

Table des matières

Avant-propos	ix
Constantes et unités	1
Sommaire	1
Les quatres constantes fondamentales au sens d'Einstein	1
Constantes physiques utilisées dans le livre en unités SI	1
Unités d'énergie	3
Définition de l'énergie	3
Correspondance des unités d'énergie	3
Analogie électrostatique/magnétique	4
1 Introduction	7
1.1 La physique des agrégats : une science jeune	7
1.2 Effet de taille, rôle de la surface	9
1.2.1 Considération géométrique	9
1.2.2 Généralisation	10
1.3 Critère de Kubo de conductivité pour les agrégats métalliques	10
1.4 Exemples de quelques effets de taille remarquables plus spécifiques	12
1.4.1 La découverte des fullerènes de carbone	12
1.4.2 Transition isolant métal dans les agrégats des systèmes spécifiques	12
1.4.3 Magnétisme	14
1.4.4 Catalyse hétérogène	14
1.5 Petite digression sur la loi en $1/R$	15
1.6 Conclusion	16
2 Cohésion d'un agrégat : origine, liaison chimique	17
2.1 Introduction	17
2.2 Cohésion d'un agrégat métallique : cas des métaux simples	17
2.2.1 Hamiltonien et énergie de cohésion dans un métal simple	18
2.2.2 Modèle du jellium	19
2.2.3 Approche macroscopique : modèle de la goutte	20
2.2.4 Liaisons fortes : Modèle TBSMA	23
2.2.5 Modèle de la chimie quantique de Hückel	30
2.2.6 Modèle réaliste	34
2.3 Cohésion des systèmes purement covalents	36
2.3.1 Introduction	36
2.3.2 Géométrie dans la phase massive	36
2.3.3 Énergie de cohésion	38
2.3.4 Géométrie des agrégats covalents : quelques considérations générales	45

2.3.5	Les agrégats de carbone	46
2.3.6	Les agrégats de silicium, germanium et étain dans l'hybridation sp^3	56
2.4	Cohésion des systèmes ioniques	59
2.4.1	Introduction	59
2.4.2	Liaison ionique dans la phase massive	60
2.4.3	Règles de Pauling [Pauling (1929)]	71
2.4.4	Composés ioniques concernés	73
2.4.5	Centres colorés	73
2.5	Liaison ionique dans les agrégats	75
2.5.1	Généralités	75
2.5.2	Centres colorés dans les agrégats	77
2.5.3	Constante de Madelung dans les agrégats	81
2.5.4	Modèle rigide	81
2.6	Énergie de cohésion des agrégats ionocovalents	83
2.6.1	Ionicité de Pauling	83
2.6.2	Ionicité de Phillips [Phillips et Vechten (1969)]	84
2.6.3	Transition de phase	85
2.7	Cohésion des systèmes van der Waals	87
2.7.1	Traitement classique	87
2.7.2	Traitement quantique	88
2.7.3	Énergie van der Waals dans un agrégat	90
3	Effets de couches dans les agrégats métalliques	93
3.1	Introduction	93
3.2	Résultats expérimentaux	94
3.2.1	Quelques anomalies dans les spectres de masse	94
3.2.2	Énergie de cohésion dans les agrégats : méthodes expérimentales et résultats	96
3.2.3	Analogie avec les atomes et les noyaux	98
3.3	Couches électroniques pour les systèmes électroniques	100
3.3.1	Équation générale	101
3.3.2	Le modèle de l'atome hydrogénéoïde	101
3.3.3	Cas des agrégats : choix du potentiel $V(\mathbf{r})$	103
3.3.4	Déformation de la goutte- effet Jahn-Teller	122
3.3.5	Calculs avec un potentiel harmonique : modèle de Clemenger-Nilsson	125
3.4	Couches géométriques	125
3.4.1	Généralités	125
3.4.2	Observation des nombres magiques géométriques	125
3.5	Modèle des liaisons coupées	127
3.5.1	Énergie de liaison	127
3.5.2	Couches géométriques	139
3.5.3	Résultats expérimentaux	142

