peut être calculée avec la probabilité de Boltzmann à la température  $T$ .

Les propriétés thermodynamiques, relatives au système de nano-alliage de surface ordonnés Au/Cu(111) avec celles du cuivre en volume et celles du système de surface propre Cu(111), sont déterminées à travers les équations détaillées dans le chapitre II. Nous avons aussi déterminé les propriétés relatives au système de surface alliage Cu/Au(111) afin de mettre en évidence l'effet de masse des atomes déposés sur ces propriétés. Notons que pour le système de surface alliage Au/Cu(111), nous avons un rapport de masse supérieur à 1 ( $M_{Au}/M_{Cu}=196.97/63.55= 3.1$ ) et pour le système de surface Cu/Au(111) le rapport est inférieur à 1 (0.32).

#### a- Chaleur spécifique

Sur la Fig. IV. 10, nous avons représenté les capacités calorifiques  $C_v$  calculées pour les trois systèmes de surface Cu(111), Au/Cu(111) et Cu/Au(111) avec celles d'un substrat de cuivre en volume.

La première remarque que l'on peut noter est que les quatre courbes ont un comportement similaire en fonction de la température. En effet, nous pouvons voir sur la figure (IV.10) que pour des températures supérieures à  $T = 12$  K, la chaleur spécifique augmente fortement et devient constante à une température plus élevée. En effet, lorsque la température augmente encore, la capacité thermique du réseau se rapproche de la valeur classique de Dulong-Petit qui stipule que la chaleur spécifique des éléments solides est proche de trois fois la constante universelle des gaz parfaits, soit  $24,9$  J/K. mol. [73]. Dans cette limite elle est indépendante de la température  $T$  et du corps considéré. Par la suite, lorsque la température décroît puis tend vers zéro, la chaleur spécifique fait de même, elle se comporte en  $T^3$  à basse température, c'est-à-dire au-dessous d'une dizaine de kelvins comme prédit par le modèle de Debye.



**Fig. (IV.10) :** Comportement de la chaleur spécifique en fonction de la température des systèmes Cu en volume, Cu (111) et Au/Cu (111).

Cependant, nous constatons que la capacité thermique du réseau, à température fixe, dépend de la coordination effective et des valeurs des constantes de force. En effet, on peut noter l'augmentation de la capacité thermique du réseau, entre le volume et les systèmes de surfaces considérées, due à la brisure de symétrie introduite par la surface, entraînant une diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 en volume à 11 en surface. Ceci est dû au fait qu'une particule, avec une coordination plus élevée, a moins d'espace à parcourir, par rapport à un modèle avec une coordination plus faible. Par ailleurs, une augmentation des valeurs des constantes de force, en surface par rapport au volume (voir le tableau 1), provoque une augmentation de la valeur de la capacité thermique du réseau.

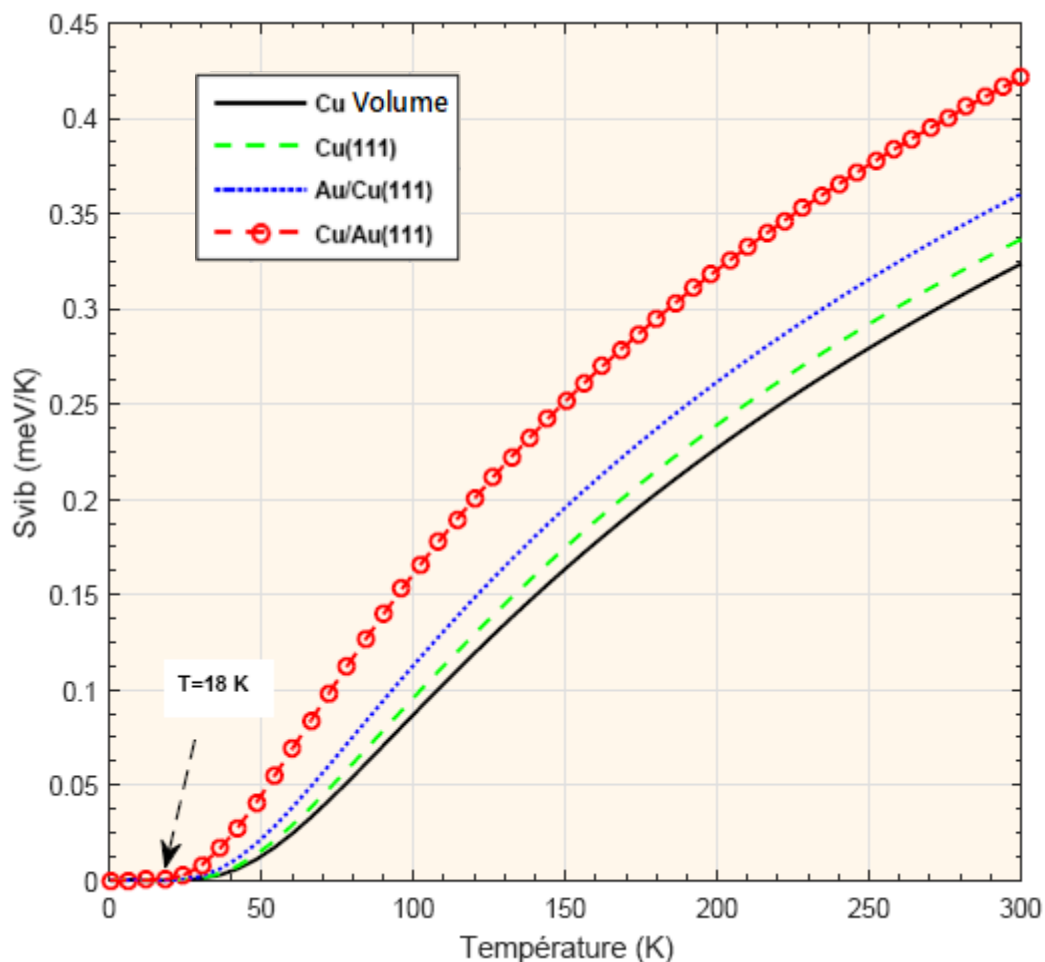
Par ailleurs, nous pouvons voir aussi que la chaleur spécifique vibrationnelle dans les systèmes de surface alliage dépend fortement du rapport de masse entre l'atome adsorbé et l'atome du substrat. En effet, sur la Fig. (IV.10), nous avons constaté que la chaleur spécifique est inversement proportionnelle à la variation du rapport de masse. Un faible

rapport de masse entraîne une chaleur spécifique importante (cas du système de surface alliage Cu/Au(111) pour lequel le rapport est égale à 0.32) et inversement, une augmentation du rapport de masse entraîne une diminution de la chaleur spécifique (cas du système de surface alliage Au/Cu(111) pour lequel le rapport est égale à 3.1).

Et en final, nous observons que la contribution du système de surfaces d'alliages Au/Cu(111) est plus importante que celle du système de surface propre Cu(111). Cela est dû aux vibrations des atomes d'or perpendiculaires à la surface mixte Au-Cu, ce qui conduit à une diminution des fréquences de vibration en raison de la masse atomique de l'or, qui est plus lourde que celle du cuivre, et par conséquent, à une augmentation de la chaleur spécifique.

### b- Entropie

Les contributions locales des atomes d'or et de palladium dans les systèmes considérés, cités précédemment, à l'entropie vibrationnelle dans la plage de température 0–300 K sont présentées sur la Fig. (IV. 11).



**Fig. (IV.11) :** Comportement de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température des systèmes Cu en volume, Cu (111) et Au/Cu (111).

Nous notons que pour l'ensemble de la plage de température, pour les quatre systèmes considérés, la contribution est la plus importante dans les deux systèmes de surfaces alliages Cu/Au(111) et Au/Cu(111), respectivement, suivi par celle du système de surface propre Cu(111), et au final suivi par celle du système des atomes du cuivre dans le volume.

Par ailleurs, nous remarquons que le comportement de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température pour les quatre systèmes considérés est similaire, d'une manière que pour une plage de température allant de 0 K à 20 K, l'entropie vibrationnelle  $S_{\text{vib}}$  augmente très lentement avec la température T et reste très faible et proche de zéro, par contre, juste après cette limite l'entropie vibrationnelle  $S_{\text{vib}}$  devient proportionnelle à la température. De plus, nous notons un comportement similaire à celui de la capacité thermique du réseau, en ce qui concerne la variation en fonction du nombre de coordination et des valeurs des constantes de force ainsi que du rapport de masse.

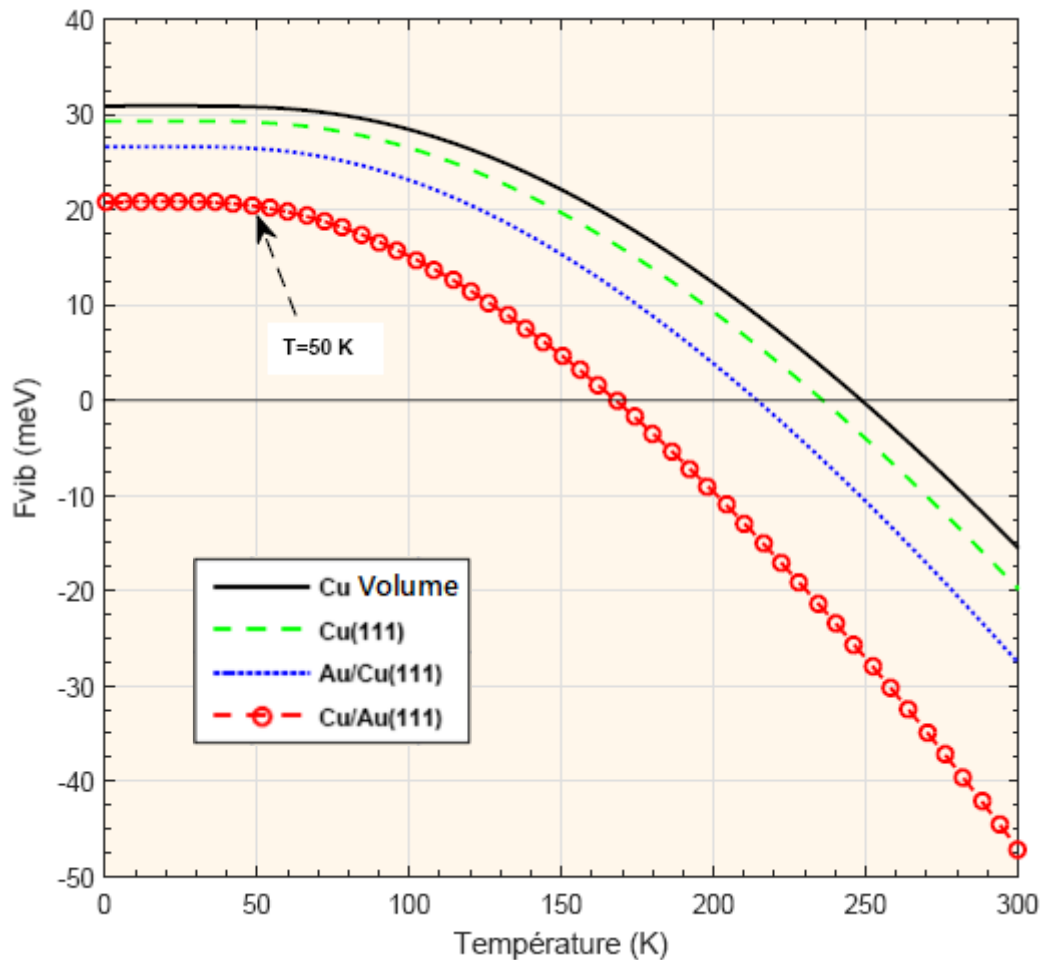
### c- Energie libre

Les courbes des énergies libres vibrationnelles,  $F_{\text{vib}}$ , relatives aux quatre systèmes considérés sont regroupées et présentées sur la Fig. (IV. 12). Une analyse générale de cette figure montre que les quatre courbes ont un comportement similaire en fonction de la température, où les énergies libres vibrationnelles  $F_{\text{vib}}$  diminuent avec l'augmentation de celle-ci. Pour une plage de température allant de 0 jusqu'à 50 K la diminution est lente. Au-delà de cette température la diminution devient Assez rapide.

