NANOPHYSIQUE

INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

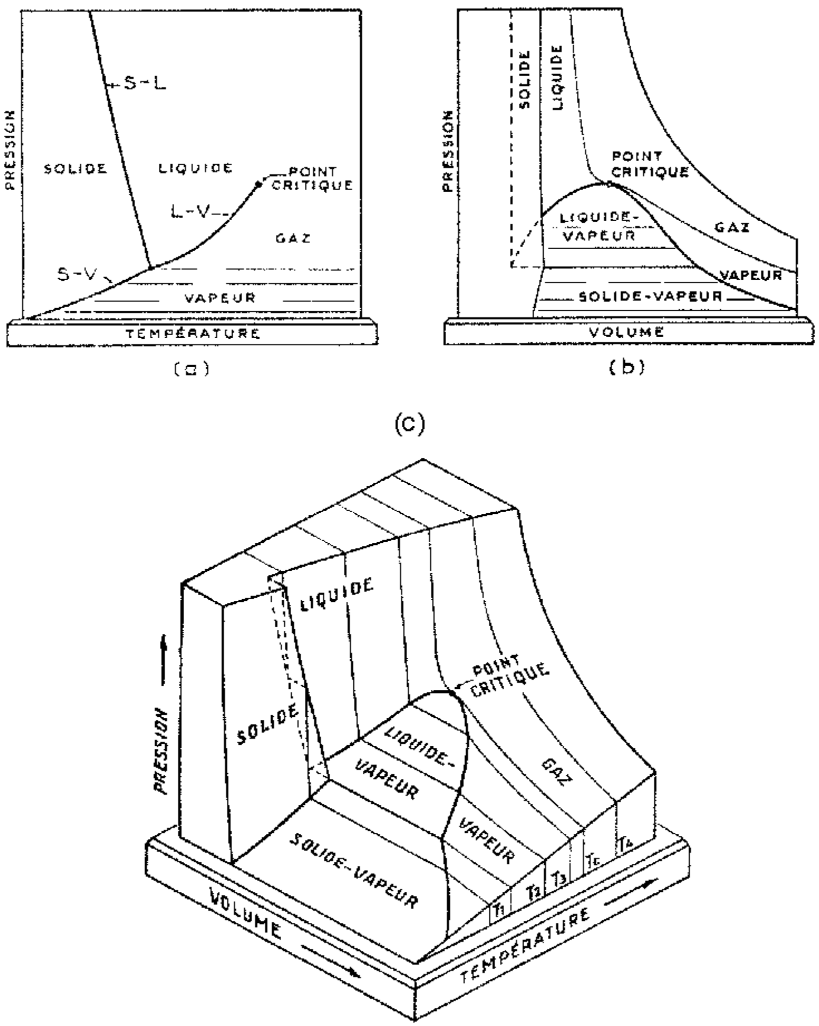
James Lutsko

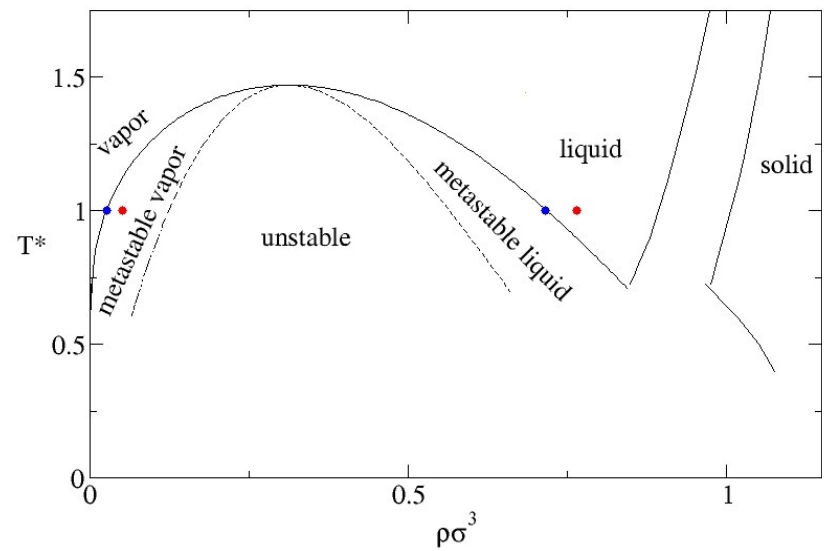
2023-2024

AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

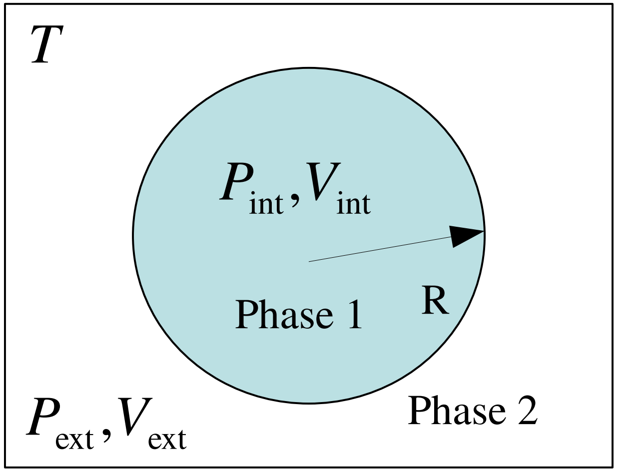
- L'auto-assemblage: Nucleation
  - Modele de l'amas: “capillary model”.
  - Thermodynamics
  - Becker-Doring model
  - Zeldovich equation
  - Taux de nucléation
- Nanoparticules cristalline
  - Structure cristalline
  - Indices de Miller
  - Tension de surface
  - Forme des Cristaux
  - Transistions de phase
- Proprietes electronique des agregats

A simple but realistic example: Liquid-vapor transition





Modele de l'Amas : "Capillary model"



L'energie libre (ensemble généralisé)

$$\Omega = V(R)\omega_1 + S(R)\gamma_{12} + (V - V(R))\omega_2$$

ω est l'energie volumique par unite de volume, γ est l'energie surface

Minimisez par rapport à R:

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial R} \rightarrow S(R)\omega_1 + S'(R)\gamma_{12} = S(R)\omega_2$$

Si $\omega_i = \omega(\rho_i)$ on droit minimiser par rapport aux densities:

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \rightarrow \frac{\partial \omega(\rho_i)}{\partial \rho_i} = 0$$

Rappelez-vous que $\omega(\rho) = f(\rho) - \mu\rho \rightarrow \omega'(\rho) = f'(\rho) - \mu$

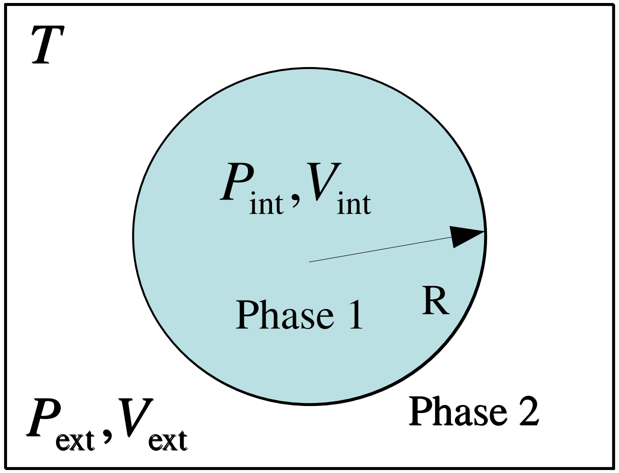
Donc, $f'(\rho_i) = \mu \rightarrow \omega(\rho_i) = f(\rho_i) - f'(\rho_i)\rho_i = -P(\rho_i)$

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial R} \rightarrow -P(\rho_1) + \frac{S'(R)}{S(R)}\gamma_{12} = -P(\rho_2)$$

