SAVOIRS PHYSIQUE ACTUELS

LES AGRÉGATS ATOMIQUES

THERMODYNAMIQUE, PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET PLASMONIQUES



MICHEL BROYER
ET PATRICE MÉLINON

CNRS EDITIONS

cnrs

edp sciences

PHYSIQUE

LES AGRÉGATS ATOMIQUES

THERMODYNAMIQUE, PROPRIÉTÉS OPTIQUES ET PLASMONIQUES

MICHEL BROYER
ET PATRICE MÉLINON

Les nanosciences contribuent fortement aux technologies d'aujourd'hui. Les nanoparticules sont de nouveaux objets dont l'importance s'explique à partir de leurs propriétés de base décrites en détail dans un premier tome intitulé : « *Les agrégats. Introduction au nanomonde* ».

Dans ce deuxième tome, les auteurs s'intéressent aux excitations des agrégats, qu'elles soient thermiques, optiques ou autres. Tout d'abord, ils décrivent leurs propriétés thermodynamiques. En raison du petit nombre d'atomes, les fluctuations sont très importantes et en particulier influencent de façon notable la température de fusion, ce qui est mesurable. De plus, il est possible d'observer la fragmentation des agrégats par collision avec des électrons ou des photons et de revisiter à l'échelle nanométrique le critère de Rayleigh pour l'explosion coulombienne. Leur ionisation en fonction de leur taille est également étudiée.

Enfin les propriétés optiques des petits agrégats sont décrites, avec l'émergence de la résonance géante dite « résonance de plasmon de surface » qui n'existe ni dans l'atome, ni en matière condensée. Les conditions pour que ce phénomène apparaisse, sont discutées, ainsi que ses principales caractéristiques. Cette résonance géante confère aux agrégats des propriétés optiques particulièrement intéressantes du point de vue fondamental et pour de nombreuses applications.

Les deux auteurs ont été des pionniers de la physique des agrégats et travaillent à l'Institut Lumière Matière (ILM) de Lyon. ***Michel Broyer*** *est professeur émérite à l'université Lyon1 et spécialiste de la spectroscopie des agrégats. Il est professeur honoraire à l'Institut Universitaire de France et il a obtenu de nombreux prix et distinctions, notamment le prestigieux prix Gentner Kastler et le prix Gay-Lussac Humboldt.* ***Patrice Mélinon****, directeur de recherche au CNRS, a développé à l'ILM des expériences pionnières sur les propriétés de nanoparticules déposées sur des surfaces. C'est aussi un spécialiste des propriétés topologiques de la matière. Il est l'auteur avec Bruno Masenelli de l'ouvrage « Small Fullerenes and Superlattices » (Pan Stanford Publishing).*

Série Physique dirigée par Michèle LEDUC et Michel LE BELLAC

SAVOIRS ACTUELS

Collection dirigée par Michèle LEDUC

CNRS EDITIONS

www.cnrseditions.fr

edp sciences
www.edpsciences.org

Création graphique : Béatrice Couëdel



ISBN EDP Sciences 978-2-7598-2447-2
ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-16111-6

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.

Michel Broyer et Patrice Mélinon

Les agrégats atomiques

Thermodynamique, propriétés optiques et plasmoniques

SAVOIRS ACTUELS

EDP Sciences/CNRS Éditions

Dans la même collection

Information quantique – Théorie et expérience
Michel Le Bellac et Isabelle Zaquine

Rhéophysique – Tomes 1 et 2
Patrick Oswald

Condensats de Bose-Einstein – Tomes 1 et 2
Yvan Castin

Analyse complexe et méthodes numériques
Jean Zinn-Justin

Symétries continues – 2e édition
Franck Laloë

La diffraction des rayons X par les cristaux liquides – Tomes 1 et 2
Anne-Marie Levelut, Patrick Davidson et Alan Braslau

Les agrégats – Tome 1 : Introduction au nano-monde
Patrice Mélinon et Michel Broyer

Supraconductivité – Tomes 1 et 2
Philippe Mangin et Rémi Kahn

Mécanique quantique – Tomes I, II et III
Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu et Franck Laloë

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

Illustration de couverture : Agrégat atomique éclairé par un laser (vue d'artiste). L'agrégat peut évaporer des atomes, il peut fondre ou même se fragmenter en plusieurs morceaux. L'absorption de la lumière par l'agrégat a un comportement résonant avec la longueur d'onde. Il s'agit de la résonance géante dite « Résonance du plasmon de surface », dont l'intensité est proportionnelle au nombre d'atomes.

Imprimé en France.

© **2026, 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) : 978-2-7598-2447-2, ISBN (ebook) : 978-2-7598-4047-2

CNRS Éditions – ISBN (papier) : 978-2-271-16111-6, ISBN (ebook) : 978-2-271-16112-3

Constantes fondamentales et unités

La physique des agrégats étant multidisciplinaire, elle fait appel à des systèmes d'unités hétérogènes, notamment pour les unités d'énergie, ainsi que pour 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 $\hbar = h/2\pi$

$\hbar = 1.054571726(47) \times 10^{-34}$ J · s, $\hbar = h/2\pi$: constante de Planck réduite en joules-secondes
$h = 6.626070040(81) \times 10^{-34}$ J · s : constante de Planck en joules-secondes
$k_B = 1.38064852(79) \times 10^{-23}\mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$: constante de Boltzmann
$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m · s^{-1} : vitesse de la lumière dans le vide en mètres par seconde
$G = 6.67408(31) \times 10^{-11}\mathrm{m^3{\cdot}kg^{-1}{\cdot}s^{-2}}$: 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 : $\alpha = e^2/\hbar c = 7.2973525698(24) \times 10^{-3}$ (sans dimension)
$q_e = 1.602176565(35) \times 10^{-19}\,\mathrm{C}$ ou en ampère-seconde A·s : unité atomique de charge (charge électrique élémentaire) (C pour coulomb)
rayon de Bohr (unité atomique de longueur) : longueur caractéristique séparant l'électron du proton $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$
$a_0 = 0.529177210\,92(17) \times 10^{-10}\,\mathrm{m}$
$\epsilon_0 = 8.854187817 \times 10^{-12}\,\mathrm{F{\cdot}m^{-1}}$ ou en $\mathrm{A^2{\cdot}s^4{\cdot}kg^{-1}{\cdot}m^{-3}}$: constante diélectrique du vide (F pour faraday, A pour ampère)
$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} = 12.566\,370\,614 \times 10^{-7}\,\mathrm{kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2}{\cdot}A^{-2}}$: 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) $\mu_B = \frac{q_e\hbar}{2m_e}$
$\mu_B = 927.4009994(57) \times 10^{-26}\,\mathrm{J{\cdot}T^{-1}}$ ou $\mathrm{A{\cdot}m^2}$ (T pour tesla)
$G_0 = 7.7480917310(18) \times 10^{-5}\,\mathrm{S}$ ou en $\mathrm{m^{-2}{\cdot}kg^{-1}{\cdot}s^3{\cdot}A^2}$: quantum de conductance, S pour siemens
$N_A = 6.022140857(74) \times 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$: nombre d'Avogadro
La constante de Rydberg infinie R_∞ est un nombre d'onde. Elle 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 $Ry = hcR_\infty$ et $R_y = \frac{1}{2}\alpha^2 m_e c^2$ ou $R_\infty = \frac{m_e\alpha^2 c}{2\hbar}$.
$R_\infty = 1.0973731568508 \times 10^7\,\mathrm{m^{-1}} = 13.605693009(84)\,\mathrm{eV}$
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 $R_H = R_y \frac{1}{1+m_e/m_p}$
$R = 8.3144598(48)\mathrm{J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}}$: constante molaire des gaz parfaits
$\sigma = 5.670\,367(13) \times 10^{-8}\,\mathrm{W{\cdot}m^{-2}{\cdot}K^{-4}}$ ou en $\mathrm{kg{\cdot}s^{-3}{\cdot}K^{-4}}$: constante de Stefan–Boltzmann, W pour watt, K pour kelvin
$g_S = 2.002\,319\,304\,361\,82$: facteur de Landé pour l'électron
$q_e/m_e = 1.758\,820\,024(11) \times 10^{11}\,\mathrm{C{\cdot}kg^{-1}}$: 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 $1\,\mathrm{D} = 3.33564 \times 10^{-30}\,\mathrm{C{\cdot}m}$.

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 hertz (ou en m^{-1}, plus communément en cm^{-1} par la relation $\nu = c/\lambda$) ou en kelvins. 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 2025 [Mohr *et al.* 2025]). Les conversions en caractères gras sont les plus fréquemment utilisées.

1 uma =	1 eV =
$\mathbf{1.660539040(20) \times 10^{-27}}$ 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	$8.065544005(50) \times 10^{5}\ m^{-1} =$
	$\mathbf{8065.544005(50)}\ cm^{-1}$
$3.4231776902(16) \times 10^{7} E_h$	$\mathbf{1.6021766208(98) \times 10^{-19}}$ J
$931.4940954(57) \times 10^{6}$ eV	$1.16045221(67) \times 10^{4}$ K
$7.5130066166(34) \times 10^{14}\ m^{-1}$	$1.782661907(11) \times 10^{-36}$ kg

1 hartree =	1 herz =
$2.9212623197(13)^{-8}$ uma	$4.4398216616(20) \times 10^{-24}$ uma
27.21138602(17) eV	$4.4398216616(20) \times 10^{-24}$ uma
$6.579683920\,711(39) \times 10^{15}$ Hz	$4.135667662(25) \times 10^{-15}$ eV
$2.194746313702(13) \times 10^{7}\ m^{-1}$	$3.335640951 \times 10^{-9}\ m^{-1}$
$4.359744650(54) \times 10^{-18}$ J	$6.626070040(81) \times 10^{-34}$ J
$3.1577513(18) \times 10^{5}$ K	$4.7992447(28) \times 10^{-11}$ K
$4.850870129(60) \times 10^{-35}$ kg	$7.372497201(91) \times 10^{-51}$ kg

1 joule =	1 kelvin =
$6.700535363(82) \times 10^{9}$ uma	$9.2510842(53) \times 10^{-14}$ uma
$6.241509126(38) \times 10^{18}$ eV	$\mathbf{8.6173303(50) \times 10^{-5}}$ eV
$2.293712317(28) \times 10^{17}\, E_h$	$3.1668105(18) \times 10^{-6}\, E_h$
$1.509190205(19) \times 10^{33}$ Hz	$2.0836612(12) \times 10^{10}$ Hz
$5.034116651(62) \times 10^{24}\ m^{-1}$	$69\,503\,457(40)\ m^{-1}$

$7.2429731(42) \times 10^{22}\,\mathrm{K}$	$1.380648\,52(79) \times 10^{-23}\,\mathrm{J}$
$\mathbf{1.112650056 \times 10^{-17}}\,\mathrm{kg}$	$1.53617865(88) \times 10^{-40}\,\mathrm{kg}$

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

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 = 0.0433634 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 pour 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 :

$$\boldsymbol{\mu_{dip}} = \int_V \rho(\boldsymbol{r})\boldsymbol{r}\,\mathrm{d}^3r \tag{1}$$

$\rho(r)$ 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 soient fictives, le calcul reste correct), on peut écrire une relation analogue, sachant que le moment magnétique est une grandeur vectorielle :

$$\boldsymbol{\mu_{eff}} = \frac{1}{2c}\int_V \boldsymbol{r} \times J(\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}^3r \tag{2}$$

où J est la densité de courant.

Avant-propos

Ce volume représente le deuxième tome de l'ouvrage des mêmes auteurs, dont le premier, paru sous le titre *Les agrégats : Introduction au nanomonde*, sera souvent cité dans la suite en tant que « tome 1 ». Comme nous l'avons expliqué dans ce premier volume, les objets auxquels on s'intéresse, agrégats ou nanoparticules, ont des dimensions de l'ordre du nanomètre à quelques centaines de nanomètres. Leurs propriétés exceptionnelles, d'abord étudiées d'un point de vue fondamental, surtout à partir des années 1980, et leurs nombreuses applications ont conduit au développement spectaculaire des nanotechnologies. En réalité, les nanoparticules sont utilisées aujourd'hui de façon massive et elles ont envahi notre environnement. Du point de vue fondamental, elles restent pour les chercheurs un challenge permanent pour prévoir et observer comment évoluent les propriétés de la matière lorsque la taille des objets diminue jusqu'à celle de quelques atomes.

