

Supercouches

Comment appliquer cette théorie aux agrégats ? Un gros agrégat métallique peut être considéré comme une sphère creuse contenant des électrons de valence qui se déplacent à vitesse constante le long de lignes droites. Ces électrons rebondissent sur la surface interne de la sphère avec un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence, à la façon d'ondes lumineuses réfléchies par un miroir. Ce modèle simple suffit, parce que les électrons de valence se déplacent librement à l'intérieur de l'agrégat sans pouvoir s'en échapper.

Les particules à l'intérieur d'une cavité sphérique ont des trajectoires périodiques : elles vont et viennent le long d'un diamètre ou se déplacent selon des polygones réguliers. En tenant uniquement compte des orbites périodiques les plus courtes et les plus fréquentes, les physiciens calculent une valeur approchée de la répartition des niveaux d'énergie permis. Les trois orbites les plus courtes sont les diamètres, les triangles équilatéraux et les carrés, mais, pour des raisons géométriques, les diamètres sont assez rares.

En n'utilisant que des trajectoires triangulaires ou carrées, on calcule une répartition des niveaux d'énergie que l'on peut qualifier, en un sens, de périodique : en fonction de l'énergie, les niveaux d'énergie permis sont régulièrement espacés. Cependant, la périodicité n'a pas une valeur unique : deux périodes coexistent qui correspondent aux deux orbites dominantes (triangle et carré). De même que deux ondes sonores de fréquences proches interfèrent et produisent des battements de fréquence inférieure, les deux

ensembles de couches interfèrent pour produire des regroupements des niveaux d'énergie, nommés supercouches (voir la figure 2).

En principe, les supercouches devraient également exister dans les noyaux atomiques, mais on ne les y observe pas, car les noyaux ne sont jamais assez gros : il faut 800 à 1 000 particules pour produire la première supercouche d'énergie, alors que le plus gros noyau jamais créé ne contient pas plus de 200 neutrons et de 120 protons. En 1991, des physiciens de l'Institut Niels Bohr de Copenhague et de l'Institut Max Planck de Stuttgart ont découvert des supercouches dans des agrégats chauds de sodium. Peu après, des chercheurs du Laboratoire Aimé Cotton, à Orsay, ont détecté des supercouches dans des agrégats de lithium, tandis que des physiciens de l'Université de Lyon-I en ont trouvé dans des agrégats de gallium.

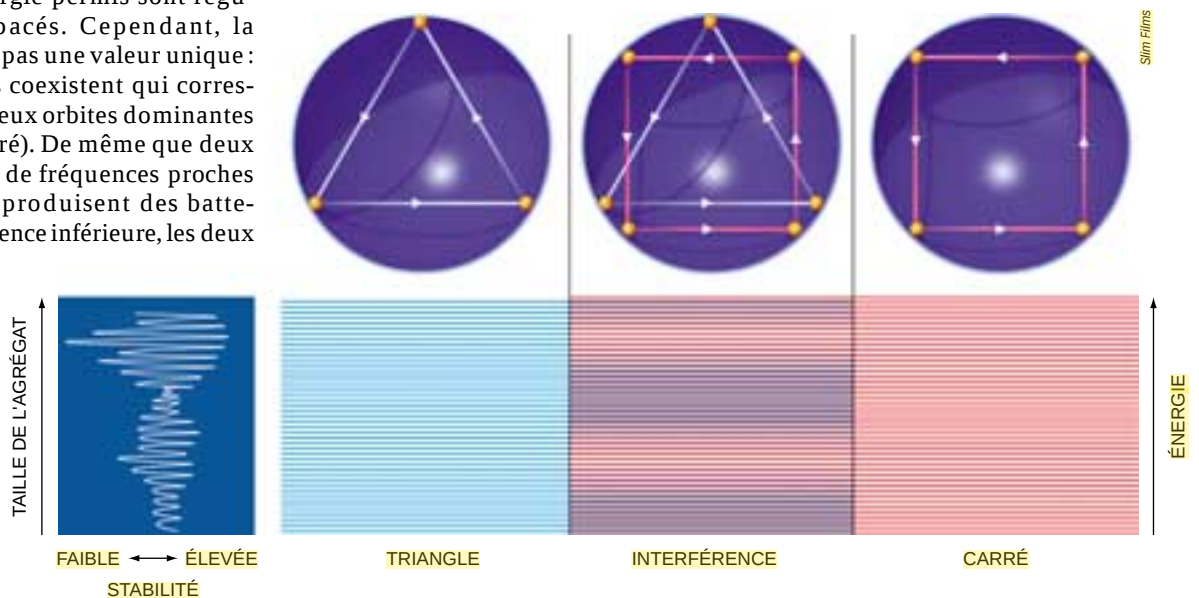
La théorie des orbites périodiques prévoit que la racine cubique des nombres magiques (approximativement, le rayon de l'agrégat) croît d'une même quantité d'une couche à la suivante. Effectivement, quand on représente la racine cubique des nombres magiques trouvés pour plusieurs agrégats métalliques chauds en fonction du nombre de couches, on obtient une

