

# Table des matières

<b>Avant-propos</b>	<b>ix</b>
<b>Constantes et unités</b>	<b>1</b>
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
<b>1 Introduction</b>	<b>7</b>
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
<b>2 Cohésion d'un agrégat : origine, liaison chimique</b>	<b>17</b>
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
<b>3</b>	<b>Effets de couches dans les agrégats métalliques</b>	<b>93</b>
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
<b>4</b>	<b>Transition isolant métal dans les agrégats</b>	<b>149</b>
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
<b>5</b>	<b>Métaux complexes</b>	<b>195</b>
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
<b>6</b>	<b>Dipôle et polarisabilité électrique</b>	<b>237</b>
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
<b>7</b>	<b>Magnétisme</b> . . . . .	<b>283</b>
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

<b>8</b>	<b>Catalyse hétérogène</b>	<b>327</b>
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
<b>9</b>	<b>Modèles <i>ab initio</i></b>	<b>357</b>
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
	<b>Conclusion</b>	<b>373</b>
	<b>Bibliography</b>	<b>377</b>