Equation de Laplace: $$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma_{12}}{R}$$

Modele de l'Amas : “Capillary model”

L'energie libre (ensemble canonique)



$$F = V(R)\, f_1 + S(R)\gamma_{12} + (V - V(R))\, f_2$$

f est l'energie volumique par unite de volume,
est c'est N qui est constante: $\rho_1 V(R) + \rho_2 (V - V(R)) = N$

Minimiser par rapport à R (assume ρ_1 constant)

$$0 = \frac{\partial F}{\partial R} = S(R) f_1 + S'(R)\gamma_{12} - S(R) f_2 + (V - V(R)) f'_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial R}$$

$$S(R)(f_1 - f'_2 \rho_1) + S'(R)\gamma_{12} = S(R)(f_2 - f'_2 \rho_2)$$

Minimize par rapport à la premiere densitie: $0 = V(R)\, f'_1 + (V - V(R))\, f'_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial \rho_1} = V(R)(f'_1 - f'_2)$

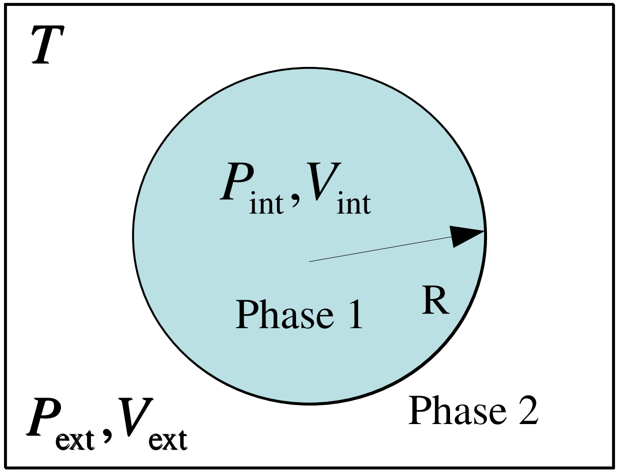
Puis, c'est la même qu'avant sauf $\rho_2 = \frac{N - \rho_1 V(R)}{(V - V(R))} = \frac{N}{V} + \left(\frac{N}{V} - \rho_1\right)\frac{V(R)}{V} + \ldots$

Donc, la deux calcul (dans l'ensemble canonique est dans l'ensemble généralisé) sont équivalent dans la limit $V \rightarrow \infty$

En fait et en general, les ensembles sont equivalent dans ce cas.

Modele de l'Amas : “Capillary model”

Par ailleurs, un methode plus simple dans l'ensemble canonique:



$$dF = -SdT - PdV + \gamma\, dA$$

$$dF = -SdT - P_{int}\, dV_{int} - P_{ext}\, dV_{ext} + \gamma\, dA$$

$$V_{int} = \frac{4\pi}{3} R^3 \qquad dV_{int} = 4\pi R^2 dR$$

$$V_{ext} = V - V_{int} \qquad dV_{ext} = -dV_{int}$$

$$A = 4\pi R^2 \qquad dA = 8\pi R\, dR$$

$$0 = dF = \left(-P_{int} + P_{ext}\right) 4\pi R^2 dR + \gamma\, 8\pi R$$

Equation de Laplace:

$$P_{int} = P_{ext} + \frac{2\gamma}{R}$$

Energie libre

Energie libre de Helmholtz (ensemble canonique):

$$F(\rho;T,V)=f(\rho;T)V$$

Gaz parfait:

$$\beta f(\rho;T)\equiv\beta f_{id}(\rho;T)=\rho\ln\rho-\rho$$

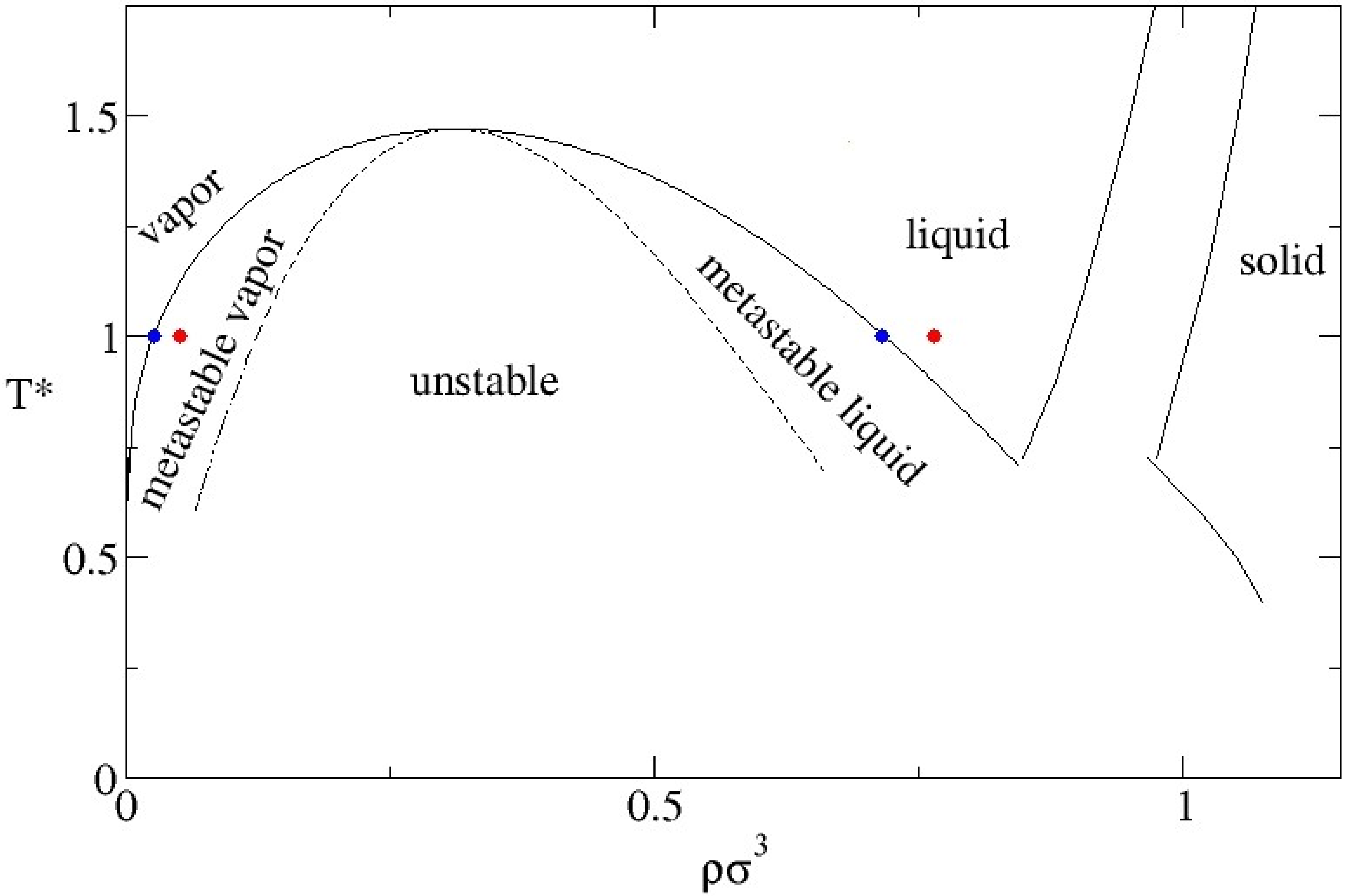
Gaz hard-sphere avec diametre d (Carnahan-Starling approximation):

$$\beta f_{hs}(\rho;T)=\beta f_{id}(\rho;T)+\rho\eta\frac{4-3\eta}{(1-2\eta)^2},\quad \eta=\frac{4\pi}{3}(d/2)^3\rho=\frac{\pi}{6}\rho d^3$$