droite dont la pente est égale à 0,61 (voir la figure 3). Ce résultat expérimental est en accord à un pour cent près avec le calcul théorique effectué pour la cavité sphérique (0,603). Le calcul informatique qui utilise le modèle de la gelée et les règles de la mécanique quantique prédit exactement la même pente (pour les agrégats comprenant plus de quelques milliers d'atomes, le temps de calcul informatique est toutefois trop long).

Polyèdres parfaits

Platon pensait que les constituants ultimes de la matière avaient la forme des cinq polyèdres réguliers (cube, tétraèdre, octaèdre, icosaèdre et dodécaèdre). Pour les agrégats métalliques froids, il n'était pas très loin de la réalité : lorsque de nombreux atomes métalliques (plus de 1 000) s'assemblent lentement, à des températures relativement basses, ils s'empilent de manière compacte, comme des oranges sur un étalage, et forment des solides de forme régulière. Les physiciens déduisent la configuration de ces agrégats froids en observant comment leur stabilité dépend de leur taille.

Cette relation entre la forme et la stabilité est apparue en 1991, lorsque des physiciens de Stuttgart ont produit des atomes de sodium qu'ils



2. DANS LA THÉORIE DES ORBITES PÉRIODIQUES, on considère que les agrégats métalliques forment des sphères creuses contenant des électrons qui rebondissent sur les parois (en haut). À l'aide de cette théorie, les physiciens calculent les niveaux d'énergie approximatifs des électrons (barres horizontales sur les trois diagrammes en bas, à droite). Les deux trajectoires périodiques principales (triangles et carrés) interfèrent pour former des

ensembles de couches nommées supercouches (bandes alternativement claires et sombres dans le diagramme central). À partir de la figure d'interférence calculée pour une taille d'agrégat donnée, on calcule la stabilité de l'agrégat. En répétant ce calcul en fonction de la taille, on obtient le diagramme de gauche, dans lequel le regroupement des niveaux d'énergie apparaît. Deux supercouches sont ainsi visibles.

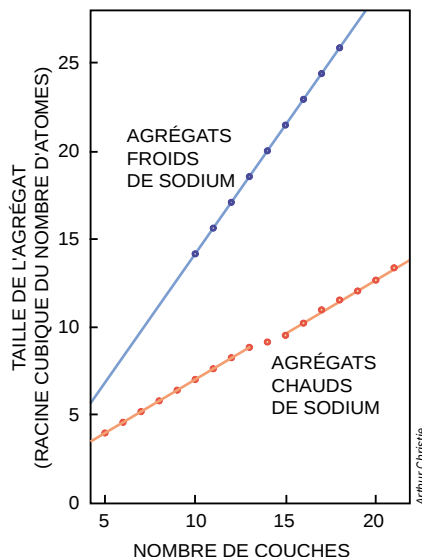
ont laissés s'associer à basse température. Curieusement, les agrégats les plus stables sont différents de ceux qui se forment à température élevée : de nouveaux nombres magiques apparaissent, correspondant à des groupes d'atomes rassemblés en icosaèdres parfaits, volumes à 20 faces triangulaires.

Ces icosaèdres grossissaient progressivement, par ajout de couches d'un atome de sodium d'épaisseur. Le nombre d'atomes ajoutés à chaque couche forme la séquence de nombres magiques. Les formes polyédriques simples créées de cette façon sont plus stables que des arrangements irréguliers, car l'énergie nécessaire pour maintenir les atomes en place est inférieure lorsque le nombre d'arêtes est minimisé.

La taille des agrégats métalliques froids magiques augmente linéairement avec le nombre de couches atomiques, mais moins vite que la taille des agrégats métalliques chauds magiques n'augmente avec le nombre de couches électroniques. De surcroît, la pente de la droite qui représente la taille en fonction du nombre de couches varie selon le type d'agrégats froids : différentes pentes indiqueraient des polyèdres de formes différentes. Les agrégats froids de sodium ou de calcium, par exemple, pour lesquels la pente est égale à 1,5 environ, sont très probablement des icosaèdres. La pente pour des agrégats comportant un nombre égal d'atomes de sodium et d'iode ou de sodium et de chlore est exactement égale à 1, ce qui signifie qu'ils ont la forme d'un cube. La raison pour laquelle l'une des formes apparaît plutôt qu'une autre demeure mal comprise.

