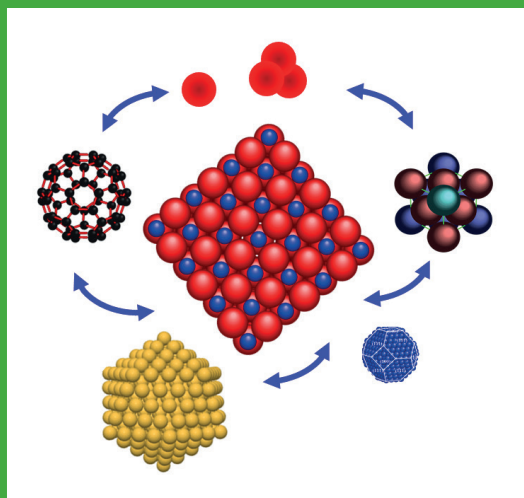


LES AGRÉGATS

INTRODUCTION AU NANOMONDE



PATRICE MÉLINON
MICHEL BROYER

LES AGRÉGATS

INTRODUCTION AU NANOMONDE

PATRICE MÉLINON
MICHEL BROYER

Le développement spectaculaire des nanotechnologies lors des vingt dernières années a introduit dans la vie courante toutes sortes de nano-objets ou de nanoparticules, utilisés aussi bien dans la cosmétique, les lubrifiants que dans les composants des objets de la plus haute technologie, la médecine, le textile, l'alimentation, etc. Les propriétés de ces nano-objets sont tout à fait remarquables et expliquent leur utilisation massive.

L'objet de ce livre est de décrire les principes de base qui régissent les nanosciences et plus particulièrement la nano-physique. Les auteurs s'attachent à montrer comment la physique et la chimie des atomes influencent les propriétés des nano-objets. Ils expliquent aussi ce que deviennent les caractéristiques de la matière condensée lorsqu'on réduit la dimension des cristaux à quelques dizaines d'atomes. Ce premier tome est consacré aux agrégats ou nanoparticules dans l'état fondamental. Il montre comment l'énergie de liaison et les propriétés de symétrie régissent l'arrangement des atomes suivant leur structure électronique. Il explicite aussi l'influence de la complexité de la liaison métallique sur les propriétés des nanoparticules de métaux de transition. Des applications sont données pour la transition isolant-métal, le magnétisme et la catalyse. Un deuxième tome décrira les états excités des agrégats et notamment leurs propriétés optiques.

Les deux auteurs viennent d'horizons différents, la physique atomique et moléculaire pour Michel Broyer et la matière condensée pour Patrice Mélinon. Ils ont été tous les deux pionniers de la physique des agrégats dès les années 80 et travaillent actuellement à l'Institut lumière matière de l'université Lyon 1.

Michel Broyer est ancien élève de l'ENS Ulm et professeur à l'université Lyon 1 où il développe la spectroscopie optique des agrégats. Il a obtenu de nombreux prix et distinctions, notamment le prestigieux prix franco-allemand Gentner Kastler et il est membre honoraire de l'Institut universitaire de France.

Patrice Mélinon a développé à Lyon des expériences pionnières sur les propriétés des nanoparticules déposées sur des surfaces. Il est Directeur de Recherche au CNRS et expert à l'OMNT (Observatoire des Micro et NanoTechnologies). Il est également auteur d'un livre avec B. Masenelli « Small fullerenes and Superlattices » (Pan Stanford Publishing, 2011).

Série Physique dirigée par Michèle LEDUC et Michel LE BELLAC

SAVOIRS ACTUELS

Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS ÉDITIONS

www.cnrseditions.fr

www.edpsciences.org

Création graphique : Béatrice Couëdel


 ISBN EDP Sciences 978-2-7598-2175-4
 ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-13052-5

69 €

Ces ouvrages, écrits par des chercheurs, reflètent des enseignements dispensés dans le cadre de la formation à la recherche. Ils s'adressent donc aux étudiants avancés, aux chercheurs désireux de perfectionner leurs connaissances ainsi qu'à tout lecteur passionné par la science contemporaine.