Champ moyenne (van der Waals):

$$\beta f(\rho;T)=\beta f_{hs}(\rho;T)-\frac{1}{2}a\rho^2 \qquad a=\beta\int v_{\text{att}}(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$

Les transitions de phase



Coexistence de deux phase: $p_1 = p_2, \quad , f_1 = f_2$

Crystallization is a hot topic …

MENU nature
International journal of science

Letter | Published: 26 June 2019

Observing crystal nucleation in four dimensions using atomic electron tomography

Jihan Zhou, Yongsoo Yang, Yao Yang, Dennis S. Kim, Andrew Yuan, Xuezeng Tian, Colin Ophus, F
Sun, Andreas K. Schmid, Michael Nathanson, Hendrik Heinz, Qi An, Hao Zeng, Peter Ercius & Jianwei
Miao

Science Contents News Careers Journals

SHARE

REVIEW

Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments

James J. De Yoreo[1,2], Pupa U. P. A. Gilbert[3,4,*], Nico A. J. M. Sommerdijk[5,6], R. Lee Penn[7], Stephen Whitelam[8], Derk Joeste...
+ See all authors and affiliations

Science 31 Jul 2015:
Vol. 349, Issue 6247, aaa6760
DOI: 10.1126/science.aaa6760

AAAS Become a Member

Science Contents News Careers

SHARE

Controlling Zeolite Nucleation

+ See all authors and affiliations

Science 06 Jan 2012:
Vol. 335, Issue 6064, pp. 11
DOI: 10.1126/science.335.6064.11-f

nature COMMUNICATIONS high-quality research papers

nature > nature communications > articles > article

MENU nature COMMUNICATIONS

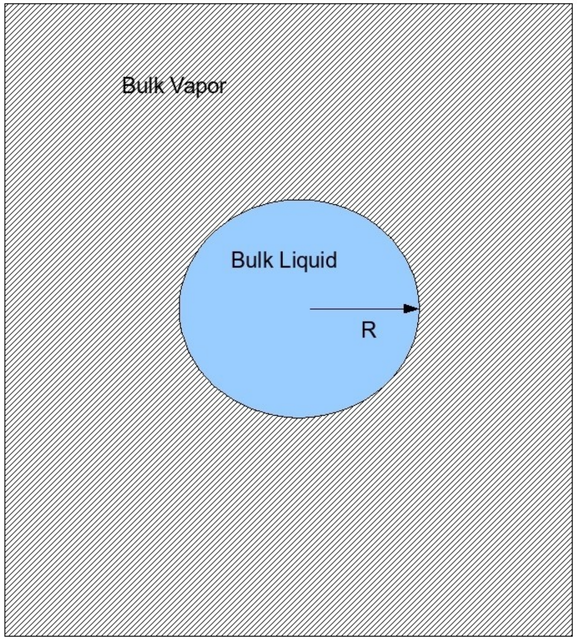
Article | Open Access | Published: 03 December 2014

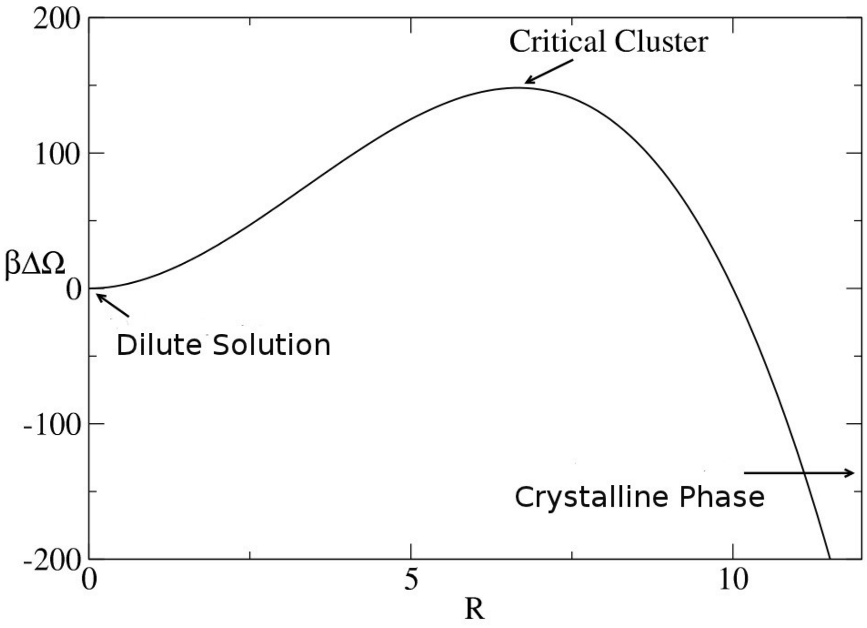
Observing classical nucleation theory at work by monitoring phase transitions with molecular precision

Mike Sleutel, Jim Lutsko, Alexander E.S. Van Driessche, Miguel A. Durán-Olivencia & Dominique Maes

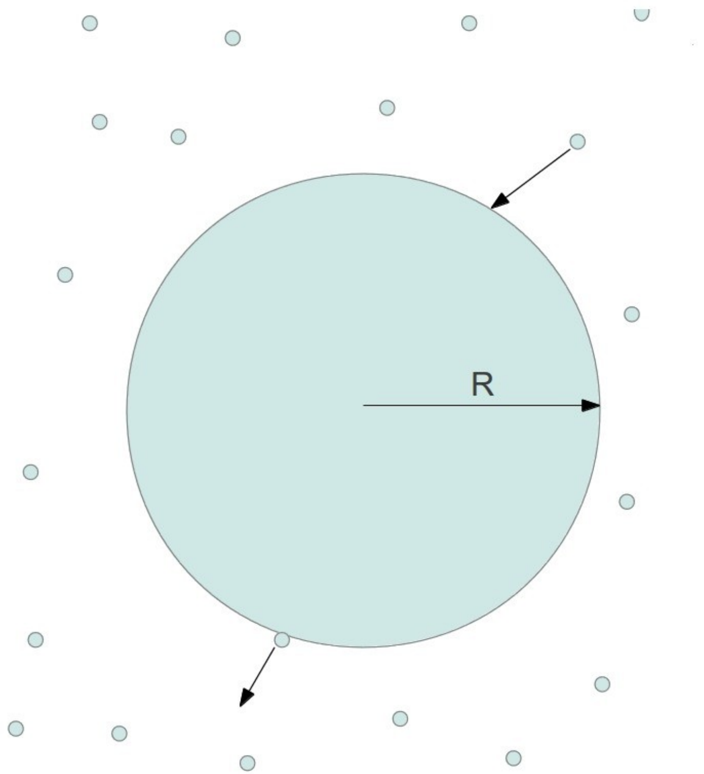
Nature Communications **5**, Article number: 5598 (2014) | Download Citation