Dans le premier tome de cet ouvrage, nous nous sommes attachés à décrire les propriétés de base de ces agrégats dans l'état fondamental, en l'absence d'excitation, qu'elle soit thermique, photonique ou autre. La problématique essentielle de ce premier tome était de décrire et de comprendre comment la réduction de la dimension changeait les propriétés de la matière et faisait apparaître des effets nouveaux. Nous avons notamment montré comment la réorganisation de surface faisait apparaître de nouvelles structures, notamment des symétries d'ordre 5 (fullerènes, icosaèdres, etc.). Cette réorganisation de l'énergie de surface conduit aussi à une croissance en couches atomiques successives... De plus, les effets de confinement électronique modifient les structures de bande dans les métaux et des effets de couches électroniques apparaissent, l'agrégat métallique se comportant comme un atome géant. La complexité de la liaison métallique en fonction des différents éléments atomiques se révèle aussi sur les systèmes de petite taille ; en particulier, on peut observer dans les métaux divalents une transition isolant–métal en fonction de la taille, due à l'hybridation *sp*. Cette transition isolant métal se révèle particulièrement intéressante dans le cas des petits systèmes finis, puisque même un métal simple parfaitement conducteur devient isolant par confinement électronique dès qu'il contient moins de 100 atomes. Ces effets de taille finie se traduisent aussi par des propriétés particulières dans un champ électrique (polarisabilité

et dipôle électrique), dans un champ magnétique (super-paramagnétisme et ferromagnétisme) et pour la catalyse hétérogène. Tous ces phénomènes peuvent en principe être calculés et simulés de façon *ab initio* en utilisant la fonctionnelle de densité. De ce point de vue, les agrégats sont un formidable challenge pour la chimie quantique, avec d'immenses possibilités de comparaison avec les expériences, en changeant à volonté le nombre d'atomes.

Le deuxième tome, qui constitue ce livre, concerne les agrégats dans les états excités. Tout d'abord, on s'intéresse aux excitations thermiques, à l'influence de la température. Tous les phénomènes thermiques connus dans les matériaux massifs sont à revoir, que ce soient les transitions de phase, comme la fusion/cristallisation, la propagation des phonons ou le rayonnement thermique. La définition et la mesure de la température dans un si petit système sont en eux-mêmes un problème complexe. L'ensemble de ces questions est abordé dans les deux premiers chapitres. Si on augmente encore la température, l'agrégat va pouvoir évaporer des atomes et cela dépendra du nombre de ces derniers. Avec plus d'énergie, une fission pourra être observée, surtout si les agrégats sont multichargés. Tous ces phénomènes sont décrits au chapitre 3. Avec le développement des lasers accordables dans les années 1980, la première idée qui vient à l'esprit est de réaliser la spectroscopie d'absorption ou d'émission des agrégats. Ceci fonctionne assez bien pour les petits systèmes de moins de 10 atomes, ce qui a permis de décrire certaines structures ou des effets spécifiques comme l'effet Jahn–Teller. Mais, pour les gros systèmes, la densité d'états électroniques excités est telle que l'interprétation des spectres est difficile, notamment pour les semi-conducteurs. En revanche, la mesure de l'énergie d'ionisation est assez facile et donne des renseignements précieux. Dans le cas des agrégats ionisés négativement, la photo-émission permet de mesurer la structure de bandes (chapitres 4 et 5). Les chapitres suivants sont ainsi consacrés à ce qu'on peut appeler la spectroscopie des agrégats au sens large. Nous avons dit que les spectres d'absorption des agrégats sont complexes, mais, pour les métaux les plus simples, alcalins et métaux nobles, le spectre se simplifie lorsque la taille augmente, car une résonance géante apparaît, la résonance de plasmon de surface, analogue à la résonance géante dans le domaine des rayons gamma en physique nucléaire. Cette résonance, étudiée depuis le début du XX^{e} siècle par Mie sur les petites particules métalliques – et même avant par Faraday – a donné lieu dans les agrégats à l'émergence d'un nouveau domaine qu'on appelle la plasmonique. Les chapitres 6 et 7 y sont consacrés.

Le présent tome 2 du livre sur les agrégats vient donc compléter et enrichir le tome 1. La possibilité de porter les agrégats dans un état excité permet à la fois de mieux comprendre ces objets et de développer de nouvelles applications.

Liste des principaux tableaux (ou figures) de constantes physiques du livre

Chapitre 1

Tableau 1.1 Énergie de cohésion et enthalpie de vaporisation des éléments 14
Figure 1.9 Température de fusion des éléments 32

Chapitre 2

Tableau 2.1 Tension de surface pour quelques métaux à $T = 0$ K et $T = T_{\text{Fusion}}$ 64
Tableaux 2.2 et 2.3 Tension de surface théorique et expérimentale pour les métaux 65, 66
Tableau 2.4 Point triple et température de fusion pour quelques éléments 73

Chapitre 3

Tableaux 3.2, 3.3 et 3.4 Tailles critiques de stabilité des agrégats multichargés . . . . . 146, 147, ... 148
Tableau 3.6 Tailles critiques pour les agrégats de gaz rares doublement chargés 169

Chapitre 4

Tableaux 4.1 et 4.2 Travaux de sortie et énergies de Fermi pour les métaux 175, 176
Tableau 4.3 Potentiel d'ionisation des atomes du tableau périodique 189
Tableau 4.4 Travail de sortie des métaux et potentiel d'ionisation des atomes (jellium) 191

Tableau 4.5 Paramètres permettant de calculer les potentiels d'ionisation des agrégats 192
Tableau 4.6 Affinités électronique des atomes du tableau périodique 211
Tableau 4.7 Paramètres du potentiel d'ionisation et d'affinité électronique des agrégats 214
Tableau 4.8 rayon de Wigner-Seitz, énergie de Fermi, énergie de plasmon des éléments 227–231

Chapitre 5

Tableaux 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4 Propriétés des états connus de respectivement Na_3, Li_3, K_3, Rb_3 . . 262–265
Tableau 5.5 Résonances de « plasmon de surface » pour quelques agrégats de Li, Na, Cs 275

Chapitre 6

Figure 6.1 Conductivité des métaux 285
Tableau 6.2 Fréquences expérimentales des plasmons de volume et de surface de quelques métaux 307
Tableau 6.3 Masse effective et constante diélectrique interbande de quelques éléments 322

Chapitre 7

Tableau 7.1 Fréquences de plasmons (volume, surface) pour les éléments (modèle de Drude) 329
Tableau 7.2 Valeurs du spill out en fonction du rayon de Wigner-Seitz 389
Tableaux 7.3, 7.4 et 7.5 Valeurs du spill-out pour quelques éléments 390–391

Table des matières

Constantes fondamentales et unités **iii**

Avant-propos **vii**

Liste des principaux tableaux (ou figures) de constantes physiques du livre **ix**

1 Thermodynamique des petits systèmes **1**
1.1 Introduction 1
1.2 Fonctions thermodynamiques 1
1.2.1 Ensembles statistiques, fluctuations 2
1.2.2 Microcanonique 3
1.2.3 Ensemble canonique 4
1.2.4 Ensemble grand-canonique 5
1.2.5 Limite des grands nombres, fluctuations 5
1.2.6 Température des agrégats 5
1.2.7 La température : laquelle ? 6
1.2.8 Énergie de liaison : un paramètre difficile à mesurer dans le solide 7
1.3 Cas des petits systèmes 13
1.3.1 Énergie de liaison : approche macroscopique 13
1.3.2 Énergie de liaison : approche microscopique 15
1.3.3 Modèle de Weisskopf dans l'approximation de Debye . . 20
1.3.4 Chaleur spécifique : positive versus négative 22
1.3.5 Fluctuations des grandeurs thermodynamiques 28
1.3.6 La fusion 31
1.3.7 La fusion : critère de Lindemann pour le solide 31
1.3.8 Chaleur latente de fusion 36
1.3.9 Critère de Löwen 36
1.3.10 Surfusion 37
1.4 La température : un paramètre difficile à mesurer 38
1.4.1 Agrégats supportés 38
1.4.2 Agrégats libres 43

1.5 Conclusion 56

2 Thermodynamique des agrégats : fusion et diagramme de phase 57
2.1 Introduction 57
2.2 La température de fusion dans les gros agrégats 58
2.2.1 Des faits expérimentaux 59
2.2.2 Mesure de la tension de surface 60
2.2.3 Chaleur latente de fusion 68
2.3 Température de fusion dans les agrégats : modèles dérivés de la thermodynamique classique 70
2.3.1 Préambule 70
2.3.2 Modèles de fusion homogène (type 1) 71
2.3.3 Type 2 : modèle de préfusion de surface (*Liquid skin model*) 77
2.3.4 Type 3 : modèle dynamique (*diffusion and growth*) . . . 79
2.3.5 Comparaison des trois modèles 81
2.4 Température de fusion dans les agrègats : autres approches . . 84
2.4.1 Approche empirique 84
2.4.2 Modèle à deux niveaux : approximation d'Einstein . . . 86
2.5 Hystérèse due au processus de nucléation 89
2.6 Température de fusion dans les agrégats de tailles intermédiaires (0.5–2 nm) 90
2.6.1 Invalidité du modèle thermodynamique 90
2.6.2 Modèle pour les très petites tailles 92
2.6.3 Hystérèse de fluctuation de phase 92
2.7 La température de fusion dans les très petits agrégats 96
2.7.1 Généralités 96
2.7.2 Capacité calorifique négative 99
2.7.3 Influence de la charge 100
2.7.4 Cas particuliers 102
2.8 Effet de la pression 103
2.9 Phonons 107
2.9.1 Libre parcours moyen 107
2.9.2 Phonons optiques 107
2.9.3 Phonons acoustiques 110
2.10 Rayonnement du corps noir 113
2.10.1 Loi de Stefan–Boltzmann dans le solide 113
2.10.2 Rayonnement du corps noir par un agrégat de rayon $R << \lambda$ 115
2.11 Conclusion 116
2.12 Annexe : modèles de fusion de type 1 118
2.12.1 Modèle capillaire 118

2.12.2 Transition de phase : approche phénoménologique à la « Landau » 120

3 Fragmentation, évaporation, fission **123**
3.1 Introduction 123
3.2 Quelques définitions 124
3.3 Fragmentation 126
3.3.1 Approche topologique 126
3.3.2 Approche macroscopique : instabilité de Rayleigh–Plateau 126
3.4 Fragmentation des agrégats neutres une fois ionisés 131
3.4.1 Dispositif expérimental 131
3.4.2 Méthodologie 133
3.4.3 La température 137
3.5 Fission 138
3.5.1 Préambule 138
3.5.2 Taille d'apparition dans les spectres de masse expérimentaux 139
3.6 Fission symétrique 140
3.6.1 Modèle de la goutte liquide chargée 141
3.6.2 Critère de Rayleigh 144
3.6.3 Barrière de fission 145
3.6.4 Taille d'apparition pour les agrégats chauds : compétition évaporation/fission 153
3.6.5 Résultats expérimentaux 155
3.6.6 Résumé 155
3.7 Fission asymétrique $\chi << 0.5$ 156
3.7.1 Introduction 156
3.7.2 Modèle des sphères au contact 157
3.7.3 Corrections 163
3.7.4 Correction classique 164
3.7.5 Correction quantique 164
3.8 Fission dans les agrégats isolants : cas des gaz rares 166
3.9 Conclusion 168

4 Spectroscopie et ionisation des agrégats **171**
4.1 Introduction 171
4.2 Ionisation dans le solide : cas des métaux 172
4.2.1 Approches semi-empiriques 172
4.2.2 Approche quantique [Lang et Kohn 1971] 177
4.3 Ionisation des agrégats 182
4.3.1 Ionisation par impact électronique 182
4.3.2 Ionisation par photons 182
4.3.3 Ionisation par effet de champ 184
4.3.4 Émission thermoionique : loi de Richardson–Dushman 184