Patrice Mélinon et Michel Broyer

Les agrégats

Introduction au nanomonde

SAVOIRS ACTUELS

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Dans la même collection

Relativité restreinte

Ericourgoulhon

Physique quantique - Tomes 1 et 2

Michel Le Bellac

Comprenons-nous vraiment la mécanique quantique ? 2^e édition

Franck Laloë

Mécanique Quantique - Tomes 1, 2 et 3 - Nouvelle édition

Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë

La théorie statistique des champs

François David

Physique quantique, information et calcul

Pascal Degiovanni, Natacha Portier, Clément Cabart, Alexandre Feller
et Benjamin Roussel

Retrouvez tous nos ouvrages et nos collections sur
<http://laboutique.edpsciences.fr>

Imprimé en France

© 2020, EDP Sciences, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de
Courtabœuf, 91944 Les Ulis Cedex A

et

CNRS Éditions, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

EDP Sciences

ISBN (papier) : 978-2-7598-2175-4, ISBN (ebook) : 978-2-7598-2176-1

CNRS Éditions

ISBN (papier) : 978-2-271-13052-5, ISBN (ebook) : 978-2-271-13053-2

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

Avant-propos

Les agrégats : introduction au nano-monde

Les nanotechnologies (ou nano-monde) concernent des objets de l'ordre du nanomètre (nm) c'est-à-dire du milliardième de mètre ou du millième de micromètre. En fait, les nano-objets ont des dimensions qui varient entre quelques nm et quelques centaines de nm. Ils contiennent entre quelques dizaines d'atomes et quelques dizaines ou centaines de milliers d'atomes.

Le développement spectaculaire des nanotechnologies lors des vingt dernières années a introduit dans la vie courante toutes sortes de nano-objets ou de nano-particules utilisées aussi bien dans la cosmétique, les lubrifiants que dans les composants des objets de la plus haute technologie, la médecine, le textile, l'alimentation, etc. Les propriétés remarquables des nanoparticules (agent antioxydant par exemple) ont engendré leur utilisation massive également dans l'alimentation et l'habillement. Les problèmes de santé publique imposent de connaître les propriétés de ces nanoparticules pour anticiper tout problème sanitaire.

Ces nano-objets envahissent donc notre environnement. Leur faible dimension leur confère des propriétés particulièrement intéressantes pour toutes sortes d'applications en physique, chimie, biologie, mécanique, etc. Les scientifiques s'intéressent à leurs propriétés. Le domaine des nano-objets devient de plus en plus vaste et on peut écrire un livre juste sur la catalyse des nanoparticules ou sur leurs propriétés magnétiques, ou leurs propriétés optiques, ou sur la manière de les synthétiser. . .

Nous avons choisi de nous intéresser aux propriétés de base et à la compréhension des aspects fondamentaux de ces nano-objets intermédiaires entre l'atome et la matière macroscopique. On se limitera essentiellement dans ce livre aux agrégats de N atomes identiques avec N compris entre quelques atomes et quelques dizaines de milliers même si dans certains cas on s'intéressera à des agrégats constitués de deux types d'atomes, par exemple les systèmes ioniques $(\text{NaCl})_N$. Les agrégats d'atomes font partie des nano-objets. Ils constituent un ensemble un peu plus simple et donc plus facile à comprendre. Ce sont en quelque sorte les prototypes des nano-objets.