De cette figure, on peut noter également que la contribution des phonons à l'énergie libre des atomes des systèmes de surface alliages diffère de celle des atomes de la surface propre Cu(111) et de celle des atomes de volume. Cette énergie décroît en passant du volume au système de surface propre, puis en passant aux systèmes de surfaces alliages. La cause de cette diminution est due à la diminution du nombre de coordination, qui passe de 18 en volume à 11 en surface et aussi à l'augmentation des valeurs des constantes de force, premier et deuxième voisins en surface (29.68 J.m<sup>-2</sup> et 2.90 J.m<sup>-2</sup>) par rapport à celles du volume (27.57 J.m<sup>-2</sup> et 2.12 J.m<sup>-2</sup>). Ces résultats mettent en évidence la forte dépendance de l'énergie libre de vibration de la coordination atomiques et du champ de force.

Par ailleurs, concernant la variation du rapport de masses, on voit que l'énergie libre de vibration diminue avec la diminution de ce rapport. En effet, l'énergie libre de vibration relative au système de surface alliage Au/Cu(111), pour lequel le rapport de masse est égale

à 3.1, est plus grande que celle du système de surface alliage Cu/Au(111) pour lequel le rapport est égale à 0.32.



**Fig. (IV.12) :** Comportement de l'énergie libre vibrationnelle en fonction de la température des systèmes Cu en volume, Cu (111) et Au/Cu (111).

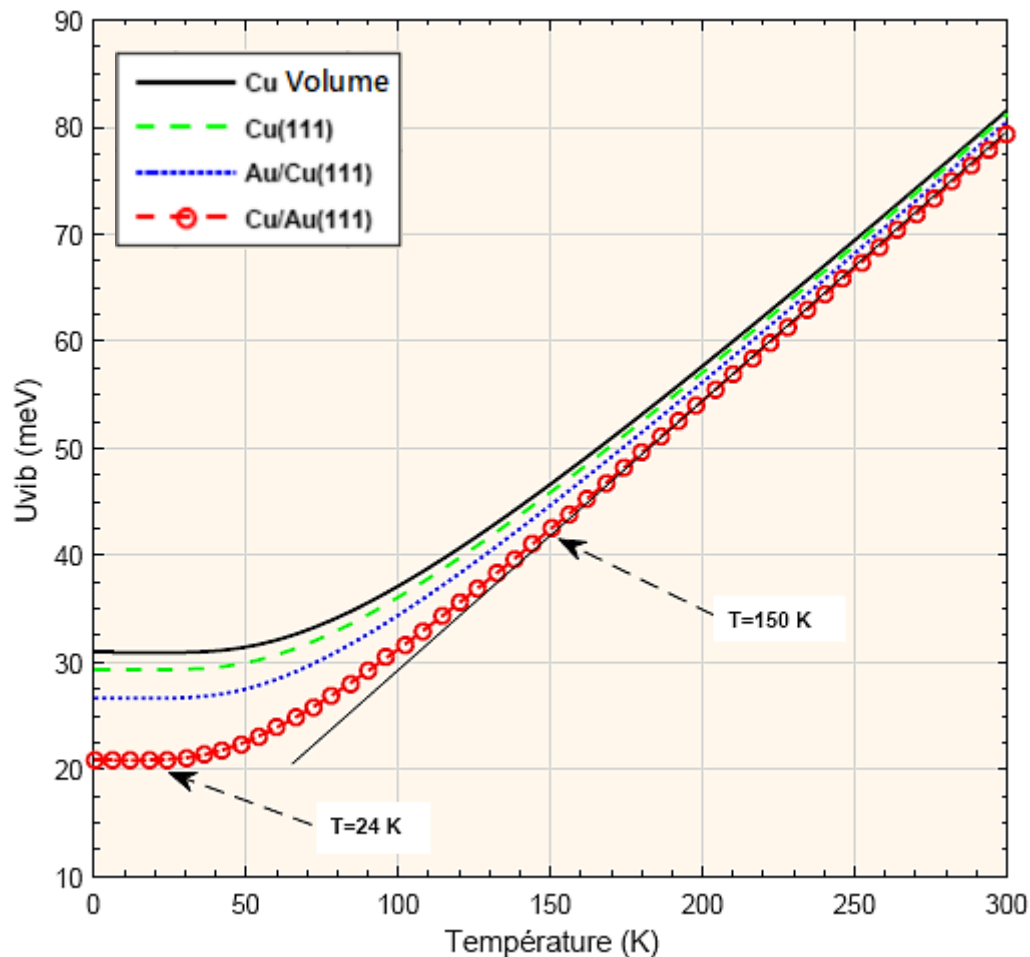
L'énergie libre du système de surfaces d'alliages Au/Cu(111) est plus faible à celle du système de surface propre Cu(111). Les vibrations des atomes d'or perpendiculaires à la surface mixte Au-Cu entraînent une réduction des fréquences de vibration en raison de la masse atomique de l'or, plus lourde que celle du cuivre, et donc une réduction de l'énergie libre.

#### d- Énergie interne

Les courbes des énergies internes, relatives aux quatre systèmes considérés, sont regroupées et présentées sur la Fig. (IV. 13). D'une manière générale, les courbes ont un comportement similaire en fonction de la température. En effet, l'énergie interne présente toujours une valeur non nulle à 0K demeurant constante sur une gamme de température

moyenne allant jusqu' à 40 K. Par la suite, ce comportement disparaît et l'énergie interne croît rapidement pour avoir un comportement pratiquement linéaire en fonction de la température. Pour des températures plus élevées, toutes les courbes des systèmes considérés se rapprochent progressivement les uns des autres.

Par ailleurs, nous constatons sur la figure que pour l'ensemble de la plage de température, pour les quatre systèmes considérés, la contribution des phonons à l'énergie interne est la plus importante en volume, puis dans le système de surface propre Cu (111) et en fin dans les deux systèmes de surfaces alliages Cu/Au(111) et Au/Cu(111), respectivement. La cause est certainement due, comme dans le cas de l'énergie libre vibrationnelle, au nombre de coordination et aux valeurs des constantes de forces.



**Fig. (IV.13) :** Comportement de l'énergie interne vibrationnelle en fonction de la température des systèmes Cu en volume, Cu (111) et Au/Cu (111).

De plus, on peut noter un comportement similaire à celui de l'énergie libre vibrationnelle, en ce qui concerne la variation en fonction du rapport de masse. On peut voir que l'énergie interne de vibration du système de surface alliage Au/Cu(111), pour lequel le rapport de masse est égale à 3.1, est plus grande que celle du système de surface alliage Cu/Au(111) pour lequel le rapport est égale à 0.32.

La contribution des phonons à l'énergie interne du système de surfaces d'alliages Au/Cu(111) est plus faible à celle du système de surface propre Cu(111). Cela est dû à la même raison que dans l'énergie.

#### IV. 4.3 Excès thermodynamiques

L'excès thermodynamique est défini comme étant la différence pour une quantité ou une fonction thermodynamique donnée entre le volume et un système de surface réelle considérés. Les écarts par rapport au comportement idéal peuvent être mieux exprimés en termes d'excès des fonctions thermodynamiques, ce qui permet d'avoir une meilleure idée quantitative de la nature des interactions atomiques ou moléculaires qui auront lieu en surface. La différence entre les fonctions thermodynamiques pour un système réel et la valeur correspondante pour le système idéal, à la même température et pression, est appelée fonction thermodynamique excessive.

Dans cette partie, de notre travail, les fonctions thermodynamiques en excès sont utilisées comme un outil de base pour fournir une mesure globale de la différence d'une quantité ou une fonction thermodynamique particulière entre un système de surface alliage métallique ordonnée, qui représente un comportement réel, et le volume qui représente le comportement idéal correspondant.

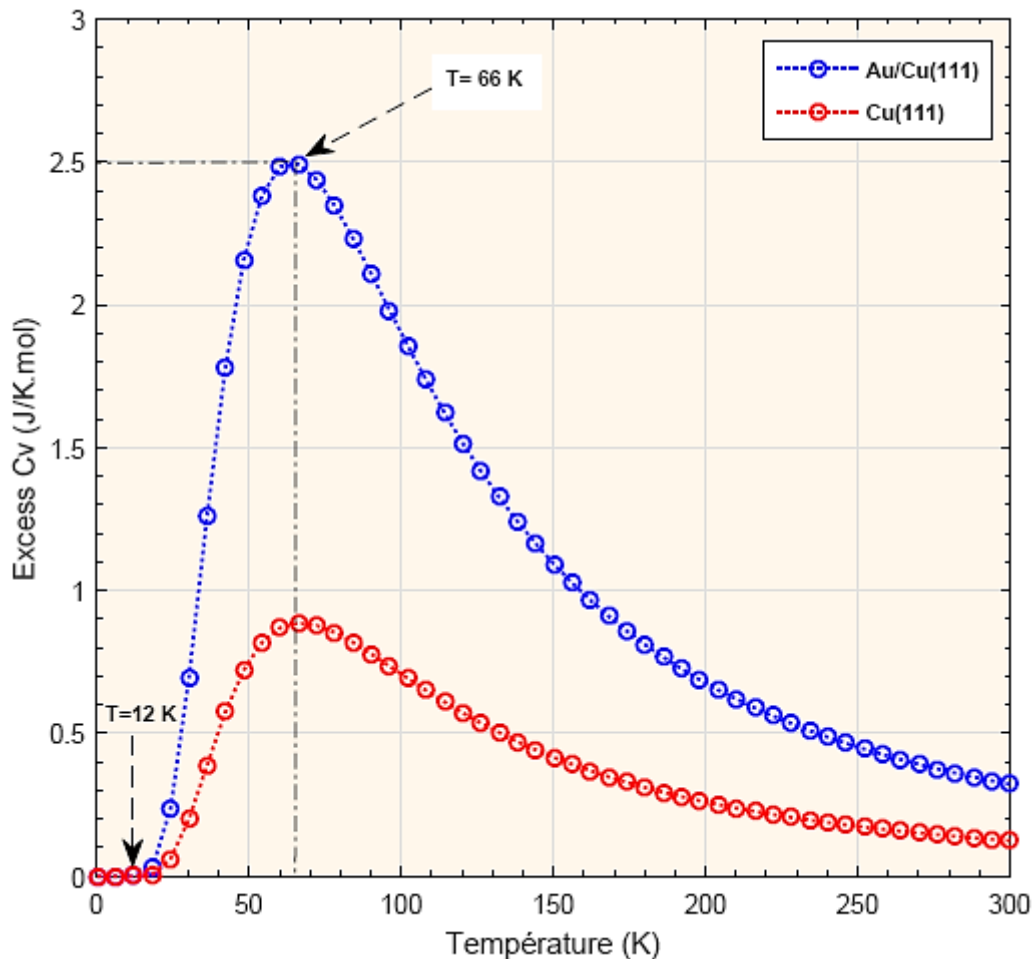
##### a- Excès thermodynamique de la chaleur spécifique

Sur la Fig. (IV. 14), nous avons regroupé les courbes donnant la variation de l'excès thermodynamique de la chaleur spécifique, en fonction de la température, des deux systèmes de surface Cu (111) et Au/ Cu (111).

D'une manière générale, les deux courbes illustrent la quantité par laquelle la chaleur spécifique vibrationnelle des systèmes de surfaces Cu (111) et Au/ Cu (111), diffère de celle du volume. À première vue, on constate que l'évolution des courbes, en fonction de la température, est identique pour les deux systèmes. En effet, à très basse température, les courbes de l'excès thermodynamique  $\Delta C_{vib}$  présente des valeurs très proche de zéro sur une

plage de températures variant de 0 à 12 K. Au-delà de cette température limite et jusqu'à la température  $T = 66 \text{ K}$ , les courbes se comportent en exponentielle. Par la suite, et au-delà de cette température, les deux courbes subissent une diminution progressive pour se rapprocher de zéro à des températures plus élevées.

Par ailleurs, les deux courbes présentent un large pic qui s'étale sur une plage de température centrée sur la valeur  $T = 66 \text{ K}$ . Habituellement, il est connu que la chaleur spécifique vibrationnelle augmente avec la température, ou reste constante et ce pic est perçu donc comme anormal. Le comportement associé à l'excès de la chaleur spécifique dans cette plage de températures constitue une anomalie dite anomalie de Schottky d'après Walter Schottky [59, 60].



