

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 (<i>Liquid skin model</i>)	77
2.3.4 Type 3 : modèle dynamique (<i>diffusion and growth</i>)	79
2.3.5 Comparaison des trois modèles	81
2.4 Température de fusion dans les agrégats : 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 $R \ll \lambda$	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 $\chi \ll 0.5$	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 <i>TDLDA</i>	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. <i>Landau Damping</i> . 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