La physique des agrégats d'atomes s'est développée à partir des années 70 grâce aux développements de sources et notamment de sources à vaporisation

laser permettant de produire en jet moléculaire des agrégats de pratiquement tous les atomes, notamment des métaux ou matériaux les plus réfractaires. Ces agrégats ont pu être étudiés par la spectroscopie laser associée à la spectrométrie de masse, techniques qui se sont aussi continûment améliorées depuis les années 70. Ensuite, à partir des années 90, ces agrégats produits de façon très contrôlée ont pu être déposés sur des surfaces pour des mesures de type physique des solides (microscopie électronique, STM, diffraction des rayons X, etc.) ou pour des applications. Parallèlement, les méthodes chimiques de synthèse se sont développées et permettent de produire en solution des agrégats (ou nanoclusters) protégés par des ligands. De même, les méthodes de calcul *ab initio* inspirées de la fonctionnelle de densité ont grandement bénéficié de l'amélioration spectaculaire de la puissance de calcul des ordinateurs.

Cependant, même s'il existe un très grand nombre d'articles de revues et des compilations par un grand nombre d'auteurs, il n'existe pas de livre sur les agrégats avec un fil directeur clair qui est ici de comprendre comment on passe des propriétés de l'atome à celles de la matière condensée, et comment ces « objets intermédiaires » acquièrent des propriétés particulières. C'est donc un sujet très pluridisciplinaire. Il demande des connaissances en physique atomique de base, essentiellement sur les propriétés des fonctions d'onde des états fondamentaux des atomes les plus simples (alcalins) aux plus complexes (métaux de transition, voire terres rares). En effet, la fonction d'onde, souvent complexe, des atomes du tableau périodique contient « en germe » tous les ingrédients qui déterminent les propriétés de la phase condensée. De même, elle joue un rôle essentiel dans l'état intermédiaire que constituent les agrégats. Ce sujet demande aussi des connaissances en physique des solides et en cristallographie. En effet, on peut voir les agrégats comme une construction atome par atome, c'est le point de vue « bottom up » ou comme une réduction de taille à partir d'une phase massive, c'est le point de vue « top down ». De même, les notions de liaison chimique sont très importantes. On est vraiment dans le domaine de la Chimie Physique, à la fois « Chemical Physics » et « Physical Chemistry », termes qui ne se traduisent pas vraiment en français, ce qui illustre la faible prise en compte de l'interface Physique/Chimie dans le système français. Ce sujet des agrégats concerne aussi les calculs *ab initio*, qu'on appelle parfois « chimie quantique » en référence au caractère éminemment quantique de la fonction d'onde. Pour illustrer ces aspects pluridisciplinaires, on peut citer les unités d'énergie où on apprendra à jongler avec l'électron Volt, les kilocalories par mole, le cm^{-1} , le Hartree, le Rydberg, le Joule, le degré Kelvin, etc. Pour aider le lecteur, un résumé des unités et des systèmes d'unités utilisés sera donné au début du livre.

Ce livre s'adresse à des étudiants de Master en Physique ou en Chimie qui s'intéressent aux nano-objets. En effet, l'explosion des nanosciences autour des années 2000 et ensuite renforce le besoin d'un livre sur les principes de base qui déterminent les propriétés de ces agrégats ou nanoparticules. Il s'adresse donc aussi aux chercheurs et aux enseignants qui se lancent dans les nanosciences

ou qui à un moment donné de leurs recherches sont amenés à travailler sur ce sujet.

Le thème des agrégats reste très vaste et nous avons divisé le livre en 2 tomes. Le tome 1 concerne les agrégats dans l'état fondamental ou à température ambiante. Le tome 2 traitera des agrégats dans les états excités et inclura entre autres l'influence et le rôle de la température. Le tome 1 débute par une courte introduction, le chapitre 2 s'intéresse à l'énergie de cohésion dans les agrégats, le chapitre 3 concerne les effets de couches électroniques et atomiques surtout dans les systèmes les plus simples, le chapitre 4, la transition isolant métal en fonction de la taille, le chapitre 5, les métaux complexes, le chapitre 6, le dipôle et la polarisabilité électriques des agrégats, le chapitre 7, les propriétés magnétiques, et enfin le chapitre 8 la catalyse hétérogène par les agrégats. Une annexe concernera les méthodes de calcul théorique *ab initio*, notamment la fonctionnelle de densité. Le tome 2 suivra un an ou deux plus tard.