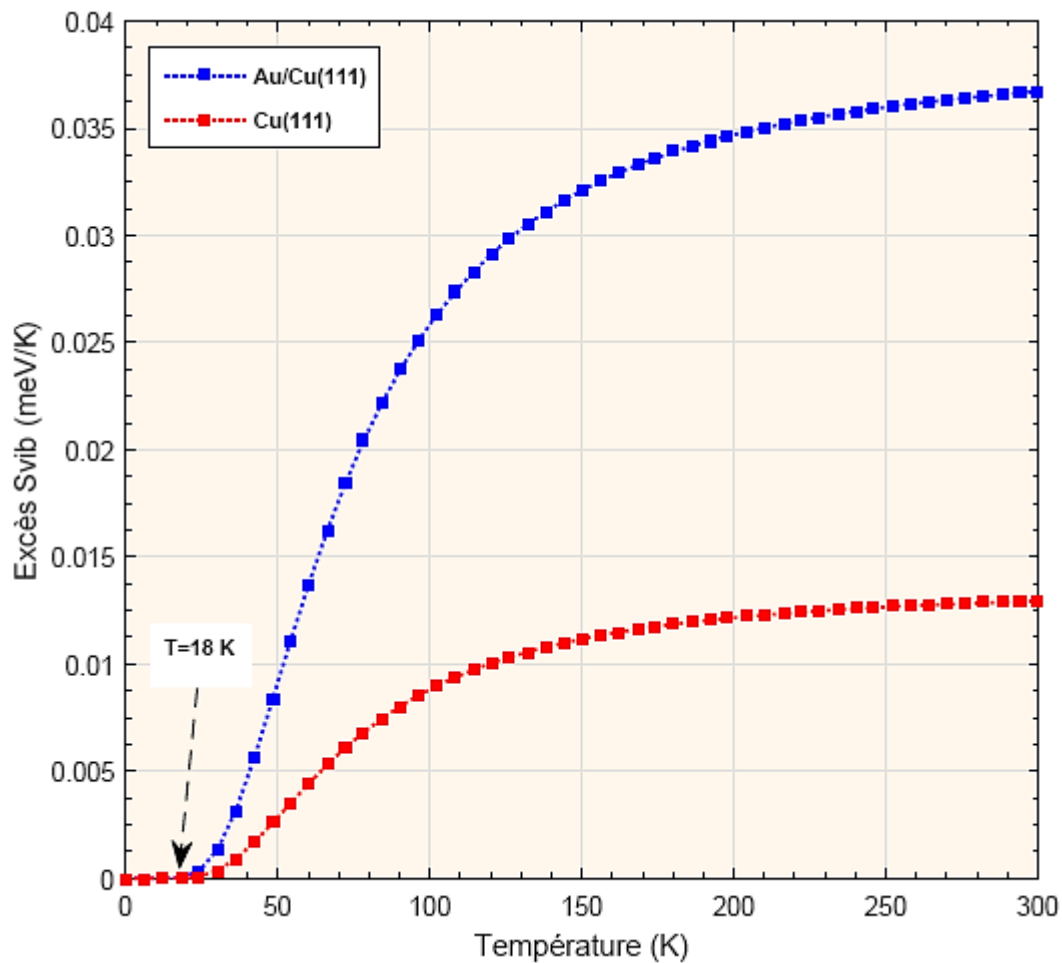
**Fig. (IV.14) :** Excès thermodynamique de la chaleur spécifique vibrationnelle en fonction de la température des systèmes de surface  $\text{Cu(111)}$  et  $\text{Au/Cu(111)}$ .

Par ailleurs, la figure montre clairement que la chaleur spécifique vibrationnelle dans le système de surface alliage  $\text{Au/Cu(111)}$  est plus grande de celle du système de surface propre  $\text{Cu(111)}$  du moment que la courbe de l'excès thermodynamique de la chaleur

spécifique relative à ce système est au-dessus de celle du système de surface propre  $Cu(111)$ . La raison en est sûrement due au fait que le champ de force en surface est modifié par la présence d'atomes d'or.

### b- Excès thermodynamique de l'entropie

La Fig. (IV. 15), ci-dessous, compare les excès thermodynamique de l'entropie vibrationnelle, en fonction de la température, relatives aux deux systèmes de surfaces  $Cu(111)$  et  $Au/Cu(111)$ .



**Fig. (IV.15) :** Excès thermodynamique de l'entropie vibrationnelle en fonction de la température des systèmes de surface  $Cu(111)$  et  $Au/Cu(111)$ .

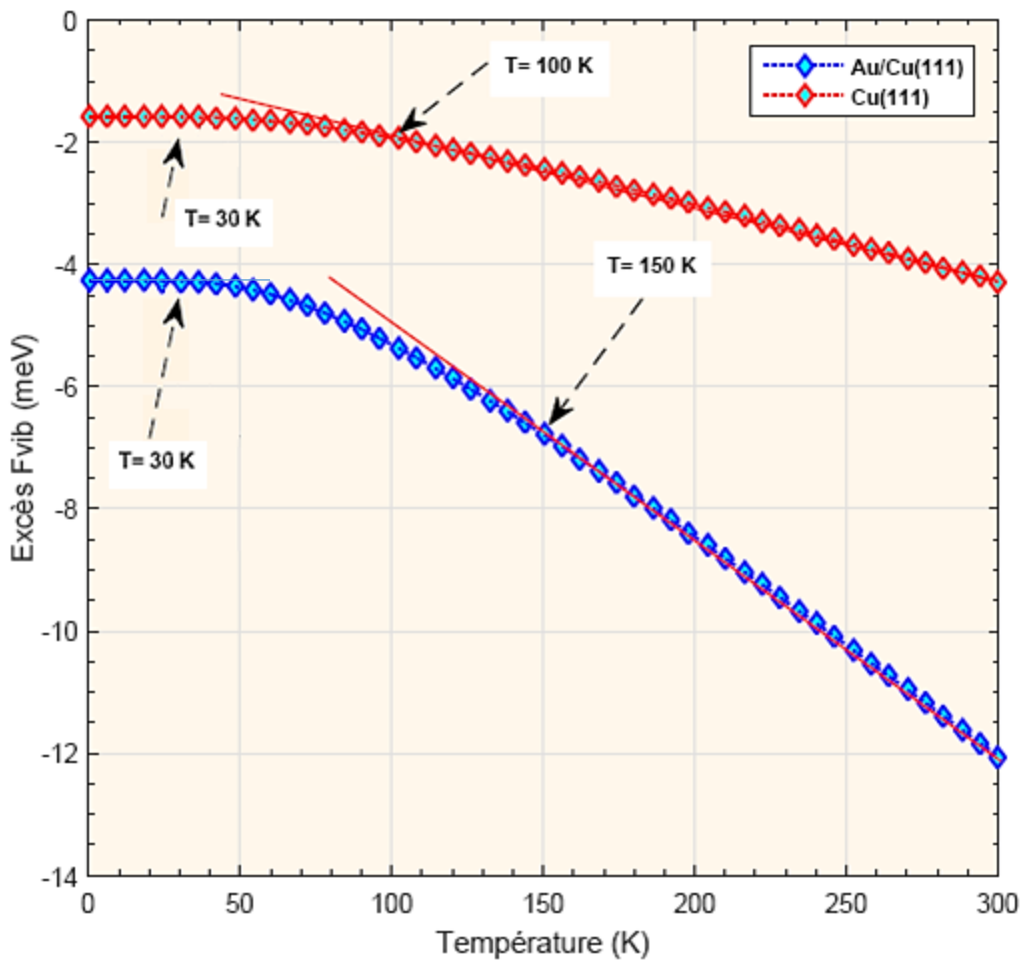
On peut voir que le comportement des courbes de l'excès thermodynamique  $\Delta S_{vib}$ , en fonction de la température, est similaire pour les deux systèmes de surfaces considérés. En particulier l'excès sur l'entropie est très faible est proche de zéro à basses température, de 0 jusqu' à 18 K, par la suite, au-delà de cette température limite et jusqu'à une température moyenne  $T = 200$ , l'excès augmente rapidement avec l'augmentation de la température. Au

final, à hautes température ( $T \geq 200$ ), l'augmentation devient très lente et on s'attend à un comportement linéaire des courbes ou l'excès devient constant.

Par ailleurs, comme dans le cas de l'excès thermodynamique de la chaleur spécifique, on constate clairement que l'entropie vibrationnelle relative au système de surface alliage  $Au/Cu$  (111) est plus grande que celle du système de surface propre  $Cu$  (111). En effet, la courbe de l'excès thermodynamique de l'entropie relative à ce système est au-dessus de celle du système de surface propre  $Cu$  (111). La raison est à la modification du champ de force en surface due à la présence d'atomes de palladium adsorbés sur cette dernière.

### c- Excès thermodynamique de l'énergie libre

La Fig. IV. 16, ci-dessous, représente les courbes donnant l'évolution de l'excès thermodynamique de l'énergie libre, sur une plage de température allant de 0 à 300 K, pour les deux systèmes de surfaces  $Cu$  (111) et  $Au/Cu$  (111).

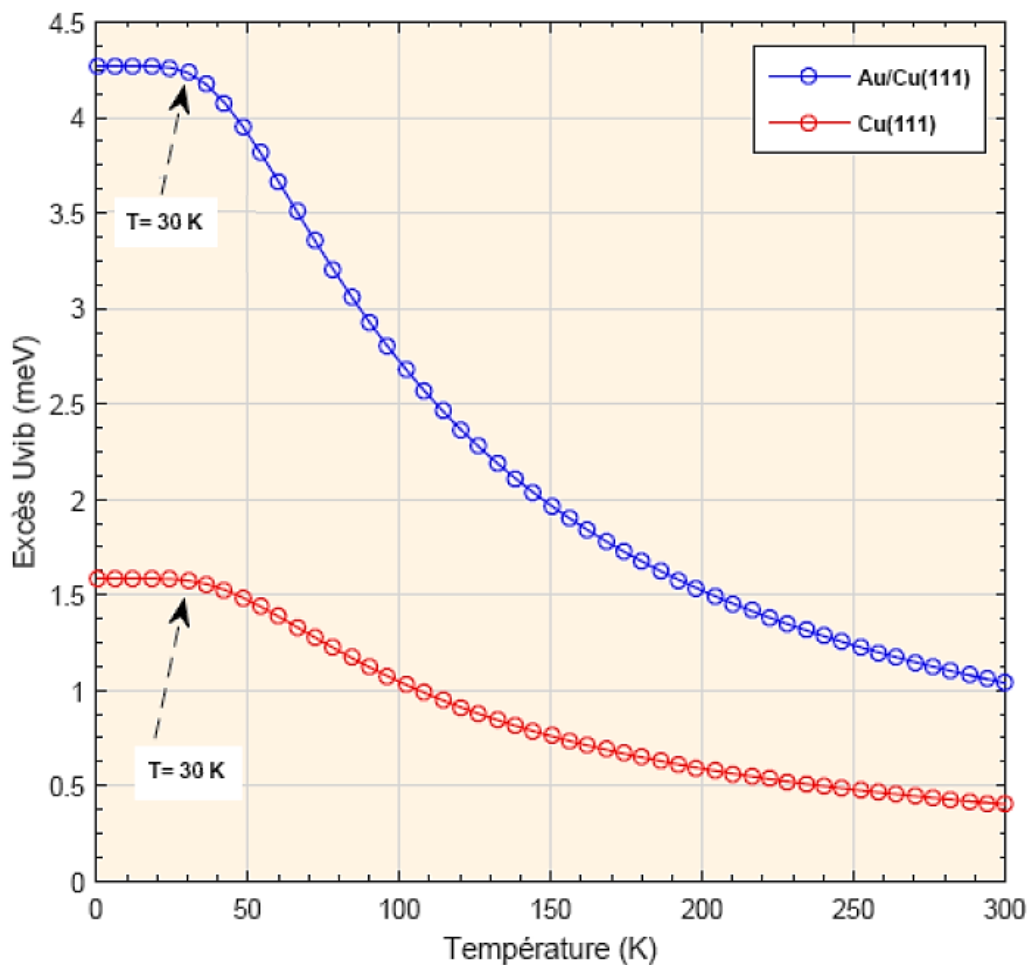


**Fig. (IV.16) :** Excès thermodynamique de l'énergie libre de vibration, en fonction de la température, des systèmes de surface  $Cu(111)$  et  $Au/Cu(111)$ .