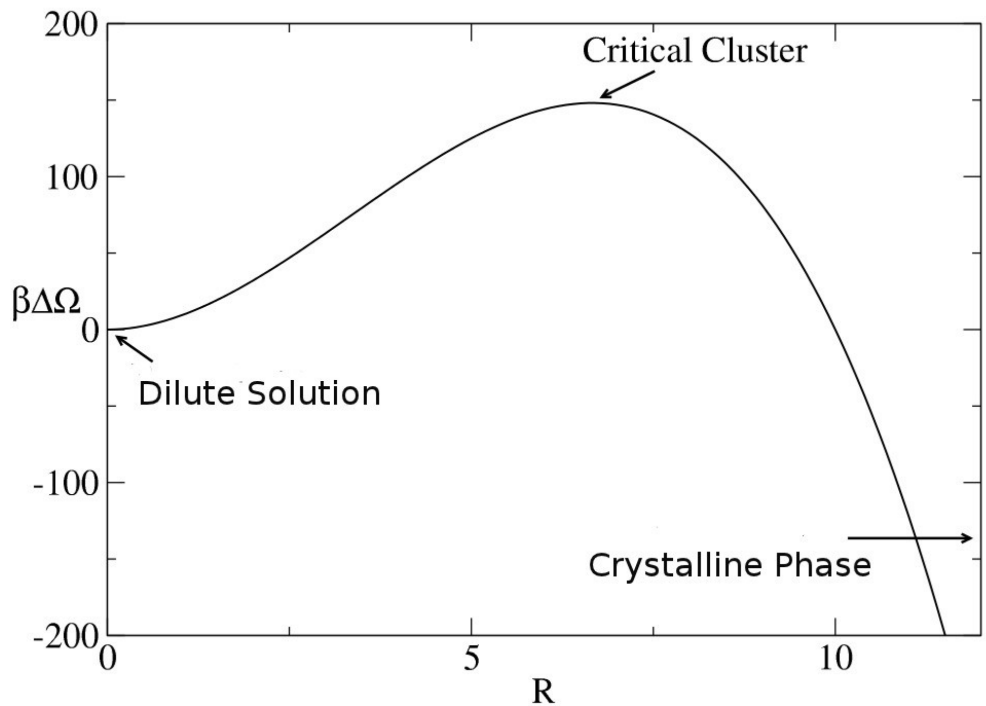
Les transitions de phase : le processus





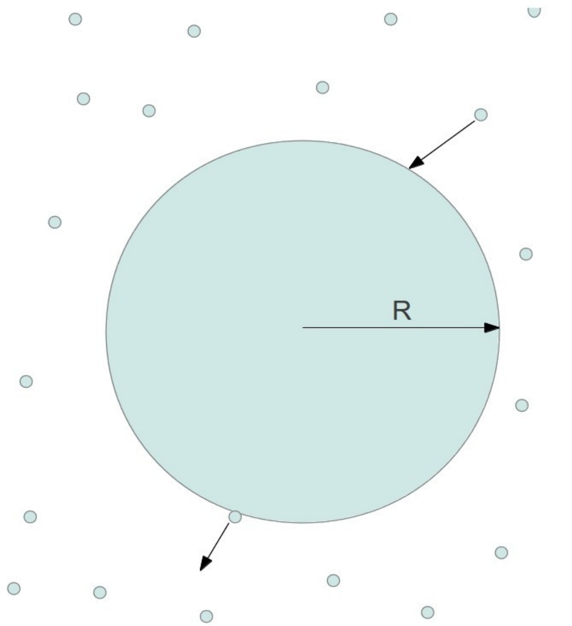
Classical Nucleation Theory (CNT) : Thermodynamics

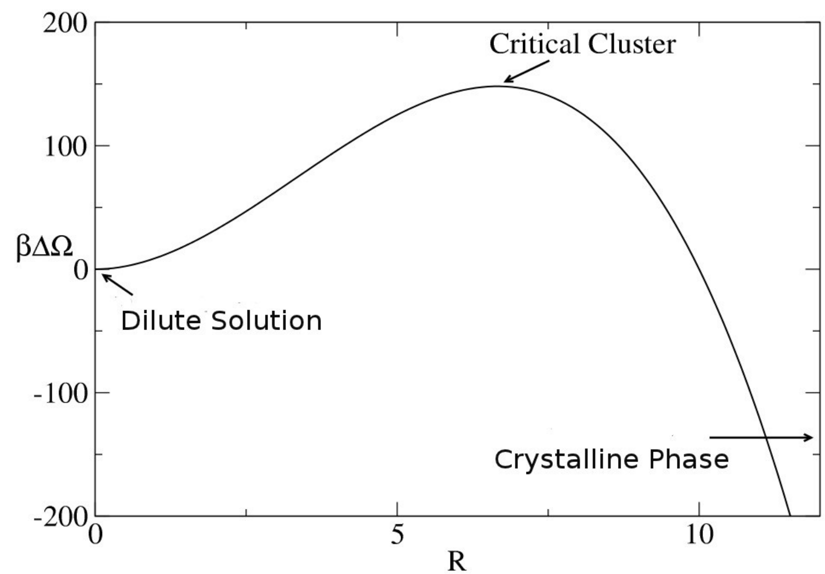




$$\Omega = V(R)\omega_2 + S(R)\gamma + (V - V(R))\omega_1$$
$$= V(R)\Delta\omega + S(R)\gamma + V\omega_1$$
$$\Delta\Omega = V(R)\Delta\omega + S(R)\gamma$$

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics





Monomer attachment/detachment (Becker-Doring c. 1930):

$$\frac{dc_n}{dt} = \left(f_{n-1} c_{n-1} c_1 - g_n c_n \right) - \left(f_n c_n c_1 - g_{n+1} c_{n+1} \right)$$

f_n, g_n sont les taux de fixation et de détachement des monomères

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics

Monomer attachment/detachment (Becker-Doring c. 1930):

$$\frac{dc_n}{dt}=\left(f_{n-1}c_{n-1}c_1-g_n c_n\right)-\left(f_n c_n c_1-g_{n+1}c_{n+1}\right)$$

Si l'on developper pour $n\gg 1, c_n(t)\rightarrow c(n,t)$ etc.

$$f(n-1)=f(n)-f'(n)+\frac{1}{2}f''(n)+\ldots$$

on se trouve

$$\frac{dc(n,t)}{dt}=\frac{\partial}{\partial n}\left(\left(g(n)-f(n)\right)c(n,t)+\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial n}\left(f(n)+g(n)\right)c(n,t)+\ldots\right)$$

“Tunitskii equation”

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics

Monomer attachment/detachment (Becker-D̈oring c. 1930):
Si l'on demande aussi la condition de bilan détaillé ("detailed balance"),

$$f(n)e^{-\beta\Delta\Omega(n)} = g(n+1)e^{-\beta\Delta\Omega(n+1)}$$

est developpe comme

$$g(n) = f(n-1)e^{\beta\Delta\Omega(n)-\beta\Delta\Omega(n-1)}$$
$$= f(n) - \frac{\partial f(n)}{\partial n} + f(n)\frac{\partial\beta\Delta\Omega(n)}{\partial n} + \dots$$

on trouve une resultat trés connu, l'equation de Zeldovich (1942):

$$\frac{dc(n,t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial n}\left(-f(n)\frac{\partial\beta\Delta\Omega}{\partial n} + f(n)\frac{\partial}{\partial n}\right)c(n,t)$$

Notez qu'il semble un équation de type Fokker-Planck.