Constantes et unités

Sommaire

La physique des agrégats étant multidisciplinaire, elle fait appel à des systèmes d'unités hétérogènes notamment qui, parfois, pour les unités d'énergie ainsi que les notations des grandeurs physiques. Nous allons définir les systèmes d'unités et les symboles utilisés dans ce livre qui parfois ne sont pas les symboles usuels.

Les quatre constantes fondamentales au sens d'Einstein

On pose par convention $\hbar = h/2\pi$

$\hbar = 1.054\,571\,726(47) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, $\hbar = h/2\pi$: constante de Planck réduite en joules-secondes.

$h = 6.626\,070\,040(81) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$: constante de Planck en joules-secondes.

$k_B = 1.380\,648\,52(79) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$: constante de Boltzman.

$c = 2.997\,924\,58 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: vitesse de la lumière dans le vide en mètres par seconde.

$G = 6.67408(31) \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$: constante gravitationnelle que nous n'utiliserons pas par la suite.

Constantes physiques utilisées dans le livre en unités SI

On rappelle que le système SI est composé de sept unités de base : le mètre (m), le kilogramme (kg), la seconde (s), l'ampère (A), le kelvin (K), la candela (cd) et la mole (mol).

On pose par convention $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}$

$m_e = 9.10938356 \times 10^{-31}$ kg : masse de l'électron au repos

$m_p = 1.67262 \times 10^{-27}$ kg : masse du proton

Rapport de masse proton/électron : 1836.15267389(17)

constante de structure fine $\alpha = e^2/\hbar c$, $\alpha = 7.2973525698(24) \times 10^{-3}$ (sans dimension)

$q_e = 1.602176565(35) \times 10^{-19}$ C ou en ampère seconde A · s : unité atomique de charge (charge électrique élémentaire) (C pour Coulomb)

Rayon de Bohr (unité atomique de longueur) est la longueur caractéristique séparant l'électron du proton : $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e c^2}$

$a_0 = 0.52917721092(17) \times 10^{-10}$ m

$\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12}$ F m⁻¹ ou en A² · s⁴ kg⁻¹ · m⁻³ : constante diélectrique du vide (F pour Faraday, A pour Ampère).

$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} = 12.566370614 \times 10^{-7}$ kg · m · s⁻² · A⁻² : perméabilité magnétique du vide

ϵ_0 et μ_0 sont reliés à la constante fondamentale c par la relation $c^2 \epsilon_0 \mu_0 = 1$

μ_B le magnéton de Bohr est une constante physique qui relie le moment magnétique de l'électron à son moment cinétique (ou angulaire) $\mu_B = \frac{q_e \hbar}{2m_e}$

$\mu_B = 927.4009994(57) \times 10^{-26}$ J T⁻¹ ou A · m² (T pour Tesla)

$G_0 = 7.7480917310(18) \times 10^{-5}$ S ou en m⁻² · kg⁻¹ · s³ · A² quantum de conductance, S pour Siemens

$N_A = 6.022140857(74) \times 10^{23}$ mol⁻¹ nombre d'Avogadro

La constante de Rydberg infinie R_∞ est un nombre d'onde. Celle-ci est reliée à une constante énergétique appelée énergie (constante) de Rydberg R_y correspondant à l'énergie d'ionisation d'un système hydrogénoïde dans lequel la masse du noyau est considérée comme infinie, par la relation $R_y = \hbar c R_\infty$ et

$R_y = \frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2$ ou $R_\infty = \frac{m_e \alpha^2 c}{2\hbar}$.