Sur cette figure, on constate que les deux courbes ont un comportement similaire en fonction de la température. L'excès thermodynamique de l'énergie libre  $\Delta F_{vib}$  garde une valeur presque constante pour une température allant de zéro jusqu'à 30 K. Les deux courbes subissent une diminution progressive pour un atteindre un comportement linéaire aux températures 100 K et 150 K pour les deux systèmes Cu(111) ou Au/Cu(111) respectivement.

La par contre on voit bien que la courbe de l'excès thermodynamique de l'énergie libre relative au système de nano alliage de surface Au/Cu(111) est au-dessous de celle du le système de surface propre Cu(111). Ce résultat montre que l'énergie libre de vibration au niveau du système de surface alliage est faible en comparaison avec le système de surface propre Cu(111). La diminution de cette énergie est due à la présence d'atomes d'or au niveau de la première couche atomique

#### d- Excès thermodynamique de l'énergie interne



**Fig. (IV.17):** Excès thermodynamique de l'énergie interne de vibration en fonction de la température des systèmes de surface Cu(111), et Au/Cu(111).

Les courbes donnant l'évolution de l'excès thermodynamique de l'énergie interne, en fonction de la température, pour les deux systèmes de surfaces  $Cu(111)$  et  $Au/Cu(111)$ , sont données sur la Fig. (IV. 17)

De même que pour l'excès thermodynamique de l'énergie libre, l'énergie interne de vibration gardent une valeur presque constante de zéro jusqu'à 30 K. Au-delà de cette température limite, une diminution rapide est enregistrée sur les deux courbes. Cette dernière est maintenue jusqu'à la température  $T = 250 K$ , à partir de laquelle la diminution devient de plus en plus lente.

Par ailleurs, et contrairement à l'énergie libre, la courbe de l'excès thermodynamique de l'énergie interne relative au système de nano alliage de surface  $Au/Cu(111)$  est au-dessus de celle du le système de surface propre  $Cu(111)$ . Ce qui fait que l'énergie interne de vibration au niveau du système de surface alliage est plus importante par rapport à celle du système de surface propre  $Cu(111)$ .

## IV.5 Conclusion

Nous avons étudié la dynamique de réseau ainsi que la thermodynamique de deux systèmes de surface, à savoir, la surface propre  $Cu(111)$  et la surface alliage bimétallique ordonnées à faible couverture  $Au/Cu(111)$ . Pour ce faire, nous avons développé un modèle théorique basé sur la méthode de raccordement et les fonctions de Green associées. Les calculs sont effectués dans l'approximation harmonique en utilisant des constantes de force transférables dérivées des simulations *ab initio* (VASP) pour une large gamme d'éléments et de longueurs de liaison. En particulier, nous avons déterminé les branches de dispersion des phonons de surface, les résonances et les propriétés thermodynamiques de ces deux systèmes de surface.

Les courbes de dispersion des phonons de surface relatives à la structure de nano-alliage de surface métallique ordonnée  $Au/Cu(111)$ , présentant un alliage d'atomes d'Or et de cuivre au niveau de la première couche atomique, montrent de nouvelles branches d'états localisés en comparaison avec le système de surface propre  $Cu(111)$ . Cinq d'entre elles sont observées au-dessous de la bande des phonons de volume et deux autres dans la région du gap du bas. Ces nouvelles branches sont dues en grande partie à la vibration des atomes d'Or.

Pour les densités d'états vibrationnelles, les résultats montrent que les spectres commencent à se rapprocher de celui du volume à partir de la deuxième couche atomique. Par conséquent la perturbation causée par les atomes d'Or est restreinte aux premières couches atomiques proches de la surface.

En ce qui concerne les grandeurs thermodynamiques déterminées, les résultats ont mis en évidence l'impact des atomes d'Or déposés en surface sur ces propriétés. En effet, la présence des atomes d'Or modifié fortement le champ de force en surface, ce qui a une influence directe sur l'évolution des grandeurs thermodynamiques en fonction de la température.

En fin, les courbes de l'excès thermodynamique ont donné un aperçu clair sur l'ordre de grandeur avec lequel une grandeur augmente ou diminue par rapport à la structure idéale.

## References

- [1] M.A. van Spronsen, K. Daunmu, Ch.R. O'Connor, T. Egle, H. Kersell, J. Oliver-Meseguer, M.B. Salmeron, R.J. Madix, P. Sautet and C. M. Friend, *J. Phys. Chem. C* 2019, 123 (2019) 8312-8323.
- [2] M. Maniraj, D. Jungkenn, W. Shi, S. Emmerich, L. Lyu, J. Kollamana, Z. Wei, B. Yan, M. Cinchetti, S. Mathias, B. Stadtmüller, and M. Aeschlimann, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 205419.
- [3] T. Som, B. Satpati, P. V. Satyam, and D. Kabiraj, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 014305(5).
- [4] S.-P. Kim, Y.-C. Chung, S.-C. Lee, K.-R. Lee and K.-H. Lee, *J. App. Phys.* 93 (2003) 8564-8566.
- [5] M. Batzill, D.E. Beck, B.E. Koel, *Surf. Sci.* 466 (2000) L821-L826.
- [6] A. F. Lee, C. J. Baddeley, M.S. Tikhov, R. M. Lambert, *Surface Sci.* 373 (1997) 195-209.
- [7] J. Kang, M. Mahapatra, N. Rui, I. Orozco, R. Shi, S. D. Senanayake and J. A. Rodriguez, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 054702(8).
- [8] T. Diemant, A. Bergbreiter, J. Bansmann, H.E. Hoster, and R.J. Behm, *Chem. Phys. Chem.* 11 (2010) 3123-3132.
- [9] R. Hirschl and J. Hafner, *Surf. Sci.* 498 (2002) 21-36.
- [10] M. T. Paffett, S.C. Gebhard, R.G. Windham, and B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6831-6839.
- [11] H.L. Tierney, A.E. Baber, E. Charles H. Sykes, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 7246-7250.
- [12] T. Wei, J. Wang, and D. W. Goodman, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8781-8788.
- [13] E. Nikolla, A. Holewinski, J. Schwank, and S. Linic, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11354-11355.
- [14] R. Noguchi, K. Kuroda, K. Yaji, K. Kobayashi, M. Sakano, A. Harasawa, Takeshi Kondo, F. Komori, and S. Shin, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 041111(R).
- [15] E. Frantzeskakis, A. Crepaldi, S. Pons, K. Kern, and M. Grioni, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 181 (2010) 88-95.
- [16] C.R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M.C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 186807(4).
- [17] D. Bozyigit, N. Yazdani, M. Yarema, O. Yarema, W. Matteo, M. Lin, S. Volk, K. Vuttivorakulchai, M. Luisier, F. Juranyi, and V. Wood, *Nature* 531 (2016) 618-622.
- [18] Ph. Hofmann, I.Yu. Sklyadneva, E.D.L. Rienks and E.V. Chulkov, *New J. of Physics* 11 (2009) 125005.

- [19] V. Chis, G. Benedek, P. M. Echenique and E. V. Chulkov, Phys. Rev. B 87 (2013) 075412(7pp).
- [20] D. P. Woodruff editor, *The Chemical Physics of Solid Surfaces 10, Surface Alloys and Alloy Surface*, Elsevier (2002).
- [21] U. Bardi, Rep. Prog. Phys. 57 (1994) 939-987.
- [22] L. Xu, J. Lin, Y. Bai and M. Mavrikakis, Topics in Catalysis 61 (2018) 736-750.
- [23] W. Wang, H. Shi, L. Wang, Zh. Li, H. Shi, K. Wu, and X. Shao, J. Phys. Chem. C 122 (2018) 19551-19559.
- [24] M. Zhang, R. Yao, H. Jiang, G. Li and Y. Chen, RSC. Adv. 7 (2017) 1443-1452.
- [25] B. Eren, D. Zherebetsky, L.L. Patera, C.H. Wu, H. Bluhm, C. Africh, L-W. Wang, G.A. Somorjai, and M. Salmeron, Surf. Scie, 351 (2016) 475-478.
- [26] S. Oh and H.J. Choi, Nature. Scientific. Reports. 7 (2017) 2024(10p).
- [27] A. Tamai, W. Meevasana, P.D.C. King, C. W. Nicholson, A. de la Torre et E. Rozbicki, and F. Baumberger, Phys. Rev. B. 87 (2013) 075113(5p).
- [28] B. Kim, C. H. Kim, P. Kim, W. Jung, Y. Kim, Y. Koh, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. Yu, and C. Kim, Phys. Rev. B. 85 (2012) 195402.
- [29] G. Benedek and J.P. Toennies, *Atomic Scale Dynamics at Surfaces, 63*, Springer-Verlag, Berlin (2018).
- [30] G. Benedek, M. Bernasconi, V. Chis, E. Chulkov, P.M. Echenique, B. Hellsing and J. P. Toennies, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 084020.
- [31] R. Heid and K.-P. Bohnen, Phys. Reports 387 (2003) 151-213.
- [32] W. Kress and F.W. de Wette (eds.), *Surface Phonons*, Springer-Verlag, Series in Surface Sciences (1991).
- [33] P. Brüesch, *Phonons: Theory and Experiments I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1982).
- [34] T. E. Feuchtwang, Phys. Rev. 155 (1967) 715-730.
- [35] J. Szeftel and A. Khater, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 4725-4736.
- [36] Y. Pennec and A. Khater, Sur. Sci. Lett. 348 (1996) L82-L88.
- [37] A. Virlouvet, A. Khater, H. Aouchiche, O. Rafil, and K. Maschke, Phys. Rev. B, 59 (1999) 4933-7942.
- [38] S. Kheffache, R. Chadli, and A. Khater, Int. J. Mod. Phys. B 30 (2016) 1650126.
- [39] R. Chadli, A. Khater, and R. Tigrine, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 57 (2012) 21303.
- [40] R. Chadli, A. Khater, and R. Tigrine, EPJ Web of Conf. 29 (2012) 00012.
- [41] A. Khater, M. Belhadi, M. Abou Ghantous, Eur. Phys. Jour. B. 80 (2011) 363-369.

- [42] S. Amoudache, R. Tigrine, A. Khater, B. Bourahla, Eur. Phys. Jour. B. 73 (2010) 405-412.
- [43] M. Belhadi, R. Chadli, A. Khater, and M. Abou Ghantous, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 37 (2007) 25-31.
- [44] G. Guisbiers, S. Mejia-Rosales, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, RL Whetten, M. José-Yacaman, Nano Lett. 14, 6718 à 6726 (2014).
- [45] W. Hume-Rothery, G.W. Mabbott, K. Channel Evans, M.Philos. Trans. R. Soc., A (1934), 233, 1–97.
- [46] U.Mizutani, Hume-Rothery Rules for Structurally Complex Alloy Phases; CRC Press: Boca Raton, FL, (2011).
- [47] K. Miyajima, N. Fukushima, H. Himeno, A. Yamada and F.Mafuné, J. Phys. Chem. A (2009), 113, 13448–13450.
- [48] K. Miyajima, H. Himeno, A. Yamada, H. Yamamoto, F. Mafuné, J. Phys. Chem. A (2011), 115, 1516–1520.
- [49] J.F. Jia, Y. Hasegawa, K. Inoue, W.S. Yang and T. Sakurai, Appl. Phys. A 66 (1998) S1125–S1128.
- [50] W. Wallauer and Th Fauster, Surf. Sci. 331 (1995) 731–735.
- [51] Z.M. Abd El-Fattah, M. Matena, M. Corso, M. Ormaza, J.E. Ortega, F. Schiller, Phys. Rev. B 86 (2012) 245418.
- [52] S.M. Foiles, Surf. Sci. 191 (1987) 329–338.
- [53] R. Xu, S. Bao, G. Liu, Surf. Sci. 234 (1990) 335–338
- [54] M. Skoda, M. Cabala, I. Matolinova, T. Skala, K. Veltruska, V. Matolin, Vacuum 84 (2009) 8–12.
- [55] M.G. Vergniory, J.M. Pitarke, and S. Crampin, Phys. Rev. B. 72, 193401 (2005).
- [56] E.J. Wu, G. Ceder, and A. van de Walle, Phys. Rev. B. 67, 134103 (2003).
- [57] W. Shockley, Phys. Rev. 56, 317 (1939).
- [58] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm, and S. Hüfner, Phys. Rev. B 63, 115415 (2001).
- [59] B. K. Tanner, *Introduction to the Physics of Electrons in Solids*. Cambridge University Press, (1995).
- [60] T. H. K. Barron, and G. K. White, *Heat capacity and thermal expansion at low temperatures*. Springer Science & Business Media, (2012).
- [61] M.H. Mohamed, L.L. Kesmodel, B.M. Hall, and D.L. Mills, Phys. Rev. B 37 (1988) 2763–2765.