Classical Nucleation Theory (CNT) : Nucleation rates

Si l'on commence avec une solution de monomères, éventuellement un cristal sera nucléée et il va consommer les monomères. C'est une
processus pas soutenu. Mais, si l'on ajouter des monomères est si l'on enleve des amas post-critique, on peut faire une état stationairre. Dans ce cas, la solution de l'equation Zeldovich est facile:

$$0 = \frac{dc(n,t)}{dt} = \frac{\partial}{\partial n}\left(-f(n)\frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n} + f(n)\frac{\partial}{\partial n}\right)c(n,t)$$

$$J = -f(n)\frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n}c(n,t) + f(n)\frac{\partial}{\partial n}c(n,t)$$

$$= -f(n)e^{-\beta \Delta \Omega}\frac{\partial}{\partial n}e^{\beta \Delta \Omega}c(n,t)$$

$$c(n) = A e^{-\beta \Delta \Omega(n)} + B e^{-\beta \Delta \Omega} \int_1^n e^{\beta \Delta \Omega(n')} / f(n')\, dn'$$

Alors, car c (n *) = 0, la solution est $c(n) = B e^{-\beta \Delta \Omega} \int_n^{n^*} e^{\beta \Delta \Omega(n')} / f(n')\, dn'$

Classical Nucleation Theory (CNT) : Nucleation rates

On peut écrire le résultat comme

$$c(n)=c(1)e^{-\beta(\Omega(n)-\Omega(1))}\int_n^{n^*} e^{\beta\Delta\Omega(n')}/f(n')dn'/\int_1^{n^*} e^{\beta\Delta\Omega(n')}/f(n')dn'$$

La taux est simplement la flux:

$$\begin{aligned} J &= -f(n)e^{-\beta\Delta\Omega}\frac{\partial}{\partial n}e^{\beta\Delta\Omega}c(n,t) \\ &= c(1)\left(\int_1^{n^*} e^{\beta\Delta\Omega(n)}/f(n)dn\right)^{-1} \end{aligned}$$

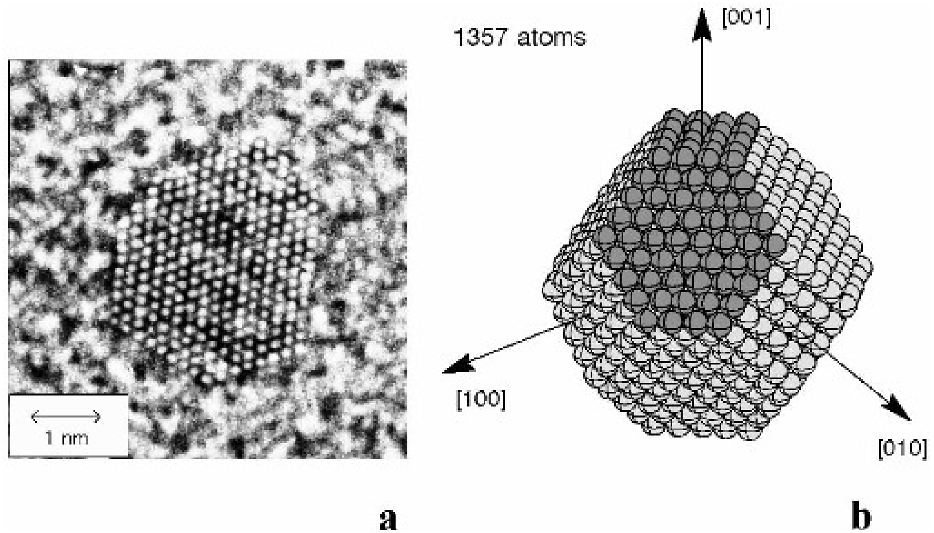
Un évaluation par “steepest descent” donne le resultat

$$J \approx c_1 f(n_c)\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sqrt{|\Delta\beta\Omega''(n_c)|}\exp(-\Delta\beta\Omega(n_c))$$

AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

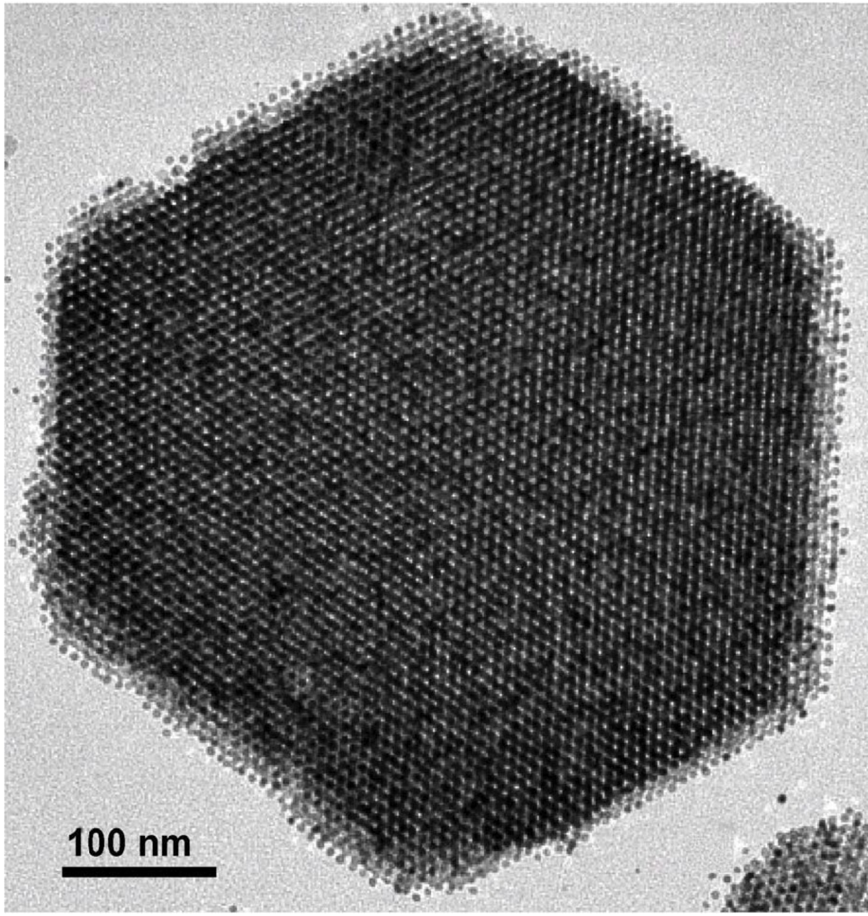
- L'auto-assemblage: Nucleation
  - Modele de l'amas: “capillary model”.
  - Thermodynamics
  - Becker-Doring model
  - Zeldovich equation
  - Taux de nucléation
- Nanoparticules cristalline
  - Structure cristalline
  - Indices de Miller
  - Tension de surface
  - Forme des Cristaux
  - Transistions de phase
- Proprietes electronique des agregats

NANOPARTICULES CRISTALLINES



Co nanoparticle

M. Jamet et al., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 4676



$CoPt_3$ nanoparticle

Shevchenko, O'Brien, Murray (Columbia, IBM)

Structure des cristaux

Structure: Réseau Bravais avec une ou plusieurs molécules positionné par rapport au point du réseau.

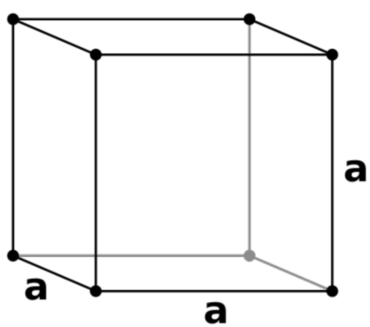
Les point du réseau sont donnés comme:

$$\mathbf{R}_i = n_1\,\mathbf{a}_1 + n_2\,\mathbf{a}_2 + n_3\,\mathbf{a}_3$$

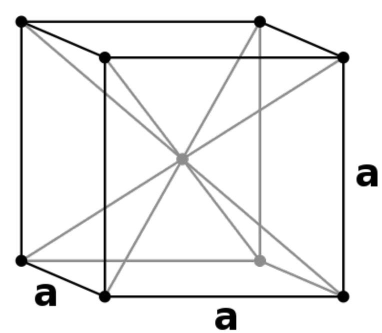
ou $\{\mathbf{a}_i\}$ sont **les vecteur de bases du réseau** est $\{n_i\}$ sont des nombres entiers.

paramètre du réseau

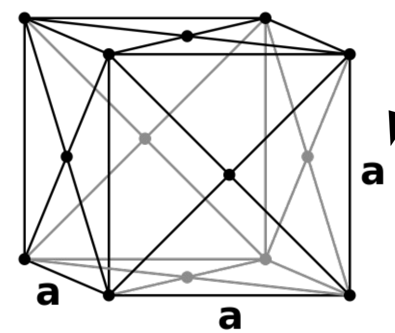
Cellule unitaire



Simple Cubic (N_{nn}=6)