3.6	Autres modèles	145
3.7	Conclusion	145
3.8	Annexe : mise en évidence des nombres magiques	146
4	Transition isolant métal dans les agrégats	149
4.1	Transition isolant métal en matière condensée	149
4.1.1	Introduction : de l'atome au solide, bandes d'énergie, définitions	149
4.1.2	Problème lié à la définition du métal	151
4.1.3	Approche atomique du caractère métallique : la « catastrophe » de la polarisabilité électrique	155
4.1.4	Approche macroscopique par la conductivité électrique	156
4.1.5	Approche dans le contexte de la théorie des bandes (Mott)	158
4.1.6	Transition de Mott-Hubbard dans un système non mono électronique	160
4.1.7	Effet de taille : problèmes expérimentaux	162
4.2	Transition isolant métal dans les agrégats métalliques	164
4.2.1	Transition isolant métal due au confinement électronique	165
4.2.2	Prise en compte des dégénérescences dans le cadre du modèle en couches	166
4.2.3	Résultats expérimentaux	170
4.2.4	Transition isolant métal dans les métaux divalents	175
4.3	Transition isolant métal dans les semi-conducteurs	179
4.3.1	Changement de coordination	179
4.4	Confinement électronique dans les semi-conducteurs	182
4.4.1	Observation expérimentale	182
4.4.2	Confinement dans une boîte	183
4.4.3	Exciton de Wannier : modèle de Efros [Efros et Efros (1982)]	185
4.4.4	Modèles plus sophistiqués	186
4.4.5	Agrégats de semi-conducteurs sans ligand	187
4.4.6	Conclusion sur les semi-conducteurs	188
4.5	Conclusion générale	189
4.6	Annexes	191
4.6.1	Rayon de Bohr a_H	191
4.6.2	Conductance quantum unit	191
4.6.3	Critère de Ioffe Regel [Gurvitch (1981)]	192
4.6.4	BIS versus UPS	193
4.6.5	Isolant de Mott : le cas de NiO	193
5	Métaux complexes	195
5.1	Introduction	195
5.1.1	Structure atomique des métaux	195
5.1.2	Structure des métaux et diagramme de phase dans le solide	196

5.1.3	Relation entre la structure des agrégats et celle de la phase solide	199
5.1.4	Surfaces de Fermi, conductivité, métallicité dans le solide	200
5.2	Méthodes expérimentales	203
5.2.1	Structure géométrique	204
5.2.2	Énergie de cohésion : CID	207
5.3	Métaux alcalins, métaux nobles, rappels du cas de l'or	208
5.4	Métaux trivalents	211
5.4.1	Un métal caméléon : le bore	211
5.4.2	Aluminium	213
5.4.3	Le gallium	216
5.5	Métaux de transition	218
5.5.1	Les ferromagnétiques : fer, cobalt, nickel	218
5.5.2	Un métal de transition complexe : le manganèse	219
5.5.3	Un métal de transition simple : le ruthénium	220
5.5.4	Le palladium	222
5.5.5	Platine	225
5.6	Métalloïdes semi-métaux	225
5.6.1	L'antimoine : unités tétraédriques	226
5.7	Éléments lourds de la colonne IV	229
5.7.1	L'étain	229
5.7.2	Le plomb	230
5.8	Systèmes fortement corrélés : NiO	231
5.9	Les lanthanides	233
5.10	Conclusion	234
6	Dipôle et polarisabilité électrique	237
6.1	Introduction	237
6.2	Mesures expérimentales	238
6.2.1	Mesure de la polarisabilité électrique en l'absence de dipôle permanent	239
6.2.2	Mesure du dipôle électrique	240
6.2.3	Comparaison avec les mesures magnétiques	244
6.3	Cas des atomes	245
6.3.1	Rappels	245
6.3.2	Polarisabilité des atomes	245
6.3.3	Résultats	248
6.3.4	Évolution de la polarisabilité en fonction de R_{at}^3	248
6.4	Dimères alcalins: jellium ellipsoïdal	252
6.5	Agrégats métalliques	253
6.5.1	Dipôle électrique des agrégats	253
6.5.2	Polarisabilité	255
6.6	Systèmes covalents	262
6.6.1	Agrégats de carbone	262
6.6.2	Agrégats de silicium	266