- [62] U. Harten, J.P. Toennies, and C Wöll, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 80 (1985) 137–149.
- [63] S.D. Borisova, G.G. Rusina, S.V. Eremeev, G. Benedek, P.M. Echenique, I. Yu Sklyadneva, and E.V. Chulkov, *Phys. Rev. B* 74 (11) (2006) 165412.
- [64] G. Armand, *Solid State Com.* 48 (3) (1983) 261–264.
- [65] B. Hellsing, A. Eiguren, and E.V. Chulkov, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 5959–5977.
- [66] E.W. Plummer, J. Shi, S.-J. Tang, E. Rotenberg, and S.D. Kevan, *Prog. Surf. Sci.* 74 (2003) 251–268.
- [67] J. Kröger, *Rep. Prog. Phys.* 69 (2006) 899–969.
- [68] G. Grimvall, in : E. Wohlfarth (Ed.), *The Electron–Phonon Interaction in Metals, Selected Topics in Solid State Physics*, North-Holland, New York, 1981.
- [69] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, S. Hufner, and P.M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), 066805.
- [70] P. Garcia-Goiricelaya, I.G. Gurtubay, and A. Eiguren, *Phys. Rev. B* 97 (2018), 201405 .
- [71] H. Grimech, A. Khater, *Surf. Sci.* 323 (1995) 198–206.
- [72] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, eighth ed., Wiley, 2005.
- [73] H. L. Yu, G. W. Yang, Y. Xiao, X. H. Yan, Y. L. Mao, Y. R. Yang, and Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 272.

## Conclusion générale

L'intérêt scientifique porté, ces dernières années, aux propriétés physiques des systèmes de surfaces, a motivé le présent travail. En s'appuyant sur une approche théorique et des simulations numériques, nous avons étudié les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans des structures de nano alliage de surfaces métalliques ordonnées, à savoir :  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ ,  $AuPd_3$ , et  $Au/Cu(111)$ . L'approche théorique est basée essentiellement sur une méthode connue sous le nom « méthode de raccordement », adaptée pour la première fois, en 1967, par Feuchtwang, reprise et développée par la suite par Szeftel et Khater en, 1987, dans sa nouvelle formulation dans deux articles. Le développement de cette théorie, dans l'approximation harmonique décrivant toutes les interactions plus proches voisins, permet, en décrivant le mouvement de vibration des atomes d'un système semi-infini par un nombre fini d'équations, de déterminer les modes vibrationnels localisés au voisinage de ces structures de surfaces alliages métalliques ordonnées, ainsi que les densités d'états vibrationnelles associées aux différents modes localisés. Par la suite, les fréquences vibrationnelles calculées, seront utilisées, dans la détermination des fonctions thermodynamiques à savoir : la chaleur spécifique, l'énergie libre, l'énergie interne, ainsi que l'entropie de vibration.

Nos résultats numériques, pour les structures de nano-alliage de surface métalliques ordonnées considérées, ont mis en évidence l'apparition de nouveaux états de phonons de surface, en comparaison avec les systèmes de surfaces propres correspondants. Nous retiendrons que le nombre de branches apparaissant, dépendent fortement de l'ordre structurel des atomes dans ces systèmes de surfaces, de la concentration atomiques de l'adsorbat ainsi que de leurs propriétés élastiques. Particulièrement, en ce qui concerne les trois systèmes de surface  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ ,  $AuPd_3$ , les états de phonons de surface, sont observés au-dessus de la bande des phonons de volume. Par ailleurs, pour le système de surface  $Au/Cu(111)$  les états sont localisés au-dessous de la bande des phonons de volume.

Pour la surface propre  $Cu(111)$ , nos résultats théoriques concordent bien avec les mesures expérimentales, ainsi qu'avec les résultats théoriques d'autres groupes utilisant différentes méthodes pour ce système. Cela souligne la fiabilité de la méthode de raccordement. La dynamique du réseau pour la surface  $Cu(111)$  - $Au(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  est déterminée pour la première fois, révélant de nouvelles branches de dispersion de phonons de

surface et de résonances qui caractérisent ce système. Cela pourrait présenter un intérêt potentiel pour les applications de surface électroniques, chimiques, notamment via les interactions électron-phonon sur cette surface.

D'autre part, le calcul des densités d'états vibrationnelles locales, a montré, d'une manière générale, que les spectres se rapprochent progressivement de celui du volume, de plus en plus, en allant vers des couches atomiques plus profondes. Cette caractéristique permet d'en déduire que la brisure de symétrie, modifie fortement les densités d'état vibrationnelles des atomes. Cela est dû essentiellement à la modification des propriétés élastiques au niveau de la surface. Pour les trois systèmes de surface  $Au_3Pd$ ,  $AuPd$ ,  $AuPd_3$ , les résultats ont mis en évidence l'effet de la concentration des atomes de palladium en surface sur les spectres des densités d'états vibrationnelles. Il a été constaté qu'une augmentation de cette concentration fait apparaître de nouvelles caractéristiques spectrales dans les régions des hautes fréquences.

Par ailleurs, l'analyse des propriétés thermodynamiques en volume et celles relatives aux systèmes de nano-alliage de surface métalliques considérés, a montré, d'une part, comment ces propriétés évoluent en fonction de la température, et d'autre part, comment ces propriétés sont sensibles à un certain nombre de paramètres, à savoir, le nombre de coordination, le rapport de masse, et les valeurs des constantes de force, premiers et seconds voisins.

En fin, reste à noter que le résultat important obtenu pour la chaleur spécifique, et la mise en évidence du modèle de Dulong-Petit, pour les hautes températures, constitue une preuve concrète de la validité de nos résultats numériques, et de ce fait, de notre approche théorique basée sur la méthode de raccordement associé au formalisme des fonctions de Greens, évalué dans le cadre de l'approximation harmonique.

Comme perspectives de notre travail de recherche, la reprise des calculs effectués, et la prise en considération de certains paramètres que nous avons négligés, comme les effets de relaxation, de reconstruction et le cas de vibrations anharmoniques ainsi que les constantes d'interactions que nous avons limitées aux plus proches voisins, serait intéressant. Par ailleurs, il serait intéressant aussi, de développer la méthode de raccordement pour qu'elle soit adaptée à des systèmes de surfaces alliages plus compliqués, à savoir ceux pour lesquels l'alliage en surface est complètement désordonné.

## Annexes

### A. 1 Système de surface propre Au (110)

$e_1$	0	0	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0	0	0	0
0	$e_7$	0	$e_3$	2. $e_2$	$e_8$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	$e_9$	$e_4$	$e_8$	$e_2$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0	0	0	0
$e_{10}$	$e_{11}$	$e_{12}$	$e_{13}$	0	0	$e_{10}$	$e_{11}$	$-e_{12}$	$e_5$	0	$e_6$	0	0	0
$e_{11}$	2. $e_{10}$	$e_{14}$	0	$e_{15}$	0	$e_{11}$	2. $e_{10}$	$-e_{14}$	0	0	0	0	0	0
$e_{12}$	$e_{14}$	$e_{10}$	0	0	$e_{16}$	$-e_{12}$	$-e_{14}$	$e_{10}$	$e_6$	0	$e_5-1$	0	0	0
$e_5$	0	$-e_6$	$e_2$	$e_3$	$-e_4$	$e_{17}$	0	0	$e_2$	$e_3$	$e_4$	$e_5$	0	$e_6$
0	0	0	$e_3$	2. $e_2$	$-e_8$	0	$e_{15}$	0	$e_3$	2. $e_2$	$e_8$	0	0	0
$-e_6$	0	$e_5-1$	$-e_4$	$-e_8$	$e_2$	0	0	2. $e_9$	$e_4$	$e_8$	$e_2$	$e_6$	0	$e_5-1$

Avec :

$$e_1 = r_1 + 3 - 2\cos(2\varphi_x)$$

$$e_2 = -(1/4) (1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_3 = -(1/2\sqrt{2}) (1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_4 = (1/4) (1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_5 = -r_1 \cos(2\varphi_x)$$

$$e_6 = ir_1 \sin(2\varphi_x)$$

$$e_7 = 2 + 2r_1 (1 - \cos(2\varphi_y))$$

$$e_8 = (1/2\sqrt{2}) (1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_9 = r_1 + 2$$

## ANNEXES

---

$$e_{10} = -(1/4) (1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{11} = -(1/2\sqrt{2}) (1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{12} = (1/4) (1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{13} = r_1 + 2 (2 - \cos(2\varphi_x))$$

$$e_{14} = (1/2\sqrt{2}) (1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{15} = 4 + 2r_1 (1 - \cos(2\varphi_y))$$

$$e_{16} = 3 + r_1$$

$$e_{17} = 4 + 2 (r_1 - \cos(2\varphi_x))$$

**ANNEXES**

**A. 2 Système de surface alliage  $Au_3Pd$**

$e_1$	$e_2$	0	$e_3$	$d_1$	$e_4$	$e_5$	$d_2$	$e_6$	$e_7$	0	$e_8$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_2$	$e_9$	0	$d_1$	$2.e_3$	$e_{10}$	$d_2$	$2.e_5$	$e_{11}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	$e_{12}$	$e_4$	$e_{10}$	$e_3$	$e_6$	$e_{11}$	$e_5$	$e_8$	0	$e_7-1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{13}$	$e_{14}$	$e_{15}$	$e_{16}$	0	0	$e_{17}$	0	0	$e_{13}$	$e_{14}$	$-e_{15}$	$d_3$	0	$d_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{14}$	$2.e_{13}$	$e_{18}$	0	$e_{19}$	0	0	$e_{20}$	0	$e_{14}$	$2.e_{13}$	$-e_{18}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{15}$	$e_{18}$	$e_{13}$	0	0	$e_{21}$	0	0	0	$-e_{15}$	$-e_{18}$	$e_{13}$	$d_4$	0	$d_3-r_4$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{22}$	$e_{23}$	$e_{24}$	$e_{25}$	0	0	$e_{26}$	0	0	$e_{22}$	$e_{23}$	$-e_{24}$	$d_5$	0	$e_{27}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{23}$	$2.e_{22}$	$e_{28}$	0	$e_{29}$	0	0	$e_{30}$	0	$e_{23}$	$2.e_{22}$	$-e_{28}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_{24}$	$e_{28}$	$e_{22}$	0	0	0	0	0	$e_{31}$	$-e_{24}$	$e_{28}$	$-e_{22}$	$e_{27}$	0	$e_{32}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$e_7$	0	$-e_8$	$e_3$	$d_6$	$-e_4$	$e_5$	$d_8$	$-e_6$	$e_{33}$	$e_{34}$	0	$e_{35}$	$e_{36}$	$e_{37}$	$e_7$	0	$e_8$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	$d_6$	$2.e_3$	$d_7$	$d_8$	$2.e_5$	$d_9$	$e_{34}$	$e_{38}$	0	$e_{36}$	$2.e_{35}$	$e_{39}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$-e_8$	0	$e_7-1$	$-e_4$	$d_7$	$e_3$	$-e_6$	$d_9$	$e_5$	0	0	$e_{40}$	$e_{37}$	$e_{39}$	$e_{35}$	$e_8$	0	$e_7-1$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	$d_{10}$	0	$e_{41}$	$d_{11}$	$d_{12}$	$d_{13}$	$e_{42}$	0	0	$d_{11}$	$d_{12}$	$-d_{13}$	$e_7$	0	$e_8$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$d_{12}$	$2.d_{11}$	$d_{14}$	0	$e_{43}$	0	$d_{12}$	$2.d_{11}$	$-d_{14}$	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	$r_4$	$e_{41}$	0	$d_{10}$	$d_{13}$	$d_{14}$	$d_{11}$	0	0	$e_{44}$	$-d_{13}$	$-d_{14}$	$d_{11}$	$e_8$	0	$e_7-1$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$e_7$	0	$-e_8$	$e_{35}$	$e_{36}$	$-e_{37}$	$e_{42}$	0	0	$e_{35}$	$e_{36}$	$e_{37}$	$e_7$	0	$e_8$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$e_{36}$	$2.e_{35}$	$-e_{39}$	0	$e_{43}$	0	$e_{36}$	$2.e_{35}$	$e_{39}$	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-e_8$	0	$e_7-1$	$-e_{37}$	$-e_{39}$	$e_{35}$	0	0	$e_{45}$	$e_{37}$	$e_{39}$	$e_{35}$	$e_8$	0	$e_7-1$