Body-Centered Cubic (N_{nn}=8)



Face-Centered Cubic (N_{nn}=12)

http://en.wikipedia.org/wiki/Face-centered_cubic

Structure des cristaux (suite)

Réseau réciproque :tous les vecteurs d'onde qui sont périodique sur le réseau :

$$\exp\left(i\boldsymbol{K}_j\cdot(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_l)\right)=\exp\left(i\boldsymbol{K}_j\cdot\boldsymbol{r}\right)\rightarrow\boldsymbol{K}_j\cdot\boldsymbol{R}_l=2\pi n\delta_{jl}, \qquad n\in\mathbb{Z}$$

Il s'ensuite que $\mathbf{K}=\sum_{j=1}^{d}m_j\mathbf{b}_j$

ou $\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j=2\pi\delta_{ij}\rightarrow\boldsymbol{b}_1=2\pi\dfrac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}$

FCC<->BCC SC<->SC

Surfaces : Indices de Miller 1

Théorème: pour chaque famille de plans du réseau séparés par une distance “d”, il ya des vecteurs du réseau réciproque perpindicular les plans et la plus courte a une longueur de 2π/d.

(Apres Mermin and Ashcroft, “Solid State Physics”, Holt, Reinhard and Winston, 1976, PA.)

Preuve:

Si la normale aux plans est $\hat{\boldsymbol{n}}$, la vecteur $\boldsymbol{K}=2\pi\hat{\boldsymbol{n}}/d$ est dans la réseau réciproque:

Parce-que si $\boldsymbol{R}_i \in \text{plane } m_i$ et $\boldsymbol{R}_j \in \text{plane } m_j$

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i &= \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_j+\boldsymbol{K}\cdot\left(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j\right)\\
&= \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_j+\boldsymbol{K}\cdot\left\{\left(m_i-m_j\right)d\,\hat{\boldsymbol{n}}+\left(\boldsymbol{R}_i-\boldsymbol{R}_j\right)_{\text{perp}}\right\}\\
&= \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_j+2\pi\left(m_i-m_j\right)\\
&= 2\pi\left(m_i-m_0\right) \text{ parceque } \boldsymbol{R}_0=\boldsymbol{0}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \exp\left(i\,\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{R}_i\right)=\exp\left(i\,2\pi\left(m_i-m_0\right)\right)=1$$

Surfaces: Indices de Miller 2

Les indices de Miller d'un plan du réseau sont les coordonnées du plus petit vecteur du réseau réciproque qui soit normal à ce plan, par rapport à un ensemble spécifié de vecteurs de bases. Un plan d'indices de Miller (*h*,*k*,*l*) est donc normal au vecteur du réseau réciproque:

$$\boldsymbol{K} = h\,\boldsymbol{b}_1 + k\,\boldsymbol{b}_2 + l\,\boldsymbol{b}_3\,,\ \ (h, k, l)$$ des entiers sans facteur commun

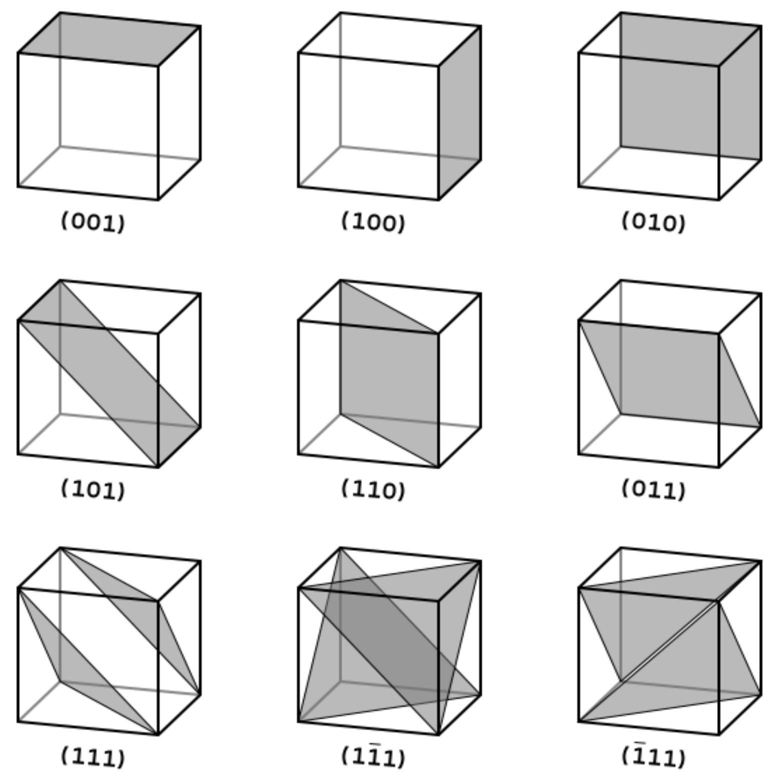
Alternative: $\boldsymbol{b}_i \cdot \boldsymbol{a}_j = 2\pi\,\delta_{ij}$

Eq. pour plane $\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r} = A$

$$\boldsymbol{r} = x_1\,\boldsymbol{a}_1 \rightarrow\ \ A = \boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{r} = x_1\,\boldsymbol{K}\cdot\boldsymbol{a}_1 = 2\pi\,x_1\,h$$

donc, $h = A/x_1,\ \ldots k = A/x_2\ \ldots\ l = A/x_3$

$$\rightarrow h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

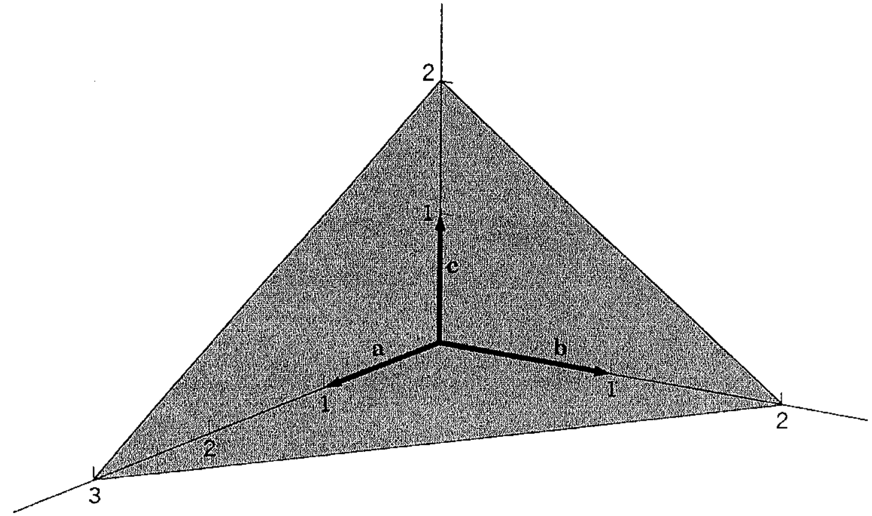


http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Miller_Indices_Cubes.svg&page=1

Surfaces : Indices de Miller 3

Les intersections avec les axes sont:

$$h:k:l=\frac{1}{x_1}:\frac{1}{x_2}:\frac{1}{x_3} \quad \rightarrow \quad \frac{h}{k}=\frac{x_2}{x_1}, \quad \frac{h}{l}=\frac{x_3}{x_2}$$