6.7	Systèmes ioniques	268
6.7.1	Petits agrégats	269
6.7.2	Gros agrégats	272
6.7.3	Modèle des charges ponctuelles	272
6.8	Composés ionocovalents	273
6.9	Conclusion	274
6.10	Annexes	274
6.10.1	Champ créé par un dipôle	274
6.10.2	Thomas-Fermi dans un système sans interaction	276
6.10.3	Densité électronique locale	278
6.10.4	Approximation RPA dans le modèle de Thomas-Fermi	279
6.10.5	Thomas-Fermi dans un système avec interaction	281
7	Magnétisme	283
7.1	Quelques définitions	283
7.2	Préambule	283
7.3	Magnétisme atomique et moléculaire	283
7.3.1	Magnétisme atomique	283
7.3.2	Mesure des moments magnétiques atomiques	289
7.4	Magnétisme dans le dimère	290
7.4.1	Approche par la physique moléculaire	290
7.4.2	Hamiltonien effectif d'Heisenberg	291
7.5	Magnétisme dans les n-mères	296
7.6	Magnétisme dans le solide	297
7.6.1	Origine du ferromagnétisme	297
7.6.2	Magnétisme orbital	298
7.6.3	Magnétisme itinérant : critère de Stoner	298
7.7	Domaines de Weiss	301
7.8	Magnétisme dans les clusters	303
7.8.1	Mesure du magnétisme dans les clusters	303
7.8.2	Superparamagnétisme	308
7.8.3	Très petites tailles	309
7.8.4	Tailles intermédiaires	310
7.8.5	Grandes tailles : effets de surface	313
7.9	Magnétisme dans les clusters : cas des non ferromagnétiques	316
7.9.1	Agrégats libres de systèmes paramagnétiques	317
7.9.2	Agrégats supportés ou avec ligands de systèmes diamagnétiques : le cas de l'or	318
7.10	Susceptibilité magnétique des petits agrégats métalliques dans le cadre du modèle de Kubo	322
7.10.1	Cas du métal massif	322
7.10.2	Cas des petits agrégats monovalents	324
7.11	Conclusion	324

8	Catalyse hétérogène	327
8.1	Introduction	327
8.2	Catalyse en phase gazeuse	329
8.3	Catalyse hétérogène	333
8.3.1	Définition	333
8.3.2	Problématique	334
8.3.3	Principe d'une mesure en laboratoire	335
8.4	La loi en $1/R$: une spécificité dans les catalyseurs	336
8.5	Effet géométrique	336
8.5.1	Coordination dans la phase massive	336
8.5.2	Coordination dans les agrégats de grande taille	336
8.6	Effet du substrat	340
8.6.1	Gros agrégats	340
8.6.2	Petits agrégats	341
8.7	Effet de taille	342
8.8	Activité et sélectivité	345
8.9	Morphologie des agrégats : aspect dynamique	346
8.9.1	Dynamique sur la surface	347
8.9.2	Gros agrégats : approche thermodynamique	348
8.9.3	Petits agrégats	350
8.10	Nouveaux catalyseurs : l'or	351
8.10.1	Gros agrégats	351
8.10.2	Petits agrégats	352
8.11	Conclusion	354
9	Modèles <i>ab initio</i>	357
9.1	État fondamental	357
9.2	Born Oppenheimer	357
9.3	Énergie de corrélation	358
9.4	Hartree-Fock	358
9.5	Modèles post Hartree-Fock	360
9.5.1	Généralités	360
9.5.2	Møller-Plesset	360
9.6	Théorie de la DFT	362
9.6.1	Généralités	362
9.6.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	363
9.6.3	Potentiel de Kohn-Sham	364
9.6.4	Approximation LDA	365
9.6.5	Pseudopotentiel	368
9.7	Listes des principaux codes et abréviations DFT	369
	Conclusion	373
	Bibliography	377