$$e_1 = -2\cos(2\varphi_x) + 5/2 + r_1 + r_4/2$$

$$e_2 = (1/\sqrt{2}) (r_4 - 1)$$

$$e_3 = -(r_4/4) (1 + \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_4 = (r_4/4) (1 - \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_5 = -(1/4) (1 + \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_6 = -(1/4) (1 - \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_7 = -r_1 \cos(2\varphi_x)$$

$$e_8 = i r_1 \sin(2\varphi_x)$$

$$e_9 = r_4 + 1 + 2r_1 (1 + \cos(2\varphi_y))$$

$$e_{10} = (r_4/2\sqrt{2}) (1 - \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_{11} = (1/2\sqrt{2}) (1 - \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_{12} = (3/2) + r_1 + (r_4/2)$$

$$e_{13} = -(r_4/4) (1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{14} = -(r_4/2\sqrt{2}) (1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{15} = (r_4/4) (1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{16} = 4r_4 + r_5$$

$$e_{17} = -r_4(1 + \cos(4\varphi_x) + i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{18} = (r_4/2\sqrt{2}) (1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{19} = 4r_4 + 2r_5$$

$$e_{20} = -2r_5 \cos(2\varphi_y) (\cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))$$

$$e_{21} = 3r_4 + r_5;$$

$$e_{22} = -(1/4) (1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{23} = (1/(2\sqrt{2})) (1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{24} = -(1/4) (1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x)) (1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{25} = -r_4(1 + \cos(4\varphi_x) - i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{26} = 2r_4 + r_1 + 2$$

$$e_{27} = (r_1/2) (1 - \cos(4\varphi_x) + i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{28} = (1/(2\sqrt{2})) (1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) (1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{29} = -2r_5 \cos(2\varphi_y) (\cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))$$

$$e_{30} = 2r_5 + 4$$

$$e_{31} = 3 + r_1$$

$$e_{32} = -(\cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) - (r_1/2) (1 + \cos(4 \varphi_x) - i \sin(4 \varphi_x))$$

$$e_{33} = -2\cos(2 \varphi_x) + 2r_1 + r_4/2 + 7/2$$

$$e_{34} = -(1/\sqrt{2}) (1 - r_4)$$

$$e_{35} = -(1/4) (1 + \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{36} = -(1/(2\sqrt{2})) (1 - \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{37} = (1/4) (1 - \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{38} = 3 + r_4 + 2r_1 (1 - \cos(2 \varphi_y))$$

$$e_{39} = (1/(2\sqrt{2})) (1 + \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{40} = 2r_1 + r_4/2 + 7/2$$

$$e_{41} = (r_1/2) (1 - \cos(4 \varphi_x) - i \sin(4 \varphi_x))$$

$$e_{42} = 4 + 2r_1 - 2\cos(2 \varphi_x)$$

$$e_{43} = 4 + 2r_1 - 2r_1 \cos(2 \varphi_y)$$

$$e_{44} = 3 + 2r_2 + r_4$$

$$e_{45} = 4 + 2r_1$$

$$d_1 = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot e_3, d_2 = -\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot e_5, d_3 = \frac{r_5}{r_1} \cdot e_7, d_4 = \frac{r_5}{r_1} \cdot e_8, d_5 = \frac{r_1}{2 \cdot r_4} \cdot e_{25}, d_6 = \sqrt{2} \cdot e_3,$$

$$d_7 = -\sqrt{2} \cdot e_4, d_8 = -\sqrt{2} \cdot e_5, d_9 = \sqrt{2} \cdot e_6, d_{10} = \frac{r_1}{2 \cdot r_4} \cdot e_{17}, d_{11} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{13}, d_{12} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{14},$$

$$d_{13} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{15}, d_{14} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{18}$$



$$e_1 = 2(1 - \cos(2\varphi_x)) + r_1 + r_4$$

$$e_2 = -(r_4/4)(1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))(1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_3 = -(r_4/2\sqrt{2})(1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))(1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_4 = (r_4/4)(1 - \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))(1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_5 = -r_1 \cos(2\varphi_x)$$

$$e_6 = i r_1 \sin(2\varphi_x)$$

$$e_7 = 2r_4 + 2r_1(1 - \cos(2\varphi_y))$$

$$e_8 = (r_4/2\sqrt{2})(1 + \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))(1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_9 = 1 + r_4 + r_1$$

$$e_{10} = -(r_4/4)(1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{11} = -(r_4/2\sqrt{2})(1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{12} = (r_4/4)(1 - \cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{13} = 2r_4 + r_5 + 2r_2(1 - \cos(2\varphi_x))$$

$$e_{14} = (r_4/2\sqrt{2})(1 + \cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y))$$

$$e_{15} = 4r_4 + 2r_3(1 - \cos(2\varphi_y))$$

$$e_{16} = 3r_4 + r_5$$

$$e_{17} = 3 + r_4 + 2(r_1 - \cos(2\varphi_x))$$

$$e_{18} = 3 + 2r_1 + r_4$$

$$e_{19} = r_1 + r_5 + 2(2 - \cos(2\varphi_x))$$

$$e_{20} = 4 + 2r_1(1 - \cos(2\varphi_y))$$

$$e_{21} = 3 + r_1 + r_4 + r_5$$

$$e_{22} = 2(2 + r_1 - \cos(2\varphi_x))$$

$$e_{23} = 2(2 + r_1)$$

$$d_1 = \frac{r_5}{r_1} \cdot e_5, d_2 = \frac{r_5}{r_1} \cdot e_6, d_3 = d_1 - r_4, d_4 = \frac{1}{r_4} \cdot e_2, d_5 = \frac{1}{r_4} \cdot e_3, d_6 = \frac{1}{r_4} \cdot e_4, d_7 = \frac{1}{r_4} \cdot e_8$$

$$d_8 = \frac{1}{r_4} \cdot e_{10}, d_9 = \frac{1}{r_4} \cdot e_{11}, d_{10} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{12}, d_{11} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{14}$$





$$e_1 = r_1 + 3r_4$$

$$e_2 = -r_4(1 + \cos(4\varphi_x) - i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_3 = -(r_4/4)(1 + \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_4 = (r_4/2\sqrt{2})(1 + \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_5 = -(r_4/4)(1 - \cos(2(\varphi_x - \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x - \varphi_y)))$$

$$e_6 = -(r_4/4)(1 + \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_7 = -(r_4/2\sqrt{2})(1 + \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) - i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_8 = (r_4/4)(1 - \cos(2(\varphi_x + \varphi_y)) + i \sin(2(\varphi_x + \varphi_y)))$$

$$e_9 = (r_1/2)(1 - \cos(4\varphi_x) + i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{10} = 2(r_4 + r_5)$$

$$e_{11} = 2r_5 \cos 2\varphi_y (\cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x))$$

$$e_{12} = 1 + r_1 + r_4$$

$$e_{13} = -r_4(1 + \cos(4\varphi_x) + i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{14} = r_2 + 2r_4 + r_5$$

$$e_{15} = -(r_2/4)(\cos(4\varphi_x) + \cos(2\varphi_x - 2\varphi_y) + i(\sin(4\varphi_x) + \sin(2\varphi_x - 2\varphi_y)))$$

$$e_{16} = (r_2/4)((\cos(4\varphi_x) - \cos(2\varphi_x - 2\varphi_y) + i(\sin(4\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x - 2\varphi_y)))$$

$$e_{17} = -(r_5/2)(1 - \cos(4\varphi_x) - i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{18} = -(2r_5) \cos(2\varphi_y)(\cos(2\varphi_x) + i \sin(2\varphi_x))$$

$$e_{19} = 2r_2 + 2r_5$$

$$e_{20} = r_2 + r_4 + r_5$$

$$e_{21} = -(r_4/4)(1 + \cos(2(\varphi_y - \varphi_x)) + i \sin(2(\varphi_y - \varphi_x)))$$

$$e_{22} = -(r_4/4)(1 - \cos(2(\varphi_y - \varphi_x)) - i \sin(2(\varphi_y - \varphi_x)))$$

$$e_{23} = -(r_2/4)(\cos(4\varphi_x) + \cos(2\varphi_y - 2\varphi_x) - i(\sin(4\varphi_x) - i \sin(2\varphi_y - 2\varphi_x)))$$

$$e_{24} = (r_2/4)(\cos(4\varphi_x) - \cos(2\varphi_y - 2\varphi_x) - i(\sin(4\varphi_x) + i \sin(2\varphi_y - 2\varphi_x)))$$

$$e_{25} = (5/2)r_2 + (3/2)r_4 + r_5$$

$$e_{26} = (1/\sqrt{2})(r_2 - r_4)$$

$$e_{27} = r_2 + 2r_3 + 3r_4$$

$$e_{28} = (1/2)r_2 + (5/2)r_4 + r_5$$

$$e_{29} = -r_4(\cos(2\varphi_x) - i \sin(2\varphi_x)) - (5/2)(1 + \cos(4\varphi_x) - i \sin(4\varphi_x))$$

$$e_{30} = -(r_4/4)(1 + \cos(2(\varphi_y + \varphi_x)) + i \sin(2(\varphi_y + \varphi_x)))$$

$$e_{31} = (r_4/4)(1 - \cos(2(\varphi_y + \varphi_x)) - i \sin(2(\varphi_y + \varphi_x)))$$

$$e_{32} = -r_5 \cos(2\varphi_x)$$

$$e_{33} = i r_5 \sin(2 \varphi_x)$$

$$e_{34} = 3 + r_1 + r_4 + r_5$$

$$e_{35} = -(1/4) (1 + \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{36} = -(1/(2\sqrt{2})) (1 - \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{37} = (1/4) (1 - \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{38} = (1/(2\sqrt{2})) (1 + \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{39} = 3 + 2r_1 + r_4$$

$$e_{40} = -(1/4) (1 + \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{41} = (1/(2\sqrt{2})) (1 - \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{42} = -(1/4) (1 - \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{43} = (1/(2\sqrt{2})) (1 + \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{44} = -(r_1/2)(1 + \cos(4 \varphi_x) + i \sin(4 \varphi_x)) + (\cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x))$$

$$e_{45} = 4 + r_1 + r_5 - 2 \cos(2 \varphi_x)$$

$$e_{46} = -(1/4) (1 + \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{47} = -(1/(2\sqrt{2})) (1 - \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{48} = -(1/4) (1 - \cos(2 \varphi_x) - i \sin(2 \varphi_x)) (1 + \cos(2 \varphi_y) + i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{49} = 4 + 2r_1(1 - \cos(2 \varphi_y))$$

$$e_{50} = -(1/(2\sqrt{2})) (1 + \cos(2 \varphi_x) + i \sin(2 \varphi_x)) (1 - \cos(2 \varphi_y) - i \sin(2 \varphi_y))$$

$$e_{51} = 2(2+r_1 - \cos(2 \varphi_x))$$

$$e_{52} = 2(2+r_1)$$

$$d_1 = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_3, d_2 = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_4, d_3 = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_5 \cdot e_7, d_4 = \frac{r_5}{2 \cdot r_4} \cdot e_{13}, d_5 = \frac{r_5}{2 \cdot r_4} \cdot e_5, d_6 = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_2,$$

$$d_7 = \frac{r_4}{r_2} \cdot e_{23}, d_8 = \frac{r_4}{r_2} \cdot e_{24}, d_9 = \frac{r_5}{2r_4} \cdot e_2, d_{10} = \frac{r_5}{r_1} \cdot e_9, d_{11} = \frac{r_3}{r_5} \cdot e_{11}, d_{12} = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_{21},$$

$$d_{13} = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_{22}, d_{14} = \frac{r_2}{r_4} \cdot e_{13}, d_{15} = \frac{r_3}{r_5} \cdot e_{18}, d_{16} = \frac{1}{r_4} \cdot e_2, d_{17} = \frac{r_1}{r_5} \cdot e_{32}, d_{18} = \frac{r_1}{r_5} \cdot e_{11},$$

$$d_{19} = \frac{r_1}{2r_4} \cdot e_{13}, d_{20} = \frac{r_1}{r_5} \cdot e_{17}, d_{21} = \frac{r_4}{r_2} \cdot e_{15}, d_{22} = \frac{r_4}{r_2} \cdot e_{16}, d_{23} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{13}, d_{24} = \frac{r_1}{r_5} \cdot e_{18},$$

$$d_{25} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{30}, d_{26} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{31}, d_{27} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{21}, d_{28} = \frac{1}{r_4} \cdot e_{22}, d_{29} = \frac{r_1}{2r_4} \cdot e_2,$$