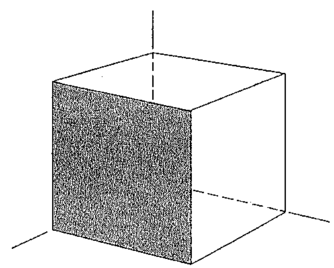
Example

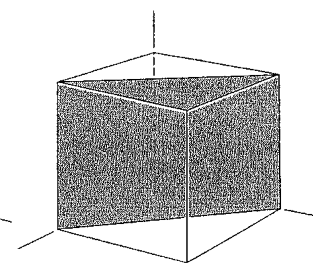
$$x_1=3, x_2=2, x_3=2$$

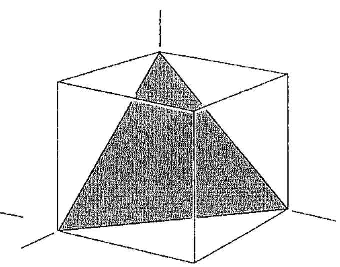
$$x_1=3, x_2=2 \rightarrow \frac{h}{k}=\frac{2}{3} \rightarrow 3h=2k$$

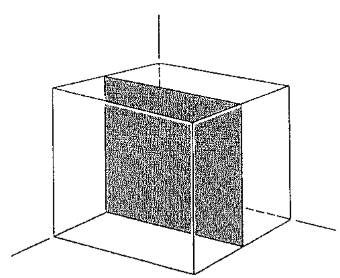
$$x_1=3, x_3=2 \rightarrow \frac{h}{l}=\frac{2}{3} \rightarrow 3h=2l$$

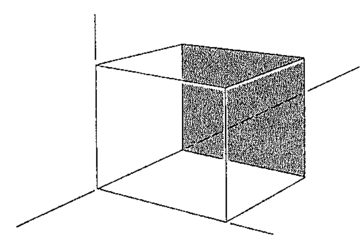
$$\rightarrow (hkl)=(2,3,3)$$


(100)


(110)

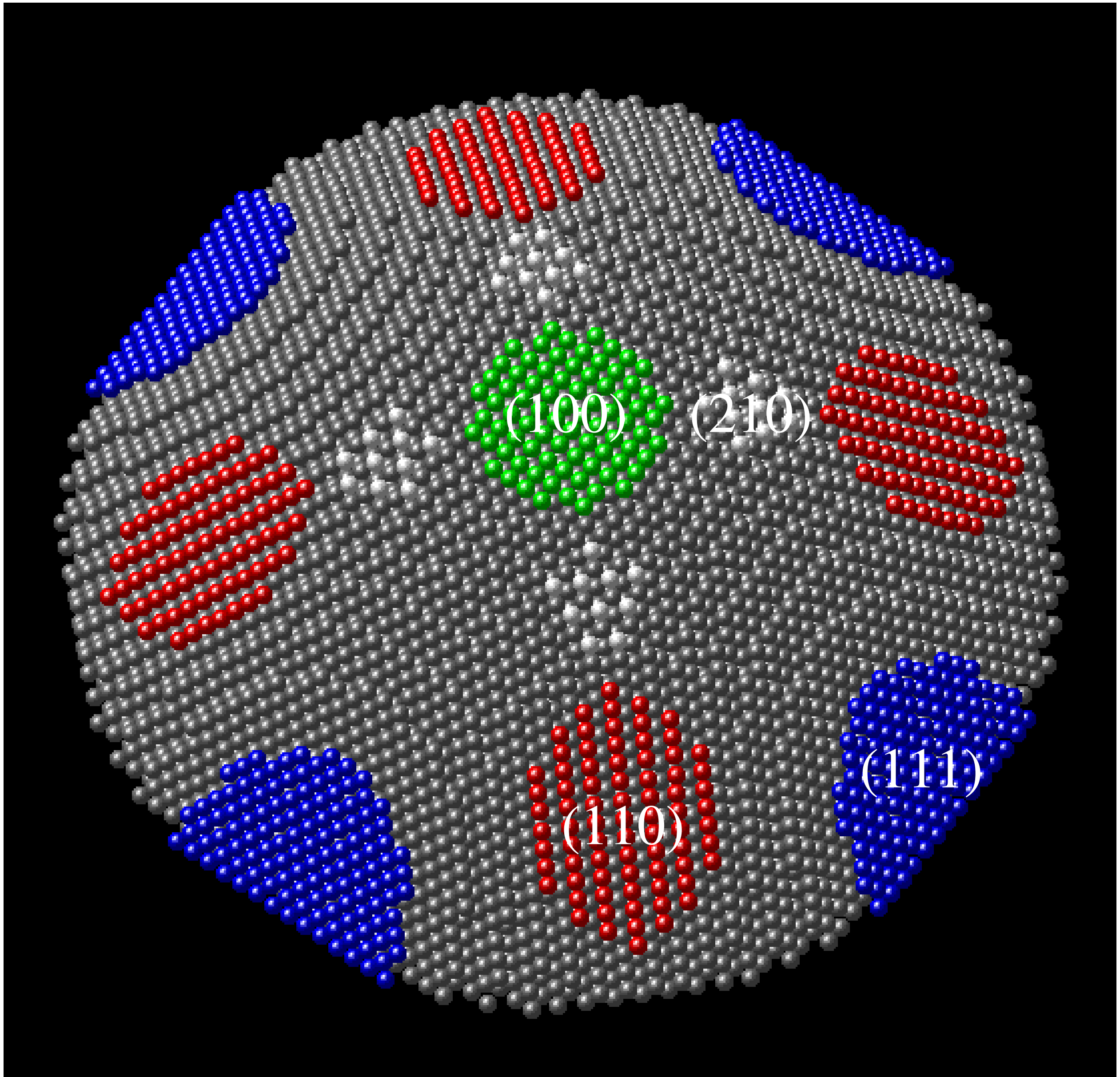

(111)


(200)


($\bar{1}00$)