Le cas des agrégats froids d'aluminium ou d'indium est particulier. En traçant leur taille (en fait, la racine cubique des nombres magiques correspondants) en fonction du nombre de couches, on trouve une pente égale à 0,220, inférieure à celle trouvée dans le cas de couches électroniques stables (0,6) et à celles d'atomes assemblés sous forme de tétraèdres (0,550), d'octaèdres (0,874), d'icosaèdres (1,493) ou de cubes (1,0). Aucun assemblage d'atomes en polyèdres réguliers ne correspond à la série de nombres magiques trouvés pour ces agrégats. Quelle forme ont-ils ?

Des physiciens de l'équipe de Stuttgart ont proposé une explication :



3. LA TAILLE DES AGRÉGATS, exprimée par la racine cubique du nombre d'atomes qu'ils contiennent, croît linéairement avec le nombre de couches. La pente de la droite dépend de la température des agrégats dans le jet. Les agrégats froids de sodium sont constitués d'arrangements compacts d'atomes en couches d'icosaèdres. Cette géométrie donne une pente d'environ 1,5 (droite bleue). À l'inverse, la forme géométrique des agrégats chauds de sodium est commandée par les couches électroniques donnant une pente d'environ 0,6 (droite rouge). Le décalage visible pour la couche 14 est la manifestation d'une super-couche telle qu'elle est prévue par la théorie des orbites périodiques.

ces agrégats d'aluminium et d'indium formeraient des octaèdres, mais, entre un nombre magique et le suivant, les atomes ajoutés couvriraient seulement une des faces triangulaires de l'octaèdre. Ce comportement expliquerait la faible valeur de la pente. Cette interprétation plausible soulève cependant une nouvelle question : pourquoi des octaèdres complets ne sont-ils pas plus stables que ceux dont une ou deux faces triangulaires seulement est recouverte ?

Les nombres magiques provenant de l'empilement des atomes ne déterminent pas de manière univoque la forme des polyèdres formés. Par exemple, la série des nombres magiques associés aux agrégats en forme d'icosaèdre est identique à celle que l'on trouve pour des cubo-octaèdres (des cubes aux coins coupés). L'étude d'agrégats froids de calcium indique que, pour cette suite de nombres magiques, les agrégats formés sont des icosaèdres, mais comment en être certain, alors qu'on n'a jamais vu d'icosaèdres directement ? S'ils étaient au repos, les agrégats les plus gros pour-

raient être observés au microscope électronique, mais les agrégats sont formés à l'intérieur du jet d'atomes, et on ne peut les arrêter sans les déformer.

Couches en compétition

La forme et la stabilité des agrégats métalliques sont déterminées par les niveaux d'énergie électronique et les niveaux d'énergie atomique. La dimension et la température sont des facteurs décisifs qui commandent quel type de couche prévaut. Toutefois, la mesure de la température des agrégats est difficile dans les jets ; peut-on même définir une température ? En physique, on ne peut définir une température que pour des systèmes composés de nombreuses particules en équilibre thermodynamique. Or, dans les jets, chaque agrégat suit son propre chemin, sans interaction avec ses voisins : isolé, il n'est pas en équilibre thermodynamique avec ses voisins.

Malgré tout, les tendances sont claires. Lorsque l'on chauffe la tuyère de la source, les couches d'icosaèdres bien formés d'agrégats froids de sodium semblent disparaître. Cette transition correspond probablement à la fusion des agrégats, de sorte qu'ici la température de fusion dépend de la taille des agrégats.

La même transition de phase a lieu dans des agrégats d'aluminium. Lorsque la température de la source est supérieure à 225 °C, température bien inférieure à la température de fusion de l'aluminium solide (660 °C), la pente de la droite représentant la taille des agrégats magiquement stables en fonction du nombre de couches n'est plus égale à 0,220, comme c'est le cas lorsque les agrégats sont octaédriques, mais à 0,6 environ, valeur qui correspond à une stabilité déterminée par les couches électroniques. Bien que la température de la tuyère soit inférieure à la température de fusion du métal solide, on peut supposer que ces agrégats ont fondu. Il n'y a pas lieu de s'en étonner : la notion de température, comme celle de transition de phase entre solide et liquide, est mal définie pour des objets de cette taille. La surface des agrégats, en fondant localement, pourrait détruire l'assemblage ionique, ce qui permettrait à la stabilité que confèrent les couches électroniques complètement remplies de prendre le contrôle.