**A. 5 Système de surface propre Cu (111)**

$$M_d = \begin{bmatrix} e_1 & e_2 & 0 & e_3 & e_4 & e_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_2 & e_6 & 0 & e_4 & e_7 & e_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_9 & e_5 & e_8 & e_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{11} & e_{12} & e_{13} & e_{14} & e_2 & 0 & e_{15} & e_{16} & e_{17} & 0 & 0 & 0 \\ e_{12} & e_{18} & e_{19} & e_2 & e_{20} & 0 & e_{16} & e_{21} & e_{22} & 0 & 0 & 0 \\ e_{13} & e_{19} & e_{23} & 0 & 0 & e_{24} & e_{17} & e_{22} & e_{25} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{26} & e_{27} & e_{28} & e_{29} & e_2 & 0 & e_{30} & e_{31} & e_{32} \\ 0 & 0 & 0 & e_{27} & e_{33} & e_{34} & e_2 & e_{35} & 0 & e_{31} & e_{36} & e_{37} \\ 0 & 0 & 0 & e_{28} & e_{34} & e_{38} & 0 & 0 & e_{39} & e_{32} & e_{37} & e_{40} \end{bmatrix}$$

Les éléments de cette matrice dynamique sont donnés par

$$e_1 = 7/2 + r_1 - 3 \cos(\varphi_x) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_2 = (\sqrt{3}) \sin(\varphi_y) \sin(3\varphi_x)$$

$$e_3 = -(1/3) - (2/3) r_1 (\cos(6\varphi_x) - i \sin(6\varphi_x)) - (r_1/3) \cos(2\varphi_y) - (1/6) \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_4 = -(\sqrt{3}/3) r_1 i \sin(2\varphi_y) + (\sqrt{3}/6) i \sin(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_5 = (\sqrt{2}/3) + (\sqrt{2}/3) r_1 \cos(2\varphi_y) - (\sqrt{2}/3) r_1 (\cos(6\varphi_x) - i \sin(6\varphi_x)) - (\sqrt{2}/3) \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_6 = (7/2) + r_1 - 2 \cos(2\varphi_y) - \cos(2\varphi_y) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_7 = -r_1 \cos(2\varphi_y) - (1/2) \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_8 = (2/\sqrt{6}) r_1 i \sin(2\varphi_y) + (2/\sqrt{6}) i \sin(2\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_9 = r_1 + 2$$

$$e_{10} = -(2/3) - (2/3) r_1 \cos(2\varphi_y) - (r_1/3) (\cos(6\varphi_x) - i \sin(6\varphi_x)) - (4/3) \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))$$

$$e_{11} = -(1/3) - (1/6) \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x)) - (2/3) r_1 (\cos(6\varphi_x) + i \sin(6\varphi_x)) - (r_1/3) \cos(2\varphi_y)$$

$$e_{12} = -(\sqrt{3}/6) i \sin(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x)) + (\sqrt{3}/3) r_1 \sin(2\varphi_y)$$

$$e_{13} = (\sqrt{2}/3) (1 - \cos(\varphi_y) (\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))) + (\sqrt{2}/3) r_1 (\cos(2\varphi_y) - \cos(6\varphi_x) - i \sin(6\varphi_x))$$

$$e_{14} = 4 + 2 r_1 - 3 \cos(\varphi_y) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_{15} = -(1/12) (1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) - (1/3) (\cos(3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x - \varphi_y)) - (2/3) r_1 (\cos(3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/6) (\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x)) (\cos(\varphi_y) + \cos(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y) - i \sin(3\varphi_y))$$

$$\begin{aligned}
 e_{16} &= (\sqrt{3}/12) (1 - \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) - (\sqrt{3}/6) r_1 (\cos (3\varphi_x) \\
 &\quad + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (\varphi_y) - \cos (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) \\
 &\quad + \sin (3\varphi_y)) \\
 e_{17} &= -(\sqrt{2}/6) (1 + \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) + (\sqrt{2}/3) (\cos (3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x \\
 &\quad - \varphi_y)) - (\sqrt{2}/3) r_1 (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) \\
 &\quad + (\sqrt{2}/6) r_1 (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (\varphi_y) + \cos (3\varphi_y) + i (\sin (\varphi_y) \\
 &\quad - \sin (3\varphi_y))) \\
 e_{18} &= -(1/2) \cos (\varphi_y) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x) - r_1 \cos (2\varphi_y)) \\
 e_{19} &= -(2/\sqrt{6}) r_1 i \sin (2\varphi_y) - (2/\sqrt{6}) i \sin (\varphi_y) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) \\
 e_{20} &= 4 + 2 r_1 - 2 \cos (2\varphi_y) - \cos (\varphi_y) \cos (3\varphi_x) \\
 e_{21} &= -(1/4) (1 + (\cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y))) - (r_1/2) (\cos (3\varphi_x) \\
 &\quad + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (\varphi_y) + \cos (3\varphi_y) - i (\sin (\varphi_y) - \sin (3\varphi_y))) \\
 e_{22} &= (1/\sqrt{6}) (1 - \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) + (r_1/\sqrt{6}) (\cos (3\varphi_x) \\
 &\quad + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (\varphi_y) - \cos (3\varphi_y) + i (\sin (\varphi_y) + \sin (3\varphi_y))) \\
 e_{23} &= -(2/3) (1 + 2 \cos (\varphi_y) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))) - (r_1/3) (2 \cos (2\varphi_y) \\
 &\quad + (\cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x))) \\
 e_{24} &= 2 (r_1 + 2) \\
 e_{25} &= -(2/3) (1 + (\cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y))) - (2/3) (\cos (3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x \\
 &\quad - \varphi_y)) - (r_1/3) (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/3) (\cos (3\varphi_x) \\
 &\quad + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (\varphi_y) + \cos (3\varphi_y) + i (\sin (\varphi_y) - \sin (3\varphi_y))) \\
 e_{26} &= -(1/12) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (1/3) (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y \\
 &\quad - 3\varphi_x)) - (2/3) r_1 (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) \\
 &\quad - (r_1/6) (\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) \\
 &\quad - \sin (\varphi_y))) \\
 e_{27} &= (\sqrt{3}/12) (1 - (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) + (\sqrt{3}/6) r_1 (\cos (3\varphi_x) \\
 &\quad - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (3\varphi_y))) \\
 e_{28} &= -(\sqrt{2}/6) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) + (\sqrt{2}/3) (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y \\
 &\quad - 3\varphi_x)) - (\sqrt{2}/3) r_1 (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) \\
 &\quad + (\sqrt{2}/6) r_1 (\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) \\
 &\quad + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y))) \\
 e_{29} &= 2 (2 + r_1) - 3 \cos (\varphi_y) \cos (3\varphi_x)
 \end{aligned}$$

$$e_{30} = -(1/12) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (2/3) r_1 (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) - (1/3) (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/6) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{31} = -(\sqrt{3}/12) (1 - (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (\sqrt{3}/6) r_1 (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) + \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{32} = -(\sqrt{2}/6) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (\sqrt{2}/3) r_1 (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) + (\sqrt{2}/3) (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) + (\sqrt{2}/6) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{33} = -(1/4) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (r_1/2) (\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{34} = (1/\sqrt{6}) (1 - (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (r_1/\sqrt{6}) (\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) + \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{35} = 2 (2 + r_1) - 2 \cos (2\varphi_y) - \cos (\varphi_y) \cos (3\varphi_x)$$

$$e_{36} = -(1/4) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (r_1/2) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{37} = -(1/\sqrt{6}) (1 - (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) + (r_1/\sqrt{6}) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) + \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{38} = -(2/3) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (2/3) (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) - (r_1/3) (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/3) (\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

$$e_{39} = 2 (2 + r_1)$$

$$e_{40} = -(2/3) (1 + (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))) - (2/3) (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/3) (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) - (r_1/3) (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x)) (\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i (\sin (3\varphi_y) - \sin (\varphi_y)))$$

**A. 6 Système de nanoalliage de surface Au/Cu (111)**

$$M_d = \begin{bmatrix} e_1 & 0 & 0 & e_2 & e_3 & 0 & e_4 & e_5 & 0 & e_6 & e_7 & e_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e_9 & 0 & e_3 & e_{10} & 0 & e_5 & e_{11} & 0 & e_7 & e_{12} & e_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_8 & e_{13} & e_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{16} & e_{17} & 0 & e_{18} & 0 & 0 & e_{19} & e_{20} & 0 & e_{21} & e_{22} & e_{23} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{17} & e_{24} & 0 & 0 & e_{18} & 0 & e_{20} & e_{25} & 0 & e_{22} & e_{26} & e_{27} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{28} & 0 & 0 & 0 & e_{23} & e_{27} & e_{29} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{30} & e_{31} & 0 & e_{32} & e_{33} & 0 & e_{34} & 0 & 0 & e_{35} & e_{36} & e_{37} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{38} & 0 & e_{33} & e_{39} & 0 & 0 & e_{34} & 0 & e_{36} & e_{40} & e_{41} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{14} & e_{37} & e_{41} & e_{42} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e_{43} & 0 & e_{44} & e_{45} & e_{46} & e_{47} & e_{48} & e_{49} & e_{50} & e_{51} & e_{52} & e_{53} & e_{35} & e_{54} & e_{37} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{46} & e_{55} & e_{56} & e_{49} & e_{57} & e_{58} & e_{52} & e_{59} & e_{60} & e_{54} & e_{61} & e_{62} & 0 & 0 & 0 \\ e_{44} & 0 & e_{63} & e_{47} & e_{56} & e_{64} & e_{50} & e_{58} & e_{65} & e_{53} & e_{60} & e_{66} & e_{37} & e_{62} & e_{42} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{67} & e_{68} & e_{69} & e_{70} & e_{71} & 0 & e_{72} & e_{73} & e_{74} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{68} & e_{75} & e_{76} & e_{71} & e_{77} & 0 & e_{73} & e_{78} & e_{79} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e_{69} & e_{76} & e_{80} & 0 & 0 & e_{81} & e_{74} & e_{79} & e_{82} \end{bmatrix}$$

Les éléments de cette la matrice dynamique sont

$$e_1 = 2 + r_1 + (3/2) r_2$$

$$e_2 = -(3/4) r_2 (1 + \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_3 = -(\sqrt{3}/4) r_2 (1 - \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_4 = -(3/4)(1 + \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_5 = (\sqrt{3}/4)(1 - \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_6 = -(1/3)(1 + \cos (2\varphi_y)) - (1/6) \cos (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) \\ - (2/3) r_1(\cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_7 = -(\sqrt{3}/3) r_1 i \sin (2\varphi_y) + (\sqrt{3}/6) i \sin (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x))$$

$$e_8 = (\sqrt{2}/3)(1 + r_1 \cos (2\varphi_y)) - (\sqrt{2}/3) \cos (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x)) \\ - (\sqrt{2}/3) r_1(\cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_9 = 2 + r_1 + (3/2) r_2 - (\cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y))$$

$$e_{10} = -(r_2/4)(1 + \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x)) - r_2 (\cos (3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_x \\ + 3\varphi_y))$$

$$e_{11} = -(1/4)(1 + \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_{12} = -r_1 \cos (2\varphi_y) - (1/2) \cos (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x))$$