$R_\infty = 1.0973731568508 \times 10^7$ m⁻¹ = 13.605693009(84) eV

En règle générale on utilise l'énergie (constante) de Rydberg R_H correspondant à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène. Celle-ci est liée à R_∞ par un terme correctif tenant compte de la masse du proton $R_H = R_y \frac{1}{1+m_e/m_p}$

$R = 8.3144598(48)$ J mol⁻¹ K⁻¹ constante molaire des gaz parfaits

$\sigma = 5.670367(13) \times 10^{-8}$ W m⁻² K⁻⁴ ou en kg · s⁻³ · K⁻⁴ constante de Stefan-Boltzmann, W pour Watt, K pour Kelvin

$g_S = 2.00231930436182$ facteur de Landé pour l'électron

$q_e/m_e = 1.758820024(11) \times 10^{11}$ C/kg rapport charge/masse de l'électron, C pour Coulomb

le Debye noté D unité de moment dipolaire appartient au système CGS et a pour valeur 1D = 3.33564 × 10⁻³⁰ C · m

Unités d'énergie

Définition de l'énergie

L'énergie E , grandeur fondamentale de la physique, peut s'exprimer en fonction des constantes fondamentales.

$E = m_e c^2 = h\nu = k_B T$ soit en unités réduites une énergie exprimée en uma (unité de masse atomique) ou en kg, en Herz (ou en m^{-1} plus communément en cm^{-1} par la relation $\nu = c/\lambda$) ou en Kelvin. On a également d'autres relations secondaires :

$E = q_e V$ (soit l'électron volt noté eV) et le Joule, énergie fournie par une puissance de 1 watt pendant une seconde (homogène à une énergie cinétique) ainsi que la calorie par mole qui fait intervenir le nombre d'Avogadro utilisée en calorimétrie.

On utilise aussi parfois le système d'unités atomiques défini par $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

On a alors $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ et $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 1$.

L'énergie $E_h = m_e^2 \alpha^2 c^2 = 1$ est l'unité d'énergie dans ce système et est appelée le Hartree. On vérifie que $E_h = 2R_y$: le Hartree vaut deux Rydbergs.

Correspondance des unités d'énergie

Les différents tableaux donnent les correspondances pour les unités d'énergie (référence CODATA 2014 [Mohr et al. \(2012\)](#)). Les conversions en caractères gras sont les plus fréquemment utilisées.

1 uma =	1 eV =
1.660539040(20) $\times 10^{-27}$ kg	1.0735441105(66) $\times 10^{-9}$ uma
1.08095438(62) $\times 10^{13}$ K	3.674932248(23) $\times 10^{-2} E_h$
2.2523427206(10) $\times 10^{23}$ Hz	2.417989262(15) $\times 10^{14}$ Hz
1.492418062(18) $\times 10^{-10}$ J	8.065544005(50) $\times 10^5 \text{ m}^{-1}$
	= 8065.544005(50) cm⁻¹
3.4231776902(16) $\times 10^7 E_h$	1.6021766208(98) $\times 10^{-19}$ J
931.4940954(57) $\times 10^6$ eV	1.16045221(67) $\times 10^4$ K
7.5130066166(34) $\times 10^{14} \text{ m}^{-1}$	1.782661907(11) $\times 10^{-36}$ kg
1 Hartree =	1 Herz =
2.9212623197(13) $\times 10^{-8}$ uma	4.4398216616(20) $\times 10^{-24}$ uma
27.211 386 02(17) eV	4.4398216616(20) $\times 10^{-24}$ uma
6.579683920711(39) $\times 10^{15}$ Hz	4.135667662(25) $\times 10^{-15}$ eV
2.194746313702(13) $\times 10^7 \text{ m}^{-1}$	3.335640951 $\times 10^{-9} \text{ m}^{-1}$
4.359744650(54) $\times 10^{-18}$ J	6.626070040(81) $\times 10^{-34}$ J