4.4 Potentiel d'ionisation . . . 185
4.4.1 Généralités . . . 185
4.4.2 Théorème de Koopmans . . . 185
4.4.3 Potentiel adiabatique, potentiel vertical, influence de la température . . . 186
4.4.4 Facteur de Franck–Condon . . . 187
4.4.5 Potentiel d'ionisation/affinité électronique dans l'approche de Koopmans . . . 189
4.5 Dépendance de l'énergie d'ionisation avec la taille . . . 190
4.5.1 Approche phénoménologique . . . 190
4.5.2 Généralités et exemple générique . . . 191
4.5.3 Modèle classique de la sphère métallique pour l'évolution du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique . . . 193
4.5.4 Modèle quantique dans l'approche du jellium . . . 195
4.5.5 Correction du modèle du jellium . . . 198
4.5.6 Autres modèles . . . 198
4.5.7 Conclusion . . . 199
4.6 Résultats expérimentaux pour le potentiel d'ionisation des agrégats . . . 201
4.6.1 Cas des métaux alcalins et trivalents . . . 201
4.6.2 Agrégats de métaux divalents . . . 202
4.6.3 Agrégats de métaux de transition . . . 204
4.6.4 Autres métaux complexes . . . 207
4.6.5 Effet de la géométrie et la corrélation . . . 208
4.7 Affinité électronique . . . 210
4.7.1 Affinité électronique de l'atome . . . 210
4.7.2 Modèle classique de la sphère métallique pour l'affinité électronique . . . 210
4.7.3 Cas général . . . 212
4.8 Spectroscopie des photoélectrons, photoémission . . . 214
4.9 Mesure du travail de sortie . . . 216
4.9.1 Préambule . . . 216
4.9.2 Sonde de Kelvin . . . 218
4.9.3 Équation de Fowler–Nordheim généralisée . . . 220
4.10 Conclusion . . . 220
4.11 Annexe 1 : interaction entre un électron et une sphère . . . 221
4.11.1 Calcul de l'énergie d'interaction entre un électron et une surface infinie . . . 221
4.11.2 Calcul de l'énergie d'interaction entre un électron et une sphère électriquement neutre . . . 222
4.11.3 Modèle classique de la force image . . . 224
4.11.4 Modèle classique diélectrique . . . 225
4.11.5 Rayon de Wigner–Seitz . . . 226

4.11.6 Annexe : énergie d'échange-corrélation 232
4.11.7 Équation de Fowler–Nordheim généralisée 234

5 Spectroscopie des petits agrégats : des états excités moléculaires aux excitations collectives 239
5.1 Introduction 239
5.2 Méthodes expérimentales 240
5.2.1 Spectroscopie d'ionisation à deux photons dans les agrégats libres 240
5.2.2 Spectroscopie de déplétion dans les agrégats libres . . . 241
5.2.3 Études de spectroscopie dans les agrégats ionisés 243
5.2.4 Cas des agrégats avec ligands en solution 244
5.2.5 Luminescence des agrégats 244
5.2.6 Spectroscopie vibrationnelle 245
5.3 Résultats obtenus à partir des études vibrationnelles 247
5.3.1 Approche atome par atome. Structure géométrique des petits agrégats 247
5.3.2 Approche macroscopique : le modèle de Lamb 249
5.3.3 Le paradigme : de l'atome au solide ou du solide à l'atome ? 250
5.4 Luminescence des agrégats 250
5.4.1 Luminescence dans les agrégats de petite taille 250
5.4.2 Luminescence dans la phase solide 251
5.4.3 Luminescence dans les gros agrégats 251
5.4.4 Clignotement 254
5.4.5 Exciton dans les clusters de gaz rares 254
5.5 Spectroscopie des petits agrégats, effet Jahn–Teller 255
5.5.1 Distorsion Jahn–Teller 256
5.5.2 Effet Jahn–Teller dans les agrégats 258
5.5.3 L'exemple du trimère Li_3 262
5.5.4 K_3 et Rb_3 264
5.5.5 Conclusion sur les trimères d'alcalins 266
5.5.6 Effet Jahn–Teller dans les molécules plus complexes . . 266
5.6 Des transitions moléculaires aux excitations collectives 267
5.6.1 Évolution des transitions en fonction du nombre d'atomes 267
5.6.2 Les excitations collectives dans les très petits agrégats 272
5.7 Conclusion 277

6 Propriétés optiques : résonance de plasmon de volume et de surface 279
6.1 Introduction 279
6.2 Plasmon dans les solides 279
6.2.1 Généralités 279
6.2.2 Modèle de Drude–Lorentz–Sommerfeld 282

6.2.3 Conductivité électrique de Drude . . . 282
6.2.4 Plasmon de volume dans le solide . . . 286
6.2.5 Fonction diélectrique dans le modèle de Drude . . . 288
6.2.6 Relation entre la fonction diélectrique et le plasmon de Drude . . . 293
6.2.7 Fonction diélectrique dans le modèle de Lorentz . . . 293
6.2.8 Plasmon de volume avec transition interbande . . . 297
6.2.9 Comparaison entre l'excitation du solide par des photons et des électrons . . . 298
6.2.10 Modèle quantique de Lindhart . . . 300
6.2.11 Rôle de la surface . . . 303
6.2.12 Plasmon de surface dans le solide . . . 303
6.2.13 Dispersion du plasmon de surface . . . 308
6.2.14 Conclusion . . . 310
6.3 Annexe . . . 311
6.3.1 Équation de propagation . . . 311
6.3.2 Nature d'un plasmon de volume . . . 312
6.3.3 Dispersion d'un plasmon de volume . . . 312
6.4 La fonction de perte d'énergie $\Im[\frac{-1}{\epsilon(0,\omega)}]$ . . . 312
6.4.1 Fonction de Lindhart . . . 317

7 Propriétés optiques des agrégats et des nanoparticules métalliques 325
7.1 Introduction . . . 325
7.2 Résonance de plasmon de surface dans les agrégats et les nanoparticules . . . 327
7.2.1 Plasmons : données expérimentales . . . 328
7.2.2 Approximation dipolaire. Résonance du plasmon de surface pour une sphère . . . 328
7.2.3 Application aux agrégats d'alcalins . . . 336
7.2.4 Application aux métaux nobles . . . 344
7.2.5 Application au mercure . . . 354
7.2.6 Application aux autres métaux de transition . . . 356
7.2.7 Relation entre plasmon de Mie et la relation de dispersion du plasmon de volume . . . 357
7.2.8 Application au carbone, aux fullerènes, au silicium . . . 358
7.2.9 Lois de la diffusion . . . 360
7.2.10 Modèle de Mie généralisé . . . 361
7.2.11 Correction du milieu effectif . . . 367
7.3 Effets de taille $R < 20$ nm . . . 368
7.4 Approche quantique Thomas–Fermi et *TDLDA* . . . 368
7.4.1 Généralités . . . 368
7.4.2 Théorie semi-quantique pour les métaux nobles . . . 369

7.4.3 Largeur des raies de résonance. *Landau Damping.* L'exemple des agrégats d'argent 371
7.4.4 Origine du spill-out 378
7.4.5 Tailles intermédiaires 379
7.4.6 Comparaison des modèles 385
7.5 Conclusion 385
7.6 Annexe 387
7.6.1 Annexe : dipôle 387
7.6.2 Spill-out 389
7.6.3 Plasmons 391
7.6.4 Modèle hydrodynamique 393
7.6.5 Fonctions de Ricatti–Bessel 395
7.6.6 Calcul des termes correctifs sur la fréquence de Fröhlich 396

Conclusion générale des deux tomes **399**

Références **403**

Chapitre 1

Thermodynamique des petits systèmes

1.1 Introduction

Un agrégat possède un nombre limité d'atomes, typiquement quelques dizaines à quelques milliers. Or, on sait que les lois de la thermodynamique et de la physique statistique sont valables dans la limite des grands nombres, c'est-à-dire lorsque l'on peut négliger les fluctuations. Dans un système à petit nombre d'atomes, les fluctuations pourront être importantes et non négligeables. Ce sera particulièrement vrai pour la fusion, par exemple. Le but de ce chapitre est de présenter des notions générales de physique statistique et de thermodynamique indispensables pour la suite, notamment pour l'étude de la fusion et du diagramme de phase et également pour les phénomènes de fragmentation, notamment l'évaporation dans les agrégats. Enfin, la définition et la mesure de la température sont au cœur de ces études, car pour un système très petit comme un agrégat d'atomes, la température n'est pas facile à mesurer. En effet, habituellement, le thermomètre utilisé pour mesurer la température est petit devant le système à mesurer ; ce n'est pas le cas ici...

1.2 Fonctions thermodynamiques

En thermodynamique, et à température non nulle, on introduit habituellement les fonctions thermodynamiques U (ou E) l'énergie interne, H l'enthalpie, S l'entropie, F l'énergie libre et G l'enthalpie libre. Elles sont reliées

par les relations suivantes :

$$G = H - TS \tag{1.1}$$
$$H = U + PV \tag{1.2}$$
$$F = U - TS \tag{1.3}$$

où P est la pression et V le volume.

Dans le tome 1 de notre ouvrage, lorsqu'on s'est intéressé aux formes d'équilibre stables des agrégats, à leurs énergies de liaison dans l'état fondamental, on a minimisé l'énergie. Ceci revient à supposer la température nulle, ce qui est logique, car on s'intéresse à l'état fondamental.

Mais, dès qu'on est à température non nulle, il faut minimiser l'énergie libre ou l'enthalpie libre, qui assez souvent se confondent, car pour un agrégat isolé dans le vide, la pression est nulle. Il y a quand même beaucoup de cas où l'entropie ne joue pas un grand rôle et assez souvent, à faible température, on peut se contenter de minimiser l'énergie totale. Cependant, si on veut étudier les effets thermiques, les transitions de phase et notamment la fusion–solidification, il faut prendre en compte les effets entropiques.

La forme d'équilibre de la particule n'est plus a priori celle prédite par un calcul de l'état fondamental. La détermination de cette forme d'équilibre et de l'énergie de cohésion devient un problème compliqué, nécessitant des formalismes lourds (Monte Carlo Metropolis, dynamique moléculaire...). On comprend bien intuitivement que le changement de structure pourra intervenir au fur et à mesure que T augmente ou diminue. Cependant, la forme d'équilibre de la particule ne sera peut être pas atteinte, car le mode de production de celle-ci joue un rôle fondamental. C'est ce que l'on appelle le terme cinétique. Il est possible, en fonction du type de production (nucléation à l'équilibre ou hors équilibre thermodynamique), de stabiliser des structures dites métastables. Dans les conditions normales d'observation (température ambiante $k_BT = 0.026$ eV) la barrière qui sépare un puits local de (méta)stabilité du puits « fondamental », c'est-à-dire le véritable équilibre thermodynamique, peut être suffisamment importante pour qu'on n'observe jamais la particule à l'équilibre. Dans ce chapitre, nous ferons l'hypothèse que la température et son énergie associée $3Nk_BT$ restent suffisamment faibles devant l'énergie de liaison des atomes dans l'agrégat pour traiter l'énergie thermique comme une perturbation.

1.2.1 Ensembles statistiques, fluctuations

Dans les agrégats, comme nous l'avons dit, le nombre d'atomes est relativement faible, au plus quelques dizaines de milliers. L'approche de type physique statistique et dynamique moléculaire est à privilégier. Nous ne nous interdirons pas d'utiliser la thermodynamique classique et ses relations entre fonctions thermodynamiques. En effet, on sait que, si on s'intéresse aux valeurs

moyennes et si on néglige les fluctuations, la physique statistique permet de valider les relations thermodynamiques.

Donnons quelques notions sur les ensembles statistiques qui sont définis à partir des lois de conservation.

1.2.2 Microcanonique

Le postulat fondamental de la physique statistique s'énonce facilement pour un système isolé à l'équilibre et il conduit à ce qu'on appelle « la distribution microcanonique ». On parlera d'ensemble microcanonique.

On considère un système isolé à l'équilibre thermique. Son énergie est donc donnée et ne varie pas, c'est une constante (le système est donc isolé et n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur) ; de même, le nombre N d'éléments (atomes, molécules...) reste constant dans le système. Pour un agrégat, ce sera le nombre N d'atomes dans l'agrégat.

On définit alors les états quantiques du système compatibles avec les grandeurs conservées (énergie E, N...) et avec les grandeurs extérieures (le volume, par exemple). On appelle parfois ces états « états microscopiques accessibles ». On peut alors énoncer le postulat fondamental de la physique statistique :

« *Pour un système isolé à l'équilibre, tous les états microscopiques accessibles sont également probables.* »

Si on appelle $\Omega(E, N)$ le nombre d'états microscopiques accessibles, la probabilité P_l de chaque état est donc :

$$P_l = 1/\Omega(E, N) \tag{1.4}$$

L'entropie est

$$S(E, N) = -k_B \sum_l P_l \log P_l = k_B \log \Omega \tag{1.5}$$

et la température est donnée par la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{\delta S}{\delta E}_{V,N} \tag{1.6}$$

Les fluctuations concernent les grandeurs internes du système, par exemple pour un gaz de Natomes dans un volume V, le nombre d'atomes dans un sous volume v va fluctuer.

L'ensemble microcanonique correspond typiquement aux agrégats, c'est-à-dire aux agrégats isolés dans le vide dans un jet moléculaire, par exemple si on néglige les échanges par rayonnement avec les parois de la cavité (voir figure 1.1).