## ANNEXES

$$e_{13} = (2/\sqrt{6}) r_1 i \sin (2\varphi_y) + (2/\sqrt{6}) i \sin (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x))$$

$$e_{14} = 2 + r_1$$

$$e_{15} = -(2/3)(1 + r_1 \cos (2\varphi_y)) - (r_1/3)(\cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x)) \\ - (4/3) \cos (\varphi_y)(\cos (3\varphi_x) - i \sin (3\varphi_x))$$

$$e_{16} = -(3/4) r_2 (1 + \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_{17} = -(\sqrt{3}/4) r_2 (1 - \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_{18} = (7/2) r_2 + r_3$$

$$e_{19} = -(3/2) r_2 \cos (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y))$$

$$e_{20} = -(\sqrt{3}/2) r_2 i \sin (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y))$$

$$e_{21} = -(r_2/12)(1 + \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) - (r_2/3)(\cos (3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x \\ + \varphi_y)) - (2/3) r_3 (\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ - (r_3/6)(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) \\ - i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{22} = -(\sqrt{3}/12) r_2 (1 - \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) - (\sqrt{3}/6) r_3 (\cos (3\varphi_x) \\ + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{23} = -(\sqrt{2}/6) r_2 (1 + \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) + (\sqrt{2}/3) r_2 (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) \\ + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (\sqrt{2}/3) r_3 (\cos (-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin (-3\varphi_x + \varphi_y)) \\ + (\sqrt{3}/6) r_3 (\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) \\ + i \sin (3\varphi_y) - i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{24} = -(r_2/4)(1 + \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x)) - r_2 (\cos (3\varphi_x + 3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_x \\ + 3\varphi_y))$$

$$e_{25} = -r_2 (1 + 1/2 \cos (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y)))$$

$$e_{26} = -(r_2/4)(1 + \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) - (r_3/2)(\cos (3\varphi_x) \\ + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) - i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{27} = -(r_2/\sqrt{6})(1 - \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) + (1/\sqrt{6}) r_3 (\cos (3\varphi_x) \\ + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) - \cos (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{28} = 2 r_2 + r_3$$

$$e_{29} = -(2/3) r_2 (1 + \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) - (2/3) r_2 (\cos (3\varphi_x + \varphi_y) \\ + i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_3/3)(\cos (\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (\varphi_y - 3\varphi_x)) \\ - (r_3/3)(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) \\ - i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{30} = -(3/4)(1 + \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_{31} = (\sqrt{3}/4) (1 - \cos (6\varphi_x) - i \sin (6\varphi_x))$$

$$e_{32} = -(3/2) r_2 \cos (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y))$$

$$e_{33} = (\sqrt{3}/2) r_2 i \sin (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y))$$

$$e_{34} = 2 + r_1 + (3/2) r_2$$

$$e_{35} = -(1/12)(1 + \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) - (1/3)(\cos (3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x - \varphi_y)) - (2/3) r_1(\cos (3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/6) r_1(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{36} = (\sqrt{3}/12)(1 - \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) - (\sqrt{3}/6) r_1(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (\varphi_y) - \cos (3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{37} = -(\sqrt{2}/6)(1 + \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) + (\sqrt{2}/3)(\cos (3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x - \varphi_y)) - (\sqrt{2}/3) r_1(\cos (3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) + (\sqrt{2}/6) r_1(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{38} = -(1/4)(1 + \cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x)) - (\cos (3\varphi_x - 3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_x - 3\varphi_y))$$

$$e_{39} = -r_2 (1 + (1/2) \cos (3\varphi_x)(\cos (3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y)))$$

$$e_{40} = -(1/4)(1 + \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) - (r_1/2)(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{41} = (1/\sqrt{6})(1 - \cos (2\varphi_y) + i \sin (2\varphi_y)) + (r_1/\sqrt{6})(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (\varphi_y) - \cos (3\varphi_y) + i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{42} = -(2/3)(1 + \cos (2\varphi_y) - i \sin (2\varphi_y)) - (2/3)(\cos (3\varphi_x - \varphi_y) + i \sin (3\varphi_x - \varphi_y)) - (1/3) r_1(\cos (3\varphi_x + \varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/3) r_1(\cos (3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_x))(\cos (3\varphi_y) + \cos (\varphi_y) - i \sin (3\varphi_y) + i \sin (\varphi_y))$$

$$e_{43} = -(1/3)(1 + 2 r_1(\cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x)))$$

$$e_{44} = (\sqrt{2}/3)(1 - r_1(\cos (6\varphi_x) + i \sin (6\varphi_x)))$$

$$e_{45} = -(r_2/12) - (r_3/6)(\cos (3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{46} = -(\sqrt{3}/12) r_2 - (\sqrt{3}/6) r_3 (\cos (3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{47} = -(\sqrt{2}/6) r_2 + (\sqrt{2}/6) r_3 (\cos (3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin (3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{48} = -(1/12) - (1/6) r_1(\cos (3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_y - 3\varphi_x))$$

$$e_{49} = (\sqrt{3}/12) + (\sqrt{3}/6) r_1(\cos (3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_y - 3\varphi_x))$$

$$e_{50} = -(\sqrt{2}/6) + (\sqrt{2}/6) r_1(\cos (3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin (3\varphi_y - 3\varphi_x))$$

## ANNEXES

$$e_{51} = (47/12 + (11/6) r_1 + (1/12) r_2 + r_3/6) - 3 \cos(\varphi_y) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_{52} = -(\sqrt{3}/12)(1 - r_2) - (\sqrt{3}/6)(r_1 - r_3) + (\sqrt{3}) \sin(\varphi_y) \sin(3\varphi_x)$$

$$e_{53} = -(\sqrt{2}/6)(1 - r_1 - r_2 + r_3)$$

$$e_{54} = (\sqrt{3}/12)(1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (\sqrt{3}/6) r_3 (\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(\varphi_y) - \cos(3\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{55} = -(r_2/4) - (r_3/2)(\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{56} = -(r_2/\sqrt{6}) + (r_3/\sqrt{6})(\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{57} = -(1/4) - (r_1/2)(\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x))$$

$$e_{58} = (1/\sqrt{6})(1 - r_1(\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x)))$$

$$e_{59} = ((15/4) + 3/2 r_1 + (r_2/4) + (r_3/2)) - 2 \cos(2\varphi_y) - \cos(\varphi_y) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_{60} = -(1/\sqrt{6})(1 - r_1 - r_2 + r_3)$$

$$e_{61} = -(1/4)(1 + \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) - (r_1/2)(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) - i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{62} = (1/\sqrt{6})(1 - \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) + (r_1/\sqrt{6})(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(\varphi_y) - \cos(3\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{63} = -(2/3) - (r_1/3)(\cos(6\varphi_x) + i \sin(6\varphi_x))$$

$$e_{64} = -(2/3) r_2 - (r_3/3)(\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) - i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y))$$

$$e_{65} = -(2/3) - (r_1/3)(\cos(3\varphi_y - 3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_y - 3\varphi_x))$$

$$e_{66} = (10/3 + 5/3 r_1 + 2/3 r_2 + r_3/3)$$

$$e_{67} = -(1/12)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (1/3)(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) - ((2 r_1)/3)(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/6)(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{68} = (\sqrt{3}/12)(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) + ((\sqrt{3} r_1)/6)(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) - \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{69} = -(\sqrt{2}/6)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) + (\sqrt{2}/3)(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) - (\sqrt{2}/3) r_1(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) + (\sqrt{2}/6) r_1(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{70} = 4 + 2 r_1 - 3 \cos(\varphi_y) \cos(3\varphi_x)$$

$$e_{71} = \sqrt{3} \sin(\varphi_y) \sin(3\varphi_x)$$

$$e_{72} = -(1/12)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (1/3)(\cos(3\varphi_x + 3\varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + 3\varphi_y)) - ((2r_1)/3)(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) - (r_1/6)(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{73} = (\sqrt{3}/12)(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) - ((\sqrt{3}r_1)/6)(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) - \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{74} = -(\sqrt{2}/6)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) + (\sqrt{2}/3)(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) - (\sqrt{2}/3)r_1(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) + (\sqrt{2}/6)r_1(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{75} = -(1/4)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (r_1/2)(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{76} = (1/\sqrt{6})(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) - (r_1/\sqrt{6})(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) - \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{77} = 4 + 2r_1 - 2\cos(2\varphi_y) - \cos(\varphi_y)\cos(3\varphi_x)$$

$$e_{78} = (1/4)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (r_1/2)(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{79} = -\left(\frac{1}{\sqrt{6}}\right)(1 - \cos(2\varphi_y) - i \sin(2\varphi_y)) + (r_1/\sqrt{6})(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) - \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) + i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{80} = -(2/3)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (2/3)(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/3)r_1(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/3)r_1(\cos(3\varphi_x) - i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

$$e_{81} = 4 + 2r_1$$

$$e_{82} = -(2/3)(1 + \cos(2\varphi_y) + i \sin(2\varphi_y)) - (2/3)(\cos(3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/3)r_1(\cos(-3\varphi_x + \varphi_y) + i \sin(-3\varphi_x + \varphi_y)) - (1/3)r_1(\cos(3\varphi_x) + i \sin(3\varphi_x))(\cos(3\varphi_y) + \cos(\varphi_y) + i \sin(3\varphi_y) - i \sin(\varphi_y))$$

## Résumé

Dans le présent travail de recherche nous avons déterminé les propriétés vibrationnelles et thermodynamiques dans les systèmes de nano-alliage de surfaces métalliques ordonnées  $\text{Au}_3\text{Pd}$ ,  $\text{AuPd}$ ,  $\text{AuPd}_3$ , et  $\text{Au/Cu}(111)$ , formés par le dépôt d'atomes de palladium et d'or sur les surfaces substrats  $\text{Au}(110)$  et  $\text{Cu}(111)$ , respectivement. Les courbes de dispersion des phonons de surface ainsi que les densités d'états locales (LDOS) correspondantes sont tracées, en utilisant la méthode de raccordement, dans l'approximation harmonique. Nos résultats numériques, pour les systèmes de nano-alliage de surfaces considérés ont mis en évidence, sur les courbes de dispersion, l'apparition de nouvelles branches de phonons de surface en comparaison avec les systèmes de surfaces propre associées. Une fois déterminées, les fréquences vibrationnelles seront utilisées, en se basant sur le modèle d'Einstein, dans le calcul des fonctions thermodynamiques à savoir: la chaleur spécifique  $C_{\text{vib}}$ , l'énergie libre de vibration  $F_{\text{vib}}$ , l'énergie interne de vibration  $U_{\text{vib}}$ , et l'entropie vibrationnelle  $S_{\text{vib}}$ .

**Mots-Clés :** Nano-alliage de surfaces métalliques ordonnées, Phonons de surface, Densité locale d'états vibrationnels (LDOS), propriétés thermodynamiques, énergie libre et interne vibrationnelle, entropie vibrationnelle, chaleur spécifique.

## Abstract

In the present work, we determined the vibrational and thermodynamic properties in the ordered nano-alloy surface systems  $\text{Au}_3\text{Pd}$ ,  $\text{AuPd}$ ,  $\text{AuPd}_3$ , and  $\text{Au/Cu}(111)$ , formed by the deposition of palladium and gold atoms on the surface substrates of  $\text{Au}(110)$  and  $\text{Cu}(111)$  respectively. The surface phonon dispersion curves, as well as the local vibrations densities of states (LDOS), are plotted in the harmonic approximation, using the matching method. Our numerical results, for the considered systems of nano-alloy surfaces have shown, in the dispersion curves, the appearance of new surface phonon branches in comparison with the associated clean surface systems. Once determined, the vibrational frequencies will be used, based on Einstein's model to calculate the thermodynamic functions namely: the specific heat  $C_{\text{vib}}$ , the free energy of vibration  $F_{\text{vib}}$ , the internal energy of vibration  $U_{\text{vib}}$ , and the vibrational entropy  $S_{\text{vib}}$ .

**Keywords:** Ordered metallic nano-alloy surfaces; surface phonons; Local density of state (LDOS); thermodynamic properties; vibrational free energy, vibrational entropy, specific heat.