$$\begin{array}{ll} 3.1577513(18) \times 10^5 \text{ K} & 4.7992447(28) \times 10^{-11} \text{ K} \\ 4.850870129(60) \times 10^{-35} \text{ kg} & 7.372497201(91) \times 10^{-51} \text{ kg} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ Joule} = & 1 \text{ Kelvin} = \\ 6.700535363(82) \times 10^9 \text{ uma} & 9.2510842(53) \times 10^{-14} \text{ uma} \\ 6.241509126(38) \times 10^{18} \text{ eV} & \mathbf{8.6173303(50)} \times 10^{-5} \text{ eV} \\ 2.293712317(28) \times 10^{17} E_h & 3.1668105(18) \times 10^{-6} E_h \\ 1.509190205(19) \times 10^{33} \text{ Hz} & 2.0836612(12) \times 10^{10} \text{ Hz} \\ 5.034116651(62) \times 10^{24} \text{ m}^{-1} & 69.503457(40) \text{ m}^{-1} \\ 7.2429731(42) \times 10^{22} \text{ K} & 1.38064852(79) \times 10^{-23} \text{ J} \\ \mathbf{1.112650056} \times 10^{-17} \text{ kg} & 1.53617865(88) \times 10^{-40} \text{ kg} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ kg} = & 1 \text{ m}^{-1} = \\ \mathbf{6.022140857(74)} \times 10^{26} \text{ uma} & 1.33102504900(61) \times 10^{-15} \text{ uma} \\ 5.609588650(34) \times 10^{35} \text{ eV} & \mathbf{1.2398419739(76)} \times 10^{-6} \text{ eV} \\ 2.061485823(25) \times 10^{34} E_h & 4.556335252767(27) \times 10^{-8} E_h \\ 1.356392512(17) \times 10^{50} \text{ Hz} & 299792458 \text{ Hz} \\ 4.524438411(56) \times 10^{41} \text{ m}^{-1} & 1.986445824(24) \times 10^{-25} \text{ J} \\ 8.987551787 \times 10^{16} \text{ J} & 1.43877736(83) \times 10^{-2} \text{ K} \\ 6.5096595(37) \times 10^{39} \text{ K} & 2.210219057(27) \times 10^{-42} \text{ kg} \end{array}$$

Autres unités 1 cal=2.6131952590564 $\times 10^{+19}$ eV

1 eV=3.8267327959301 $\times 10^{-20}$ cal

1 eV=23.060 9 kcal/mole utilisé en calorimétrie

1 kcal/mole=0.043 363 4 eV

1 kcal/mole=349.757 cm^{-1}

1 kcal/mole= 4.18400 kJ/mole

1 kcal/mole=503.228 K

1 kcal/mole=1.048 54 $\times 10^{+13}$ Hz

Analogie électrostatique/magnétique

La physique des agrégats étant multidisciplinaire elle fait appel à des systèmes d'unités hétérogènes notamment pour les unités d'énergie ainsi que les notations des grandeurs physiques. Nous allons définir les systèmes d'unités et les symboles utilisés dans ce livre qui parfois ne sont pas les symboles usuels.

Le moment dipolaire électrostatique total noté μ_{dip} s'écrit

$$\mu_{dip} = \int_V \rho(\mathbf{r}) \mathbf{r} d^3r \quad (.1)$$

$\rho(r)$ est la densité de charges incluant tous les électrons et les noyaux, à une position r dans l'agrégat, la somme se faisant sur tout le volume. Pour le dipole magnétique, par analogie avec l'électrostatique (bien que les charges

magnétiques ponctuelles sont fictives, le calcul reste correct), on peut écrire une relation analogue sachant que le moment magnétique est une grandeur vectorielle

$$\boldsymbol{\mu}_{eff} = \frac{1}{2c} \int_V \mathbf{r} \times \mathbf{J}(\mathbf{r}) d^3r \quad (.2)$$

\mathbf{J} est la densité de courant.