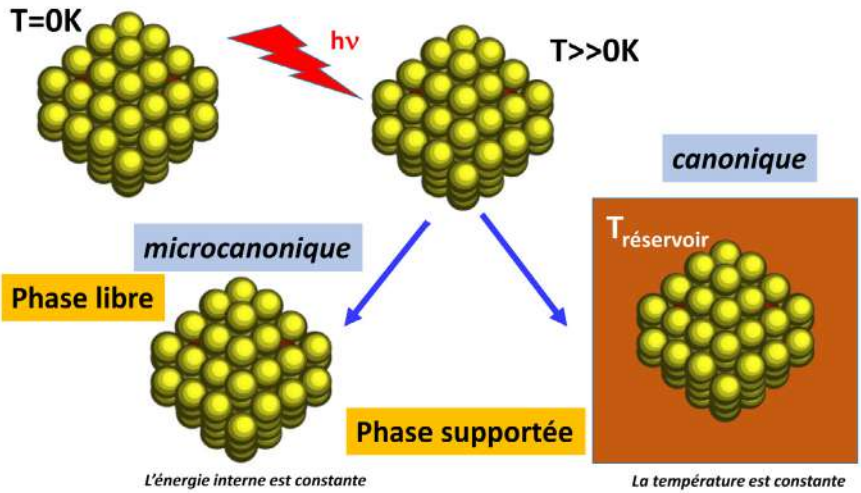


FIG. 1.1 – Deux exemples d'agrégats en interaction avec l'environnement : (à gauche) agrégat libre comme ensemble microcanonique d'atomes, (à droite) agrégat supporté comme ensemble canonique d'atomes. Dans ce dernier cas, la température de l'agrégat est fixée par le thermostat.

1.2.3 Ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique, le système S considéré est en équilibre thermique avec un grand réservoir de température définie T. Le réservoir est suffisamment grand pour que les échanges thermiques avec le système ne changent pas la température du réservoir.

Le nombre N d'éléments (atomes, molécules...) est défini, la température du système T est imposée par le réservoir. L'énergie E du système fluctue autour d'une valeur moyenne qu'on pourra calculer. En considérant l'ensemble (système S + réservoir) comme un ensemble microcanonique (isolé), on en déduit les propriétés du système S.

La probabilité P_l d'un état d'énergie E_l est (loi de Boltzmann) :

$$P_l = \frac{\exp(-\beta E_l)}{Z(N,T)} \tag{1.7}$$

$Z(N,T)$ est la fonction de partition, et $\beta = 1/k_B T$

$$Z(N,T) = \sum_l \exp(-\beta E_l) \tag{1.8}$$

On en déduit ensuite les fonctions thermodynamiques à partir de l'énergie libre $F = -k_B T \log Z$. L'énergie n'est plus une constante, elle fluctue et on peut calculer sa valeur moyenne et l'écart quadratique moyen. L'ensemble

canonique correspond typiquement aux agrégats déposés sur une surface ou en matrice, ladite surface ou la matrice jouant le rôle du thermostat.

1.2.4 Ensemble grand-canonique

Dans l'ensemble grand-canonique, la température et le potentiel chimique μ sont fixés par un grand réservoir avec lequel le système échange des éléments (atomes, molécules...) et de l'énergie. On introduit une grande fonction de partition $\Xi(\mu, T)$ et un grand potentiel $J(\mu, T)$ à partir desquelles on peut calculer les fonctions thermodynamiques. L'énergie E et le nombre d'éléments N fluctuent autour d'une valeur moyenne qu'on peut calculer. L'ensemble grand canonique permet de tenir compte plus facilement de l'indiscernabilité des particules et d'en déduire les statistiques quantiques, Böse–Einstein et Fermi–Dirac.

1.2.5 Limite des grands nombres, fluctuations

Dans la limite macroscopique, N devient très grand, proche du nombre d'Avogadro, et on montre qu'alors les fluctuations deviennent négligeables et les trois ensembles statistiques donnent des résultats équivalents. On peut utiliser les relations habituelles entre les fonctions thermodynamiques E (ou U), H, S, F et G. Cependant, les fluctuations, même négligeables, n'ont pas disparu. On montre qu'elles varient en $\sqrt{N}$, donc les fluctuations relatives d'une grandeur donnée varient en $1/\sqrt{N}$. Elles jouent un rôle non négligeable, même pour un système macroscopique, notamment lors de l'évolution d'un tel système ; elles permettent de franchir des barrières de potentiel pas trop élevées, par exemple lors de la solidification. Dans les agrégats , le nombre d'atomes variant d'une dizaine d'atomes à quelques dizaines de milliers, les fluctuations relatives peuvent devenir assez importantes, typiquement de plus de 1 à 10 %. Ceci jouera un rôle significatif lors de la fusion–solidification.

1.2.6 Température des agrégats

En général, pour mesurer la température dans un système quelconque, on utilise un « thermomètre » (qui est un capteur), qui se met en équilibre thermique avec le système à étudier. Pour cela, le « thermomètre » doit être petit devant le système à étudier afin de ne pas perturber son équilibre. Avec un agrégat isolé de quelques atomes, c'est mission impossible. On représente parfois cela par la perplexité du *Penseur* de Rodin (figure 1.2). En revanche, comme on l'a déjà dit pour un agrégat déposé sur une surface ou en matrice, la mesure de la température du support ou de la matrice ne pose pas de difficultés. Il reste qu'alors le support ou la matrice peuvent influencer les propriétés intrinsèques de l'agrégat, mais c'est un autre problème. Pour un agrégat isolé, il faudra trouver des propriétés spécifiques ; par exemple, un agrégat isolé suffisamment chaud va évaporer des atomes. Ce phénomène

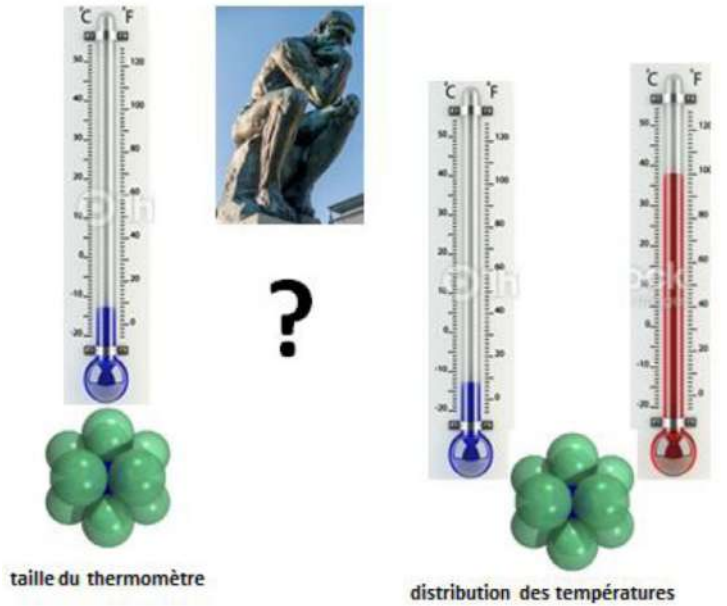


FIG. 1.2 – Illustration du dilemme du physicien : taille du thermomètre et distribution de température hors équilibre ou en présence de fortes fluctuations.

d'évaporation est relié à la température. En évaporant un atome, l'agrégat va se refroidir. En observant des séquences d'évaporation d'un agrégat, on peut en déduire les températures initiales et finales de l'agrégat.

1.2.7 La température : laquelle ?

Les « températures » utilisées dans le langage courant sont définies par rapport à une loi thermodynamique ou statistique. Il y a trois façons de définir une température : canonique, microcanonique et cinétique (celle-ci n'a pas de rapport avec la thermodynamique qui, quant à elle, est... statique !). La température canonique est la plus simple à définir. Lorsque deux systèmes sont en contact (l'un à une température connue, l'autre à une température inconnue), à l'équilibre, au bout d'un temps « grand », la température est $T = T_{eq}$. La température microcanonique est définie à partir de l'entropie S à partir de l'équation

$$S = k \log \Omega(E) \tag{1.9}$$

Sachant que

$$\frac{1}{T} = \frac{\delta S}{\delta E} \tag{1.10}$$

on a

$$T = \frac{1}{k_B}\left(\frac{\delta \log(\Omega(E))}{\delta E}\right)^{-1} \tag{1.11}$$

où $\Omega(E)$ est le nombre d'états accessibles.

La température est définie par l'énergie thermique stockée par degré de liberté. Si l'on néglige les degrés de rotation (ce qui sera toujours le cas), la température est donnée par le théorème dit d'équipartition de l'énergie. Ce théorème, valable sous certaines conditions, dit que l'énergie totale d'un système à l'équilibre thermodynamique est répartie en parts égales en moyenne entre ses différentes composantes. Dans le cas général, une molécule non linéaire de N atomes aura dans l'espace à trois dimensions $3N$ degrés de liberté, qui se décomposent en trois degrés de liberté de translation (ce qui définit la température cinétique au sens de la théorie cinétique des gaz), trois degrés de rotation et $3N - 6$ degrés de vibration. Lorsque N est grand, l'énergie est principalement stockée sous forme vibrationnelle.

$$T_{vib} = \frac{E}{(3N-6)k_B} \simeq T \tag{1.12}$$

C'est la température qui est utilisée dans la loi d'Arrhenius.

Dans les systèmes simples où N est grand, on peut supposer que toutes ces températures sont identiques. On retrouve alors la loi standard pour un solide massif :

$$E = 3Nk_BT = 3RT \tag{1.13}$$

$R = \mathfrak{N}k_B$ est la constante des gaz parfaits ($8,314\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$; $\mathfrak{N}$ est le nombre d'Avogadro.

1.2.8 Énergie de liaison : un paramètre difficile à mesurer dans le solide

Contrairement à ce que l'on peut imaginer, mesurer une énergie de liaison est difficile. On supposera que l'on est dans le cas le plus simple, celui d'un élément qui, sous l'effet de la température, évapore des atomes à partir de la surface sans corps étranger extérieur (un catalyseur, par exemple). L'énergie de liaison ΔH_{vap} est définie comme l'énergie libérée lors de la formation de la liaison chimique. Dans un solide, N tend vers l'infini. On peut aussi évaporer un groupe d'atomes M_N. On appelle ΔH_{vap} la chaleur latente de vaporisation par atome.

1.2.8.1 Mesure de l'enthalpie de vaporisation

Il existe différentes méthodes pour mesurer l'enthalpie de vaporisation. Nous nous limiterons à quatre d'entre elles ; seules les deux dernières sont utilisées dans le cas des agrégats :

i) Équation de Clausius–Clapeyron

On peut déduire l'enthalpie de vaporisation à partir de la relation de Clausius–Clapeyron, qui s'écrit

$$\frac{\mathrm{d}\log(P_{sat})}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \tag{1.14}$$

C'est la méthode la plus directe, mais elle nécessite de travailler à la pression de vapeur saturante, donc à l'équilibre thermodynamique, ce qui est impossible pour les agrégats sachant qu'il n'est pas possible de préparer des agrégats de tailles monodisperses en équilibre avec leur vapeur saturante.

ii) Modèles empiriques basés sur la température critique

Un certain nombre d'auteurs [Carruth et Kobayashi 1972; Sivaraman *et al.* 1984; Morgan 2007; Alibakhshi 2017] ont établi des modèles empiriques basés sur la température critique (température maximale en phase liquide, quelle que soit la pression au point critique). De façon phénoménologique, l'enthalpie de vaporisation s'écrit :

$$\frac{\Delta H_{vap}}{RT_c} = f(T, T_c, \omega) \tag{1.15}$$

T_c est la température critique, ω le facteur d'excentricité (écart de la géométrie de l'agrégat par rapport à une sphère parfaite) « f » une fonction. Différentes fonctions sont tabulées dans la littérature [Carruth et Kobayashi 1972; Sivaraman *et al.* 1984; Morgan 2007; Alibakhshi 2017]. Cette méthode est inadaptée également aux cas des agrégats, sachant que l'on ne connaît pas la température critique pour un agrégat.

iii) Méthodes basées sur la loi d'Arrhenius

Avant d'aborder la mesure de ΔH_{vap} à partir de l'équation d'Arrhenius, la seule méthode bien adaptée au cas des agrégats libres, il est utile d'introduire la notion d'état transitoire dans une réaction développée par Eyring [Eyring 1935]. Le mécanisme consiste à mesurer l'énergie nécessaire pour condenser un atome sur la surface (solide infini ou agrégat) à partir de la phase vapeur et de façon réversible, ainsi qu'à mesurer l'énergie qu'il faut pour évaporer un atome de la surface et le faire passer dans la phase vapeur. Une réaction fait apparaître formellement une énergie d'activation qui représente l'énergie qu'un système doit franchir pour passer d'un état initial à un état final. Il peut y avoir une barrière entre l'état initial et l'état final (voir la figure 1.3). Cette barrière est incluse dans l'énergie d'activation. Sachant que la dissociation

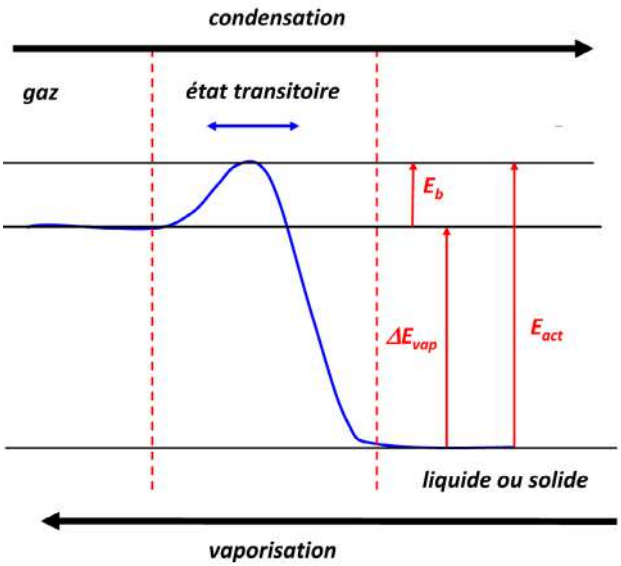


FIG. 1.3 – Illustration de l'état transitoire dans une réaction chimique où l'on observe l'évaporation d'un atome ou la condensation de celui-ci. D'après la loi d'Arrhenius, la grandeur expérimentale accessible est l'énergie d'activation E_{act}. Il faut donc tenir compte de la barrière E_b, qui dépend essentiellement de l'entropie (voir texte). Cela permet d'accéder à la grandeur ΔE_{vap}. Pour connaître l'enthalpie de vaporisation, il faut tenir compte du fait que, dans une réaction chimique, l'atome est éjecté de la surface avec une certaine énergie cinétique $k_B T$ dans le modèle du gaz parfait (voir texte).

correspond à la rupture de la liaison chimique entre un atome et le solide, il faut fournir de l'énergie au système pour effectuer cette dissociation. Pour l'évaporation d'un atome, la réaction s'écrit :

$$M_N + \Delta H_{vap} \rightarrow M_{N-1} + M \tag{1.16}$$

Sur la figure 1.3, on voit que les grandeurs physiques sont l'énergie d'activation E_{act}, l'énergie de la barrière E_b et l'énergie interne de vaporisation ΔE_{vap}. La relation entre cette énergie (interne) de vaporisation et l'enthalpie est dérivée des relations de la thermodynamique. On obtient pour une mole

$$\Delta H_{vap} = \Delta E_{vap} + P(V_G - V_{L,S}) \tag{1.17}$$

où $V_{L,S}$ et V_G sont les volumes molaires dans la phase liquide (solide) et vapeur, respectivement. En négligeant $V_{L,S}$ devant V_G et en appliquant la relation des gaz parfaits, on obtient la relation pour un atome

$$\Delta H_{vap,at} = \Delta E_{vap,at} + k_B T \tag{1.18}$$

Cette équation traduit simplement le fait que l'on doit tenir compte de l'énergie cinétique des atomes éjectés de la surface du liquide (solide). La plupart du temps, pour les systèmes covalents et métalliques, cette énergie cinétique est négligeable devant ΔH_{vap}. On voit que l'énergie d'activation est la seule énergie qui est accessible à la mesure sachant que la barrière est elle-même difficile à estimer. Dans une expérience ou l'on apporte une énergie grâce à un laser, par exemple, cette énergie doit être supérieure au seuil E_{act} pour observer l'évaporation (ou la fragmentation). Le schéma réactionnel de la figure 1.3 est valable pour la phase massive. Dans le cas d'un agrégat, le système n'est pas strictement réversible, sachant que la géométrie et l'énergie de cohésion dépendent de la taille. On n'aura donc pas une énergie d'activation identique suivant que l'on condense un atome sur un agrégat X_{N-1} ($X_{N-1} + X = X_N$) ou que l'on évapore un atome d'un agrégat X_{N+1} ($X_{N+1} = X + X_N$), bien que l'agrégat final ait la même taille X_N. La figure 1.4 donne le schéma de la réaction avec un état transitoire pour le cas d'un agrégat qui se forme (avec une probabilité de formation), puis se fragmente (avec une probabilité de fragmentation ou d'évaporation). C'est ce schéma qui sera utilisé par la suite pour étudier la fragmentation et établir le modèle *RRK*.

Si T est la température, le taux d'évaporation par seconde k_E d'un atome à partir d'un solide est donné par la loi d'Arrhenius :

$$k_E \propto \nu_{E,D} \exp(\frac{-E_{act}}{k_B T}) \tag{1.19}$$

$\nu_{E,D}$ est une fréquence (Einstein ou Debye). L'énergie d'activation est la grandeur mesurable dans une réaction chimique d'où cette formulation traditionnelle.

Si l'on considère la figure 1.3, on peut calculer de façon plus explicite le taux d'évaporation (dans l'approximation de l'oscillateur harmonique) $k^{évaporation}$ [Cappa *et al.* 2007] et de condensation $k^{condensation}$ [Nagayama et Tsuruta 2003] (pour les démonstrations voir les deux références citées). Celles-ci sont donnés par les équations

$$k^{évaporation} = N_s \frac{k_B T}{h} \frac{Z(N,T)^*}{Z(N,T_{gaz})} \exp(\frac{-E_{act}}{k_B T}) \tag{1.20}$$

$$k^{condensation} = N_g (\frac{k_B T}{2\pi m})^{1/2} \frac{1}{\delta} \frac{Z(N,T)^*}{Z(N,T_{surf})} \exp(\frac{-E_b}{k_B T}) \tag{1.21}$$

N_s et N_g sont respectivement la densité de la surface et du gaz, $Z(N,T)^*$, $Z(N,T)_{surf}$ et $Z(N,T)_{gaz}$ les fonctions de partition du quasi-complexe, du gaz et de la surface du liquide (solide), δ est l'épaisseur de la barrière. Lors de la formation d'un agrégat, le taux de nucléation dépend de la compétition entre ces deux taux.

On peut mettre l'équation 1.19 (ou bien l'équation 1.20) sous la forme

$$k_E = A \exp(-\Delta H_{vap}/k_B T) = A \exp(-E_d/k_B T) \tag{1.22}$$

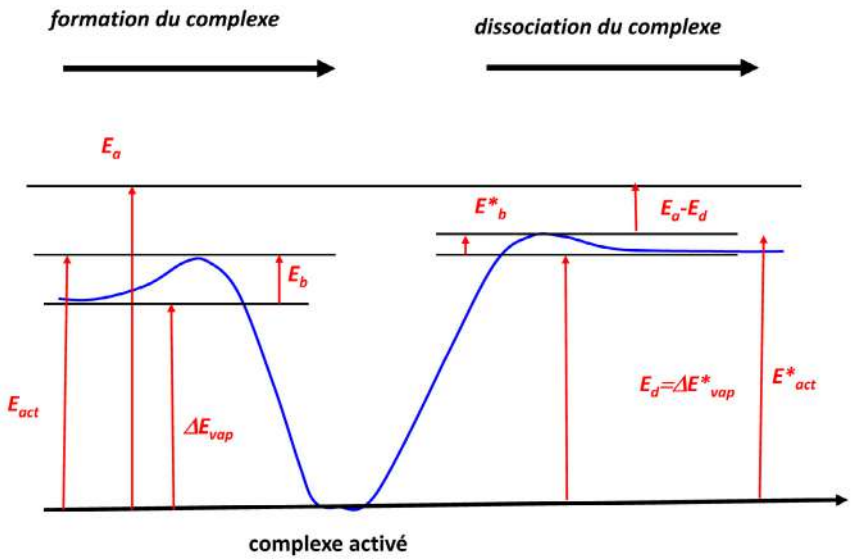


FIG. 1.4 – Illustration de l'état transitoire dans une réaction chimique de formation/fragmentation d'un agrégat. L'énergie totale de l'agrégat par rapport à l'état fondamental est E_a. Dans la plupart des expériences, cette énergie est fournie par un laser. Le processus d'accrétion nécessite de franchir la barrière E_b ; on a alors un quasi-complexe avec une énergie de liaison (en fait une énergie de vaporisation) de ΔE_{coh}. Après un temps égal à la durée de vie du quasi-complexe, on a une certaine probabilité de fragmentation décrite sur la droite de la figure (en fait, on considère un canal de dissociation particulier). Le quasi-complexe a une barrière E_b^* différente de E_b. De même, l'énergie de liaison est différente. La différence de barrière liée au terme d'entropie est facile à comprendre dans le cas d'un agrégat ayant un nombre d'atomes égal à un nombre magique (voir tome 1). Supposons que l'on forme un agrégat de 13 atomes X_{13} par accrétion d'un atome sur X_{12}. Dans ce cas-là, on considère l'entropie de configuration de X_{12} qui, a priori, peut avoir un grand nombre d'isomères. Le quasi-complexe est X_{13} qui, quant à lui, a une structure particulièrement stable (icosaèdre), donc un petit nombre d'isomères. La barrière correspondant à l'évaporation se fera sur la configuration de X_{13}, le terme entropique étant très différent entre X_{12} et X_{13}. Naturellement, ce cas de figure n'existe pas pour le solide massif, où le système est réversible (voir figure 1.3). Le terme $E_a - E_d$ est le paramètre-clé qui intervient dans le modèle RRK (voir équation 1.33). De plus, le terme E_d dépend de la taille et devrait être noté $E_d(N)$.

Le facteur A est le produit de deux termes et peut s'écrire :

$$A = B\Omega_{diss} \tag{1.23}$$

– Le premier terme B est d'ordre statistique et correspond à la probabilité de rupture de la liaison, sous l'effet de l'énergie de vibration dans le solide. En fait, pour que l'évaporation d'un atome se produise, il faut localiser l'énergie sur une liaison d'un atome de la surface. Ceci est permis par les fluctuations qui se produisent à une fréquence de l'ordre des fréquences de vibration. On utilise souvent la fréquence de Debye ν_D ou de la fréquence d'Einstein ν_E (modèle d'Einstein d'un solide ou d'un agrégat, voir paragraphes suivants). B est très souvent mal connu.

– Le second terme représente le nombre d'états accessibles Ω_{diss} permettant la dissociation, par exemple le nombre d'atomes à la surface (on parle parfois de facteur de dégénérescence). Ce terme est relié à l'entropie par la relation ($S = k_B \log(\Omega_{diss})$). Donc

$$A = B\Omega_{diss} = B\exp(S/k_B) \tag{1.24}$$

La loi d'Arrhenius devient :

$$k_E = B\exp(-(\Delta H_{vap} - TS)/k_BT) = B\exp(-\Delta G_{vap}/k_BT) \tag{1.25}$$

où ΔG_{vap} est l'enthalpie libre. Souvent, on néglige la pression. Or, $H = U + PV = E + PV$ et $G = F + PV$. À ce moment-là, la loi d'Arrhenius fait intervenir l'énergie libre ΔF_{vap} :

$$k_E = B\exp(-\Delta F_{vap}/k_BT) \tag{1.26}$$

Les chimistes utilisent toujours ΔH et ΔE et gardent A, qui dépend de la température. Mais le terme entropique a un sens physique clair et a été mis en évidence dans certaines expériences où on fait varier la température [Bréchignac *et al.* 1998] et où deux voies de dissociation proches en énergie sont en compétition. En fait, pour trouver l'état le plus stable d'un système, il faut toujours minimiser F (T et V constants) ou G (T et P constants) [Dugourd *et al.* 2005]. Quand on fait une approche statistique sur un petit système donné, on calcule les probabilités et toutes les configurations, et le terme entropique apparaît naturellement.