- Xu, X., Yin, S., Moro, R. and de Heer, W. A. (2008). Distribution of magnetization of a cold ferromagnetic cluster beam, *Physical Review B* **78**, 5, p. 054430.
- Xu, Z., Xiao, F.-S., Purnell, S., Alexeev, O., Kawi, S., Deutsch, S. and Gates, B. (1994). Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters, .
- Yang, K. R., Jalan, A., Green, W. H. and Truhlar, D. G. (2012). Which ab initio wave function methods are adequate for quantitative calculations of the energies of biradicals? the performance of coupled-cluster and multi-reference methods along a single-bond dissociation coordinate, *Journal of chemical theory and computation* **9**, 1, pp. 418–431.
- Yang, S., Ellis, A. M., Spence, D., Feng, C., Boatwright, A., Latimer, E. and Binns, C. (2013). Growing metal nanoparticles in superfluid helium, *Nanoscale* **5**, 23, pp. 11545–11553.
- Yang, S. and Knickelbein, M. B. (1990). Photoionization studies of transition metal clusters : Ionization potentials for fe n and co n, *The Journal of Chemical Physics* **93**, 3, pp. 1533–1539.
- Yang, S. H., Drabold, D. A., Adams, J. B., Ordejón, P. and Glassford, K. (1997). Density functional studies of small platinum clusters, *Journal of Physics : Condensed Matter* **9**, 5, p. L39.
- Yang, W.-H., Lu, W.-C., Wang, C.-Z. and Ho, K.-M. (2015). How big does a si nano-cluster favor bulk bonding geometry? *The Journal of Physical Chemistry C*.
- Yonezawa, F. and Ogawa, T. (1982). Metal-nonmetal transitions in expanded fluids electronic and thermodynamic properties, *Progress of Theoretical Physics Supplement* **72**, pp. 1–80.
- Yosida, K. (1957). Magnetic properties of cu-mn alloys, *Physical Review* **106**, 5, p. 893.
- Young, D. A. (1975). *Phase diagrams of the elements* (University of California, Lawrence Livermore Laboratory).
- Young, D. A. (1991). *Phase diagrams of the elements* (Univ of California Press).
- Yu, M., Wu, S. Y. and Jayanthi, C. S. (2009). A self-consistent and environment-dependent hamiltonian for large-scale simulations of complex nanostructures, *Physica E* **42**, pp. 1–16.
- Zhai, H.-J., Zhao, Y.-F., Li, W.-L., Chen, Q., Bai, H., Hu, H.-S., Piazza, Z. A., Tian, W.-J., Lu, H.-G., Wu, Y.-B. *et al.* (2014). Observation of an all-boron fullerene, *Nature chemistry* **6**, 8, pp. 727–731.
- Zhang, B. L., Wang, C. Z., Ho, K. M., Xu, C. H. and Chan, C. T. (1992). The geometry of small fullerene cages : c_{20} to c_{70} , *J. Chem. Phys.* **97**, pp. 5007–5011.
- Zhang, C., Andersson, T., Svensson, S., Björneholm, O., Huttula, M., Mikkilä, M.-H., Anin, D., Tchapyguine, M. and Öhrwall, G. (2012). Holding onto electrons in alkali metal halide clusters : decreasing polarizability with increasing coordination, *The Journal of Physical Chemistry A* **116**, 49, pp. 12104–12111.
- Zhang, W., Liu, Y., Cao, R., Li, Z., Zhang, Y., Tang, Y. and Fan, K. (2008). Synergy between crystal strain and surface energy in morphological evolution of five-fold-twinned silver crystals, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 46, pp. 15581–15588.

- Zheng, J., Nicovich, P. R. and Dickson, R. M. (2007). Highly fluorescent noble metal quantum dots, *Annual review of physical chemistry* **58**, p. 409.
- Zheng, J., Zhang, C. and Dickson, R. M. (2004). Highly fluorescent, water-soluble, size-tunable gold quantum dots, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 7, pp. 077402 1–4.
- Zheng, J., Zhou, C., Yu, M. and Liu, J. (2012). Different sized luminescent gold nanoparticles, *Nanoscale* **4(14)**, pp. 4073–4083, 10.1039/c2nr31192e.
- Zhu, B., Xu, Z., Wang, C. and Gao, Y. (2016). Shape evolution of metal nanoparticles in water vapor environment, *Nano Letters*.