Les équations précédentes suggèrent que, si l'on connaît le taux de dissociation ou d'évaporation (mesuré par exemple par spectrométrie de masse) d'une molécule ou d'un agrégat, l'évolution de celle-ci avec la température permet de connaître l'énergie de cohésion. De façon réversible, si l'on connaît l'énergie de cohésion, on aura accès à la température. C'est de cette façon que l'on définit notre thermomètre lié à l'évaporation pour un agrégat libre. Selon Arrhenius, la constante $A = B\Omega_{diss}$ de l'équation 1.23 est indépendante de la température. En fait, c'est une approximation, ne serait-ce qu'à cause du terme entropique. Selon la théorie des collisions, la même constante A dépend de la racine carrée de la température et, selon la théorie du complexe activé (voir la figure précédente), elle dépend directement de la température. Expérimentalement, on trouve dans la littérature des préfacteurs A qui dépendent parfois

de la température. L'exponentielle (la partie la plus importante) dans cette fonction représente l'énergie nécessaire pour briser la liaison dans le solide. La discussion formelle énergie de liaison/enthalpie de vaporisation/énergie d'activation et des termes entropiques dépasse le cadre de ce livre ; le lecteur pourra se reporter à des ouvrages spécialisés. L'existence de la température (donc d'un terme d'entropie), de la pression et de l'inhomogénéité des énergies de liaisons dans certains solides (caractère moléculaire) rend parfois difficile la comparaison entre la mesure d'une enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} (appelée encore chaleur de vaporisation ou chaleur d'évaporation) et l'énergie de liaison abordée au tome 1, qui est une donnée « moyenne » fondamentale à $T = 0$ K et $P = 0$. À titre de comparaison, le tableau 1.1 donne le rapport entre énergie de liaison et enthalpie de vaporisation. On voit immédiatement que les solides à fort caractère moléculaire ont une énergie de cohésion très différente de l'enthalpie de vaporisation. En effet, l'énergie de cohésion est une valeur moyenne calculée par atome. Une faible enthalpie de vaporisation indique que l'évaporation se fait non pas atome par atome mais par paquets d'atomes. C'est le cas par exemple de l'antimoine (évaporation d'entités de Sb_4), de l'iode (I_2), du sélénium (Se_8)... En effet, dans ce cas, l'énergie de liaison entre les atomes du « paquet » est beaucoup plus forte que l'énergie de liaison entre les paquets. Cette remarque est importante, car la comparaison entre les quantités thermodynamiques de la phase solide et celles de la phase divisée (agrégats) fait intervenir cette anisotropie, notamment dans la problématique de l'équipartition de l'énergie au sein de l'édifice. Devant cette complexité, nous étudierons essentiellement des cas simples (évaporation de monomères) où enthalpie de vaporisation et énergie de cohésion sont proches.

iv) Calorimétrie

En principe, la véritable enthalpie de vaporisation est mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (dite DSC) à partir d'un échantillon scellé sous vide et en équilibre avec sa vapeur. Comme nous le verrons par la suite, cette méthode est adaptée à des agrégats supportés de tailles assez élevées.

1.3 Cas des petits systèmes

1.3.1 Énergie de liaison : approche macroscopique

En première approximation, on peut appliquer la loi macroscopique d'Arrhenius (équation 1.22) aux agrégats. Mais on tiendra compte du fait que l'énergie de liaison dépendra du nombre N d'atomes de l'agrégat (la dépendance de l'énergie de cohésion en fonction de la taille est discutée dans le tome 1). Sa forme la plus simple est donnée par le modèle de la goutte liquide. On écrira alors le taux d'évaporation sous la forme [Borggreen *et al.* 1999] :

$$k_{E,N} = A(N) \exp\left(\frac{-E_d(N)}{k_B T}\right) \tag{1.27}$$

TAB. 1.1 – Énergie de cohésion E_{coh} et enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} pour les éléments du tableau périodique, en kJ/mole. Les éléments en grisé (rouge) sont ceux qui ont un caractère moléculaire, d'où un écart important entre enthalpie de vaporisation et énergie de liaison. Les molécules majoritaires issues de l'évaporation sont indiquées entre parenthèses (bleu). On rappelle que 1 kJ/mole = 1.04×10^{-2} eV. Les enthalpies de vaporisation proviennent pour la plupart de la référence *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, edité par David R. Lide (2009), avec des corrections [Zhang *et al.* 2011]. Les énergies de cohésion sont une compilation des références [Kittel 2005], [Halpern 2012] et [Kaxiras 2003]. Il est à noter que la précision de mesure de certaines enthalpies de vaporisation est inférieure à 20 % [Zhang *et al.* 2011]. La comparaison énergie de cohésion/enthalpie de vaporisation doit se faire dans cet intervalle de précision.

élément	actinium	aluminium	americium	antimony	argon	arsenic	barium	beryllium
ΔH_{vap}	—	293.4	—	77.14 (Sb_4)	6.447	34.76 (As_4)	142	292.4
E_{coh}	410	327	264	265	7.74	285.3	183	320
élément	bismuth	boron	bromine	cadmium	calcium	carbon	cerium	cesium
ΔH_{vap}	104.8 (Bi_2)	489.7	15.438 (Br_2)	100	153.6	355.8	414	67.74
E_{coh}	210	561	118	112	178	711	417	77.6
élément	chlorine	chromium	cobalt	copper	curium	dysprosium	erbium	europium
ΔH_{vap}	10.2 (Cl_2)	344.3	376.5	300.3	305	280	280	176
E_{coh}	135	395	424	336	385	294	317	179
élément	fluorine	gadolinium	gallium	germanium	gold	hafnium	holmium	indium
ΔH_{vap}	3.2698 (F_2)	—	258.7	330.9	334.4	575	251	231.5
E_{coh}	81.0	400	271	372	368	621	302	243
élément	iodine	iridium	iron	kryton	lanthanum	lead	lithium	lutetium
ΔH_{vap}	20.752 (I_2)	604	349.6	9.029	414	177.7	145.92	428
E_{coh}	107	670	413	11.2	431	196	158	428
élément	magnesium	manganese	mercury	molybdenum	neodynium	neon	neptunium	nickel
ΔH_{vap}	127.4	226	59.229	598	—	1.7326	336	370.4
E_{coh}	145	282	65	658	328	1.92	456	428
élément	niobium	nitrogen	osmium	oxygen	palladium	phosphorus	platinum	plutonium
ΔH_{vap}	696.6	2.7928 (N_2)	627.6	3.4099 (O_2)	357	12.129 (P_4)	510	—
E_{coh}	730	474	788	251	376	331	564	347
élément	polonium	potassium	praseodymium	radium	radon	rhenium	rhodium	rubidium
ΔH_{vap}	60.1	79.87	331	113	16.4	715	493	72.216
E_{coh}	144	90.1	357	160	19.5	775	554	82.2
élément	ruthenium	samarium	scandium	selenium	silicon	silver	sodium	strontium
ΔH_{vap}	595	192	314.2	26.3 (Se_8)	300	250.58	96.96	144
E_{coh}	650	206	376	237	446	284	107	166
élément	sulfur	tantalum	technetium	tellurium	terbium	thallium	thorium	thulium
ΔH_{vap}	1.7175 (S_8)	743	660	52.55 (Te_2)	391	164.1	514.4	191
E_{coh}	275	782	661	211	391	182	598	233
élément	tin	titanium	tungsten	uranium	vanadium	xenon	ytterbium	yttrium
ΔH_{vap}	295.8	421	824	417.1	452	12.636	129	363
E_{coh}	303	468	859	536	512	15.9	154	422
élément	zinc	zirconium						
ΔH_{vap}	115.3	581.6						
E_{coh}	130	603						

où $E_d(N)$ serait l'énergie de cohésion par atome d'un agrégat (on assimile cette énergie à l'enthalpie de vaporisation, ce n'est donc pas valable pour les éléments « en rouge » (ou grisé) du tableau 1.1). C'est la forme la plus simple, mais elle n'est pas justifiée pour les très petites tailles, comme nous allons le voir.

1.3.2 Énergie de liaison : approche microscopique

1.3.2.1 Modèle RRK (Rice–Ramsperger–Kassel) dans l'approximation d'Einstein [Marcus 1952]

Le modèle *RRK* fait partie des théories de l'état transitoire. Il est applicable dans le cas des réactions unimoléculaires en phase gazeuse et fait intervenir l'ensemble microcanonique. Le principe de l'état transitoire est donné sur la figure 1.4. Le lecteur pourra consulter des ouvrages spécialisés [Mostafavi 2015]. L'agrégat est considéré comme une molécule géante constituée par une collection s d'oscillateurs harmoniques fortement couplés et strictement identiques. Dans l'approximation des oscillateurs du modèle d'Einstein, l'énergie totale de l'agrégat E_a, répartie en p quanta $h\nu$, de fréquence propre ν, peut se mettre sous la forme (pour la définition de E_a voir la figure 1.4) :

$$E_a = ph\nu \tag{1.28}$$

Il s'agit du modèle d'Einstein. Il reste à définir le nombre de possibilités (dans l'ensemble microcanonique, la probabilité d'un évènement est donnée par le rapport entre le nombre d'états dans l'espace des phases qui vérifient cet évènement et le nombre total d'états accessibles au système). Il correspond au nombre de façons de répartir p quanta dont l'énergie est $h\nu$ dans s oscillateurs. Ce nombre est noté $\Omega(E)$, il s'agit du nombre d'états accessibles.

On voit qu'il faut répartir p excitations parmi s modes, soit p billes dans s boîtes numérotées. Considérons p billes plus $(s-1)$ cloisons ; il y a $(p+s-1)!$ manières de les ranger, $(s-1)!$ permutations de cloisons qui ne changent rien et $p!$ permutations de billes. Le nombre de possibilités (les états accessibles) est

$$\Omega(E) = \frac{(p+s-1)!}{p!(s-1)!} \tag{1.29}$$

Un exemple simple est donné sur la figure 1.5 dans le cas où $p = 2$, $s = 3$.

Introduisons l'énergie de dissociation de l'agrégat E_d (voir figure 1.4). On rappelle que E_d est une fonction de N. Cette énergie peut correspondre à une énergie d'évaporation (un atome) ou à une énergie de fission (évaporation d'un fragment de deux atomes au moins). Ce cas sera discuté dans le chapitre 3. Nous pouvons écrire :

$$E_d = qh\nu \tag{1.30}$$

Il faut donc q quanta répartit sur un mode pour induire une évaporation. Il reste $(p-q)$ billes (les modes) à répartir dans les s boîtes. Le nombre d'états

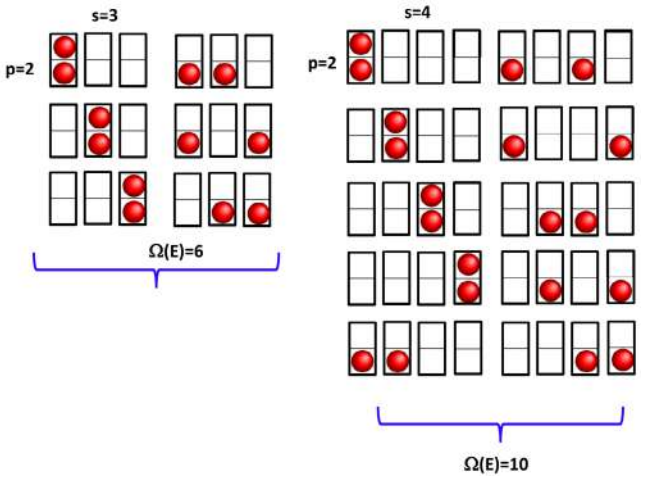


FIG. 1.5 – Nombre de possibilités de répartir p quanta dans s oscillateurs dont l'énergie est $h\nu$ pour $p = 2$, $s = 3$, $p = 2$, $s = 4$. On voit qu'il existe 6 cas possibles donc $\Omega(E) = 6$. Prenons le cas $p = 2$, $s = 4$: on obtient $\Omega(E) = 10$.

possibles où l'évaporation (ou la fragmentation) est susceptible de se produire s'écrit simplement :

$$\Omega'(E) = \frac{(p' + s - 1)!}{p'!(s-1)!} \tag{1.31}$$

avec $p' = p - q$

La probabilité d'évaporation p_e est donnée simplement par le rapport entre le nombre d'états $\Omega'(E)$ vérifiant un critère d'évaporation possible et le nombre total d'états accessibles $\Omega(E)$:

$$p_e = \frac{\Omega'(E)}{\Omega(E)} \tag{1.32}$$

À partir des propriétés de la fonction factorielle, cette équation peut être écrite sous la forme

$$p_e = \frac{E_a!}{(E_a - E_d)!} \prod_{i=1}^{i=s-1} \frac{E_a - E_d + ih\nu}{E_a + ih\nu} \tag{1.33}$$

Cette dernière expression, de par sa nature, est discrète (sommation sur les i). Pour les agrégats de grandes tailles, l'énergie totale de l'agrégat E_a est plus grande que l'énergie de dissociation E_d (énergie pour dissocier un mode), soit $p > q$ (dans l'équation 1.33, E_a et E_d sont comptés en unités de $h\nu$ et sont sans dimension). On vérifie, d'après les ordres de grandeur des fréquences propres ν (de l'ordre de 10^{12} Hz) que $p - q >> s$ pour des températures

supérieures à 300 K. On peut obtenir une approximation classique en partant de l'équation 1.33 à partir de l'approximation donnée par Stirling :

$$n! = n^n / \exp(n) \tag{1.34}$$

L'équation 1.33 devient

$$p_e = \frac{(p-q+s-1)!p!}{(p-q)!(p+s-1)!} = \frac{(p-q+s-1)^{p-q+s-1}p^p}{(p-q)^{p-q}(p+s-1)^{p+s-1}} \cdot \frac{\exp(p-q)\exp(p+s-1)}{\exp(p-q+s-1)\exp(p)} \tag{1.35}$$

soit, en simplifiant,

$$p_e = \frac{(p-q+s-1)^{p-q+s-1}p^p}{(p-q)^{p-q}(p+s-1)^{p+s-1}} \tag{1.36}$$

Sachant que $p-q >> s-1$ et a fortiori que $p >> s-1$

$$p_e = \frac{(p-q)^{p-q+s-1}p^p}{(p-q)^{p-q}p^{p+s-1}} \tag{1.37}$$

soit, en simplifiant de nouveau,

$$p_e = (\frac{p-q}{p})^{s-1} \tag{1.38}$$

ou encore, en utilisant 1.28 et 1.30,

$$p_e = (\frac{E_a - E_d}{E_a})^{s-1} \tag{1.39}$$

On définit la probabilité par unité de temps d'évaporation k_E. Cette probabilité est proportionnelle à p_e et à la fréquence moyenne de fluctuation d'un oscillateur, soit, en première approximation, la fréquence de Debye $h\nu_D$ (ou bien la fréquence d'Einstein $h\nu_e$) :

$$k_E = \nu_D(\frac{E_a - E_d}{E_a})^{s-1} \tag{1.40}$$

– *Cas des éléments simples*

Dans ce cas, on peut postuler qu'il y a équipartition de l'énergie entre les degrés de liberté de translation rotation et vibration. On a la relation simple entre le nombre de modes s et le nombre N d'atomes de l'agrégat :

$$s = 3N - 6 \tag{1.41}$$

d'où la probabilité par unité de temps d'évaporation dans le modèle *RRK* :

$$k_E = \nu_D (\frac{E_a - E_d}{E_a})^{3N-7} \tag{1.42}$$

Définissons la température T à partir de la définition microcanonique :

$$T = \frac{\delta E}{\delta S} \tag{1.43}$$

où S est l'entropie. Celle-ci est donnée par la relation

$$S = k_B \log(\Omega(E)) \tag{1.44}$$

soit

$$T = \frac{1}{k_B} \frac{\delta E}{\delta \log \Omega(E)} \tag{1.45}$$

Utilisons de nouveau l'équation 1.29 et la formule de Stirling

$$\Omega(E) = \frac{(p+s-1)!}{p!(s-1)!} = \frac{(p+s-1)^{p+s-1} \exp(p)}{p^p \exp(p+s-1)(s-1)!} \tag{1.46}$$

sachant que $p >> s$

$$\Omega(E) = \frac{(p)^{p+s-1} \exp(p)}{p^p \exp(p+s-1)(s-1)!} = \frac{(p)^{s-1}}{(s-1)!} \tag{1.47}$$

ou encore, à partir de l'équation 1.28, le nombre d'états

$$\Omega(E) = \frac{(E_a)^{s-1}}{(h\nu)^{s-1}(s-1)!} \tag{1.48}$$

Calculons $\delta \log(\Omega(E))/\delta E$ à partir de l'équation 1.47

$$\delta \log(\Omega(E)) = \frac{s-1}{E} \delta E \tag{1.49}$$

soit, en utilisant l'équation 1.45,

$$T = \frac{E_a}{k_B(s-1)} = \frac{E_a}{k_B(3N-7)} \tag{1.50}$$

si N est très grand

$$T = \frac{E_a}{k_B(s-1)} = \frac{E_a}{3Nk_B} \tag{1.51}$$

Ce modèle suppose que les liaisons sont équivalentes, ce qui est le cas pour les métaux habituels. Si le système est moléculaire, comme c'est cas du soufre, des halogènes, de l'antimoine... (voir le tableau 1.1), il y a des liaisons

(dites intermoléculaires) faibles, ce qui revient à avoir s petit, d'où une enthalpie apparente faible devant l'énergie de cohésion par atome (tableau 1.1). Par ailleurs, l'énergie de dissociation doit être indépendante de s, donc de N. Cela n'est pas strictement vrai (notamment dans les systèmes moléculaires, Sb, Bi... ; un contre-exemple est donné dans la référence [Chemin *et al.* 2020]). On peut toutefois admettre cette hypothèse en première approximation. Cependant, cette formule montre que la fluctuation de la température varie en $1/N$, ce qui coïncide avec le résultat de l'équation 1.95, bien que l'approche adoptée soit radicalement différente, puisque le modèle *RRK* est a priori valable pour de très petits agrégats dans sa formulation quantique. Ceci est normal, puisque le fait d'écrire l'équipartition de l'énergie sur l'ensemble des modes est une approche classique dans laquelle il y a continuité entre le système canonique et le système microcanonique (équation 1.51).

Réécrivons l'équation 1.42 en utilisant l'équation 1.50 :

$$k_E = \nu_D(\frac{3Nk_BT - E_d}{3Nk_BT})^{3N-7} \tag{1.52}$$

Cette équation remplace la loi d'Arrhenius pour les agrégats de petites tailles.

Il est intéressant de voir ce qui se passe lorsque $N \to \infty$, soit $(3N-7) \sim 3N$:

$$k_E \approx (1 - \frac{E_d}{3Nk_BT})^{3N} \tag{1.53}$$

Cette équation est de la forme

$$y = (1 - \frac{x}{a})^a \tag{1.54}$$

avec $x = E_d/k_BT$ et $a = 3N$.

Sachant que $x/a << 1$, on a

$$(1 - \frac{x}{a})^a \sim \exp(-x) \tag{1.55}$$

soit

$$k_E = \nu_D \exp(\frac{-E_d}{k_BT}) \tag{1.56}$$

Il s'agit de la loi classique d'Arrhenius donnée par la relation 1.22 en assimilant l'énergie de dissociation d'un mode E_d à l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} dans le solide. Le modèle *RRK* a pour asymptote (cas des grandes valeurs de N) la loi d'Arrhenius dans sa version la plus simple – dans l'équation 1.23, on ne traite pas le problème de l'entropie.

– *Cas des composés « moléculaires » (voir tableau 1.1)*

Dans ce cas, l'équation 1.55 n'est plus valable [Chemin *et al.* 2020]. On peut faire une première approximation en introduisant une valeur s^* effective, sachant que $s^* < s$, autrement dit qu'un certain nombre de degrés de liberté

sont gelés, ce qui diminue considérablement le temps de vie de la particule [Davidovits et Faist 1981] à une température T et donc favorise l'évaporation. C'est pour cette raison que l'enthalpie de vaporisation mesurée sur des systèmes moléculaires (voir tableau 1.1) est bien plus faible que l'énergie de cohésion par atome.

1.3.3 Modèle de Weisskopf dans l'approximation de Debye

Le modèle *RRK* s'intéresse à la densité d'états du quasi-complexe, mais pas à celle des produits formés après dissociation. En conséquence, elle viole le principe du bilan détaillé [Heitler 1956]. Pour remédier à ce problème, on peut également utiliser un autre modèle développé par Weisskopf [Weisskopf 1937] pour étudier la statistique d'évaporation de nucléons dans un noyau atomique. Ce modèle vérifie le principe du bilan détaillé. En conséquence, si l'on étudie une réaction d'évaporation d'un atome à partir d'un agrégat de N atomes, on a une relation entre la probabilité d'évaporation et la probabilité de collage d'un atome sur un agrégat de $N-1$ atomes, qui est le processus inverse. Le principe du bilan détaillé impose que les probabilités pour les transitions $X_N \rightarrow X_{N-1} + X$ (notée $k^{évaporation}(E_a(N), \epsilon)$) et $X_{N-1} + X \rightarrow X_N$ (notée $k^{collage}$ ou $k^{condensation}$) soient égales [Engelking 1987],[Bertsch *et al.* 1991], [L'Hermite et Zamith 2012]. On peut donc écrire :

$$k^{évaporation}(E_a(N), \epsilon)\Omega_N(E_a(N)) = k^{collage}\Omega_{(N-1)}(E_a(N) - E_d(N) - \epsilon)\Omega_{atome}(\epsilon) \quad (1.57)$$

ϵ est l'énergie cinétique de l'atome éjecté, $E_a(N)$ l'énergie totale de l'agrégat X_N, $E_d(N)$ l'énergie de dissociation (ici on traite l'évaporation) d'un atome sur un agrégat X_N, Ω_i est la densité d'états d'un agrégat de i atomes. Cette densité d'états est calculée dans le formalisme *RRK* dans l'approximation de l'équipartition de l'énergie, à savoir qu'un cluster X_N est représenté par $s = (3N-6)$ oscillateurs harmoniques de même fréquence ν_D dans l'approximation de Debye. Soit [Bertsch *et al.* 1991] :

$$\Omega_N(E_a(N)) = \frac{E_a(N)^{(3N-6)}}{(3N-6)!} \prod_{i=1}^{3N-5} (\frac{1}{h\nu_i})^i = \frac{E_a(N)^{(3N-6)}}{(3N-6)!} (\frac{1}{h\nu_D})^{3N-5} \quad (1.58)$$

Écrivons la relation pour $\Omega_{(N-1)}(E_a(N) - E_d(N) - \epsilon)$:

$$\Omega_{(N-1)}(E_a(N) - E_d(N) - \epsilon) = \frac{E_a(N)^{(3(N-1)-6)}}{(3(N-1)-6)!} (\frac{1}{h\nu_D})^{[3(N-1)-5]} \quad (1.59)$$

On a besoin de connaître le rapport $\frac{\Omega_{(N-1)}(E_a(N)-E_d(N)-\epsilon)}{\Omega_N(E_a(N))}$ pour évaluer l'équation 1.57, soit, d'après les équations 1.58 et 1.59 :

$$\frac{\Omega_{(N-1)}(E_a(N)-E_d(N)-\epsilon)}{\Omega_N(E_a(N))} = h^3\nu_D^3(3N-7)(3N-8)(3N-9) \times \frac{(E_a(N)-E_d(N)-\epsilon)^{(3N-10)}}{E_a(N)^{(3N-7)}} \quad (1.60)$$

Il reste à évaluer $\Omega_{atome}(\epsilon)$. Ce terme est calculé dans l'approximation de la théorie cinétique des gaz. Pour une énergie cinétique ϵ et μ la masse réduite entre un atome et un agrégat de $(N-1)$ atomes, la densité d'états d'un atome d'énergie cinétique ϵ dans un volume V s'écrit :

$$\Omega_{atome}(\epsilon) = \frac{8\pi\mu\epsilon V}{h^3 V_{atome}} \quad (1.61)$$

où V_{atome} est le volume d'un atome. Dans la théorie cinétique des gaz, le coefficient de collage $k^{collage}$ s'écrit

$$k^{collage} = \rho\sigma(N-1)V_{atome} \quad (1.62)$$

ρ est la densité du gaz et $\sigma_{(N-1)}$ la section efficace de capture d'un agrégat de (N-1) atomes. On peut donc évaluer le terme $k^{évaporation}(E_a(N),\epsilon)$ à partir des équations 1.57, 1.60, 1.61 et 1.62.

La constante d'évaporation s'écrit

$$k^{évaporation}(E_a(N),\epsilon) = \rho\sigma_{(N-1)}V 8\pi\mu\epsilon\nu_D^3(3N-7)(3N-8)(3N-9) \times \frac{(E_a(N)-E_d(N)-\epsilon)^{(3N-10)}}{E_a(N)^{(3N-7)}} \quad (1.63)$$

Il suffit d'intégrer ce terme sur toutes les énergies ϵ possibles :

$$K^{évaporation} = \int_\epsilon k^{évaporation}(E_a(N),\epsilon)\,\mathrm{d}\epsilon \quad (1.64)$$

Il vient, en écrivant $E = E_a(N)$ si l'énergie E ne dépend pas trop de N :

$$K^{évaporation} = \rho\sigma_{(N-1)}V 8\pi\mu(3N-7)\nu_D^3\frac{(E-E_d(N))^{(3N-8)}}{E^{(3N-7)}} \quad (1.65)$$

Regardons ce qui se passe pour les agrégats de grandes tailles. On aura, pour N très grand, $E_d(N) = D_\infty = E_d$, $\mu = M$ (la masse d'un atome), et une énergie $E = (3N-6)k_BT$ équirépartie sur tous les modes $s = (3N-6)$. Pour N très grand, on fera comme précédemment l'approximation de l'exponentielle :

$$(1-\frac{x}{a})^a \sim \exp(-x) \quad (1.66)$$

avec cette fois-ci $a = 3N - 7$

$$K^{évaporation} = \rho\sigma_{(N-1)}V8\pi M\nu_D^3 \frac{1}{k_BT} \exp\frac{-E_d}{k_BT} \tag{1.67}$$

$$K^{évaporation} \sim \frac{1}{k_BT} \exp\frac{-E_d}{k_BT} \tag{1.68}$$

On retrouve une loi d'Arrhenius modifiée avec un préfacteur en $1/k_BT$, souvent observé dans l'expérience. Cependant, comme dans le modèle précédent, on ne traite pas le problème de la barrière liée à l'entropie. Dans le cas général, il n'y a pas d'équipartition de l'énergie et $E_d(N)$ dépend de N, surtout si le solide est « moléculaire ». Il faut donc utiliser l'équation 1.57 sans écrire l'équipartition $s = (3N - 6)$. En inversant l'équation 1.65, on peut déduire l'énergie de cohésion d'un atome dans l'agrégat $E_d(N)$ si on connaît la constante d'évaporation de façon expérimentale [Engelking 1987]. On peut également, si l'on ne connaît pas la température initiale de l'agrégat T_{ini}, l'exciter avec un laser d'énergie $h\nu$. Dans un cas simple où N est grand,

$$E = (3N - 6)k_BT_{ini} + h\nu = (3N - 6)k_BT \tag{1.69}$$

Il suffira alors de comparer la constante d'évaporation initiale à T_{ini} et à T sachant que ν est connu. De cette comparaison on peut en déduire T_{ini} [Bertsch *et al.* 1991].

1.3.4 Chaleur spécifique : positive versus négative

1.3.4.1 Ensemble canonique

Nous utiliserons le formalisme développé par Bixon et Jortner [Bixon et Jortner 1989] pour l'idée de chaleurs spécifiques négatives lors des transitions de phase dans les agrégats. La notion de chaleur spécifique négative lors des transitions de phase dans les agrégats est discutée dans la référence [Berry et Smirnov 2004]. Des calculs plus sophistiqués à partir de la dynamique moléculaire avec des potentiels d'interactions réalistes donnent des résultats plus précis. On considère une particule de N atomes ; dans le solide, $N \to \infty$.

La fonction de partition d'un ensemble canonique dans lequel plusieurs états sont dégénérés (g_i facteur de dégénérescence) s'écrit sous la forme standard discrète :

$$Z(\beta) = \sum_{i=1} g_i \exp(-\beta E_i) \tag{1.70}$$

i est l'index d'un micro-état du système, g_i le nombre d'états quantiques qui ont la même énergie, β est le paramètre thermodynamique ($\beta = 1/k_BT$).

La figure 1.6 montre la construction du modèle. La figure 1.6(a) représente l'état fondamental, Δ est le gap entre l'état fondamental et le premier état excité (voir dans le tome 1 le gap de Kubo). Le facteur g_i indique que

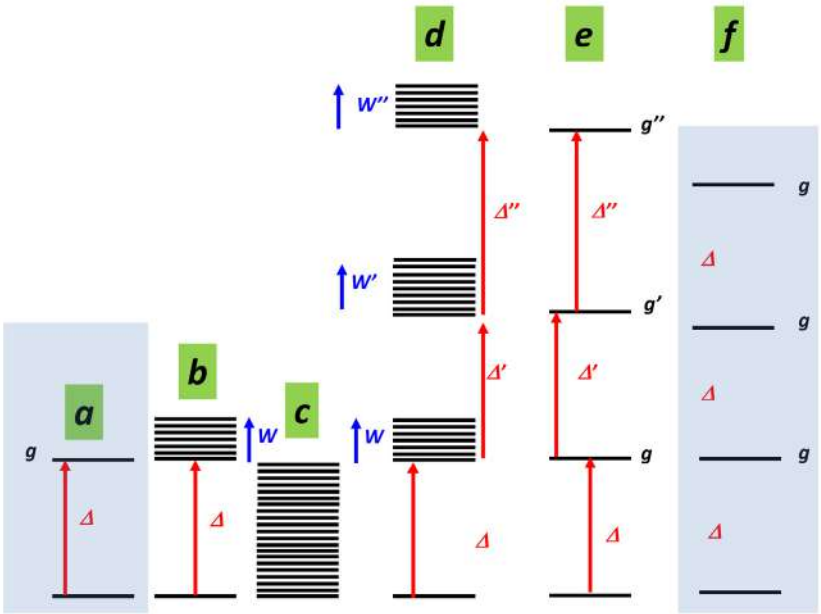


FIG. 1.6 – (a) Niveau fondamental d'un agrégat, Δ représente le gap HOMO–LUMO, g est le facteur de dégénérescence. (b) état excité vibrationnellement avec une largeur de bande vibrationnelle de W, le facteur de dégénérescence associé est g. (c) agrégat « métallique » dans lequel Δ est nul. (d) agrégat excité dans lequel on montre les niveaux excités i d'ordres supérieurs, avec des largeurs vibrationnelles W_i, des bandes interdites Δ_i et des dégénérescences g_i. (e) simplification du problème avec des écarts énergétiques, des bandes vibrationnelles et des dégénérescences constants. (f) modèle utilisé par la suite où $W << \Delta$ correspondant au cas (a) dans lequel on a représenté les états excités. Pour simplifier, on ne représente pas sur la figure les états vibrationnels de l'état électronique fondamental.

tous les états vibrationnels sont dégénérés. En fait, à une température T, on devrait avoir la situation décrite dans la figure 1.6(b), la largeur totale de la « bande » vibrationnelle étant W. La figure 1.6(c) indique ce qui se passerait dans un système conducteur où il n'y a pas de gap. La figure 1.6(d) représente la situation où les premiers états excités sont représentés (avec des bandes interdites de largeur Δ_i), chacun ayant des « bandes vibrationnelles » de largeur W, W', $W''\ldots$ (facteur de dégénérescence g_i, où i est le i^{e} état excité). La figure 1.6(e) représente le cas où $W_i << \Delta_i$. Le modèle que nous allons utiliser est la version simplifiée (figure 1.6 f) où Δ_i et g_i sont constants (notés Δ et g). Supposons que l'énergie se décompose en une somme d'oscillateurs harmoniques (ce sera le même raisonnement que pour le modèle RRK). Les fréquences propres à l'état fondamental $T = 0$ K sont données

par $(\nu_1^0, \nu_2^0 \ldots \nu_{3N-6}^0)$. À une température (canonique) T, les fréquences correspondant aux états excités seront données par $(\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_{3N-6})$. La fonction de partition s'écrit alors, pour un agrégat de N atomes identiques [Bixon et Jortner 1989], en décomposant la partie liée à l'état fondamental et celle des états excités :

$$Z(\beta) = (\frac{1}{h})^{(3N-6)}[\prod_{i=1}^{3N-6}(\beta\nu_i^0)^{-1} + g\exp(-\beta\Delta)\prod_{i=1}^{3N-6}(\beta\nu_i)^{-1}] \tag{1.71}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme [Bixon et Jortner 1989]

$$Z(\beta) = B\beta^{-(3N-6)}(1 + A\exp -\beta\Delta) \tag{1.72}$$

avec

$$A = g\prod_{i=1}^{3N-6}\frac{\nu_i^0}{\nu_i} \tag{1.73}$$

$$B = h^{-(3N-6)}\prod_{i=1}^{3N-6}(\nu_i^0)^{-1} \tag{1.74}$$

On considère ici le système isotrope avec une équipartition totale de l'énergie $s = 3N - 6$, d'où la sommation sur les $3N - 6$ degrés de liberté possibles.

L'énergie interne du système s'écrit :

$$U(\beta) = -\frac{\delta \ln Z}{\delta\beta} \tag{1.75}$$

soit, en appliquant les équations 1.72 et 1.75

$$\frac{U(\beta)}{\Delta} = \frac{(3N-6)}{\beta\Delta} + \frac{A\exp(-\beta\Delta)}{1 + A\exp(-\beta\Delta)} \tag{1.76}$$

Cette fonction est donnée dans la figure 1.7. On peut montrer qu'elle est strictement croissante en $1/\beta$ c'est-à-dire en fonction de T. La valeur de A est peu importante, une transition (solide/liquide) apparaît d'autant plus marquée que la taille est petite.

On remarquera que le terme B a disparu, puisqu'il est lié à l'état fondamental ($T = 0$ K). Il est intéressant de noter qu'à haute température ($\beta\Delta << 1$) et pour N très grand, le premier terme de l'équation 1.76 domine. Après simplification, on a :

$$U(\beta) = 3Nk_BT \tag{1.77}$$

Il s'agit de la loi de Dulong et Petit.

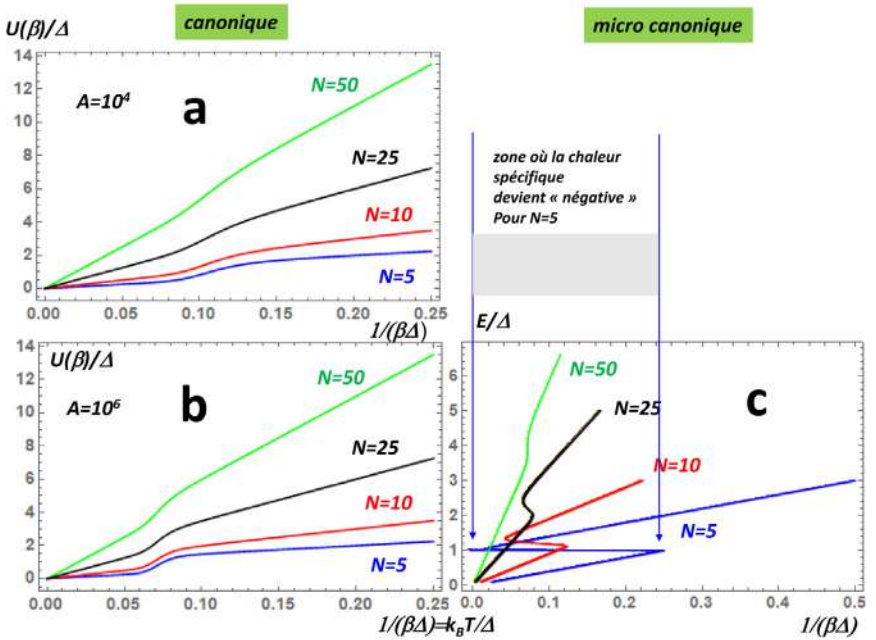


FIG. 1.7 – Variation de l'énergie interne normalisée $(U(\beta)/\Delta)$ dans le système canonique en fonction de $1/(\beta\Delta)$ comparée à la variation de l'énergie de l'agrégat (ensemble microcanonique) (E/Δ) en fonction de $1/\beta\Delta$ pour différentes tailles d'agrégats. (a) et (b) sont les mêmes courbes pour des valeurs différentes de A montrant que ce paramètre joue un faible rôle (équation 1.76). (c) doit être comparée à (b). Les courbes canoniques (eq. 1.76) sont toujours monotones, contrairement aux courbes microcanoniques qui peuvent avoir des points de rebroussement (équation 1.84) (pour les détails, voir la référence [Bixon et Jortner 1989].

1.3.4.2 Ensemble microcanonique

Intéressons nous au problème microcanonique. Un système microcanonique est un système isolé et n'évolue pas en fonction du temps (même si les atomes bougent) pour atteindre un équilibre dans la mesure où l'ensemble est défini strictement en fonction d'une quantité conservée du système qui est l'énergie. Les propriétés de l'ensemble microcanonique reposent sur le postulat fondamental de la physique statistique d'équilibre (aussi connu comme le postulat des probabilités a priori égales)

Étant donné un système isolé en équilibre, il se trouve avec des probabilités ρ égales dans chacun de ses micro-états accessibles.