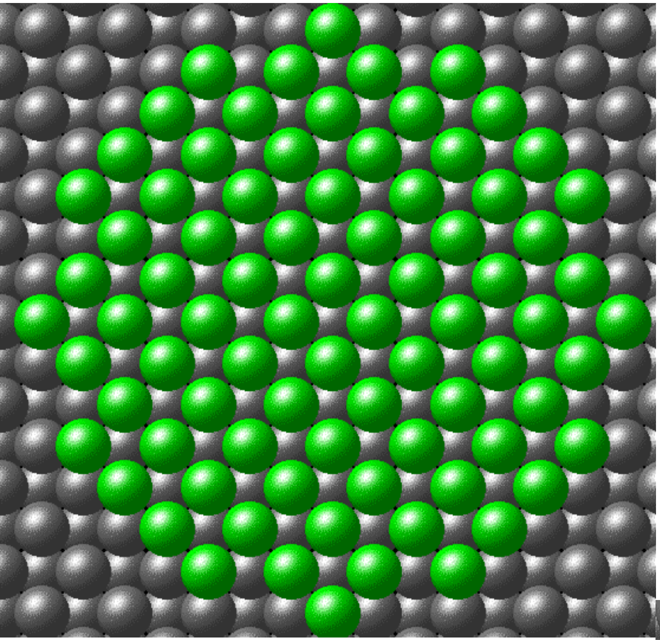
Surfaces : Indices de Miller 4

cristal cubique faces centrées



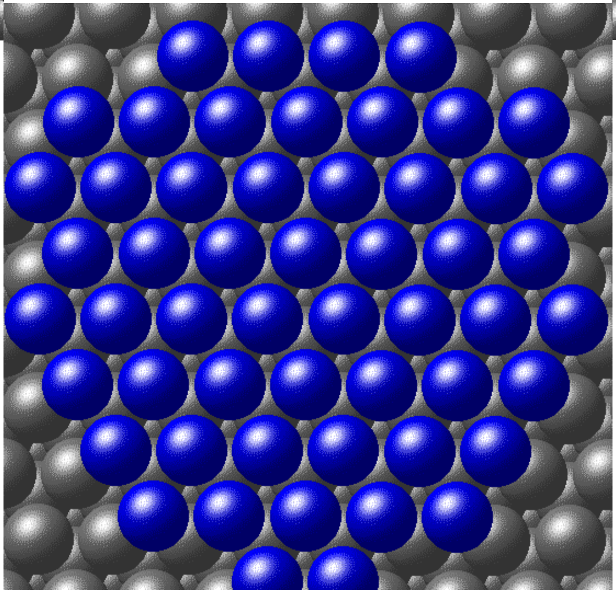
Surfaces : Indices de Miller 5

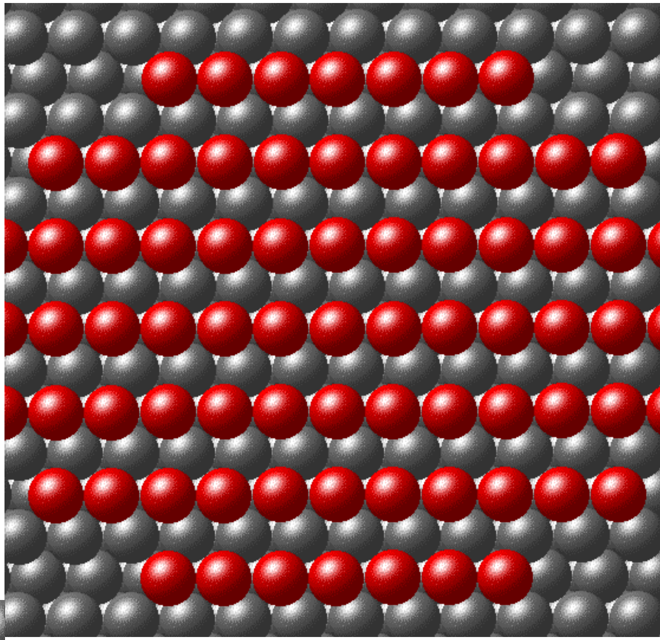
cristal cubique faces centrées



(100)

(111)





(110)

Surfaces: Propriétés

Souvent, la propriété la plus importante de surfaces différentes sont leurs densités.

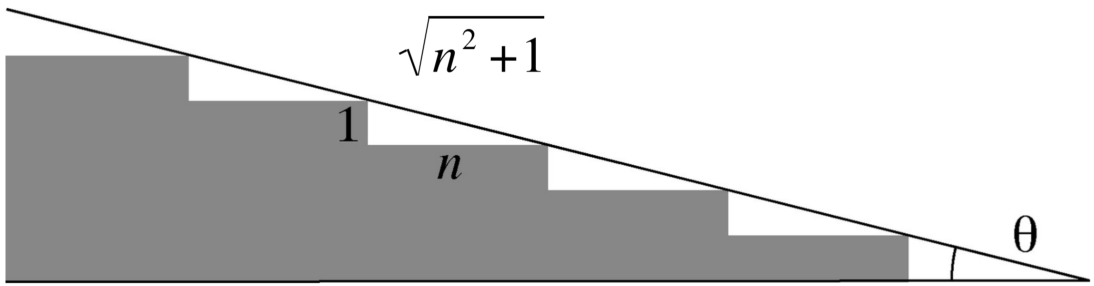
Volume du cellule unitaire: $V = \left| \vec{a}_1 \cdot \left(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3 \right) \right|$

Densité des pointes sur un plan de réseau: $\sigma = d / v$

Les plus denses plans:

FCC: (111)
BCC: (110)
SC : (100)

TENSION DE SURFACE: ANISOTROPIE



Energie d'un atome de terrace: a

Energie d'un atome de marche: b

Energie par unité de surface: $$\gamma = \frac{an+b}{\sqrt{n^2+1}}$$

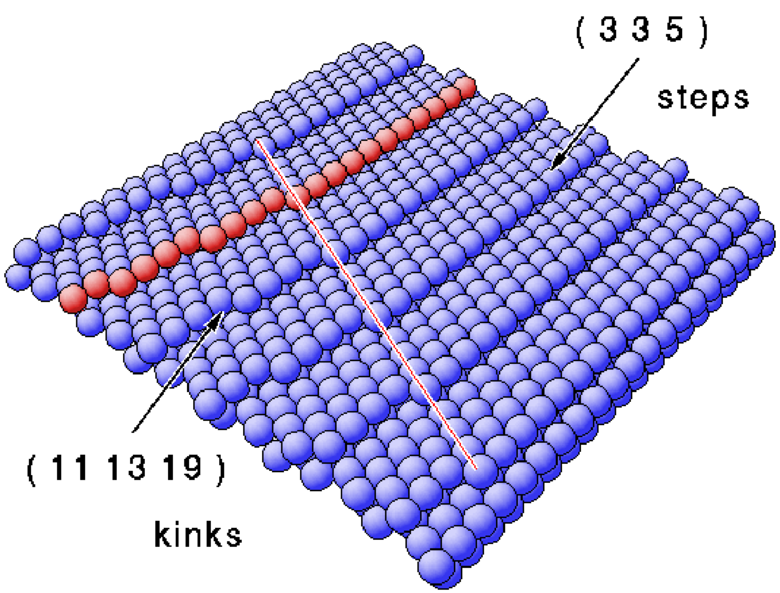
$$\frac{n}{\sqrt{n^2+1}} = \cos\theta$$

Angle entre le plan de surface et les terraces: θ

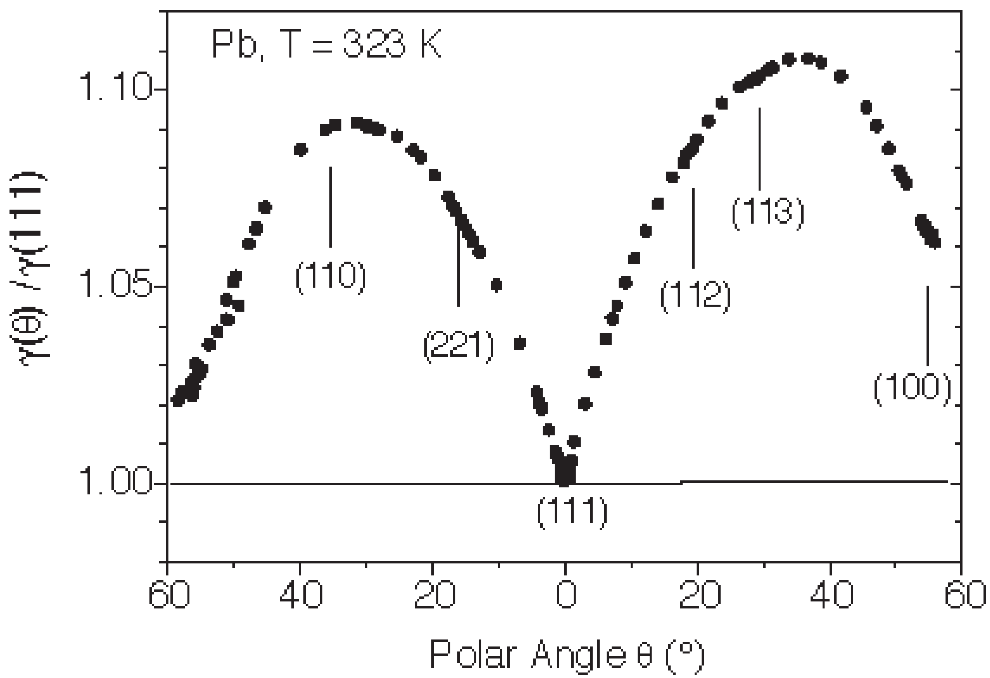
$$\frac{1}{\sqrt{n^2+1}} = \sin\theta$$

Tension superficielle: $$\gamma(\theta) = a\cos\theta + b\left|\sin\theta\right|$$

TENSION DE SURFACE: ANISOTROPIE



High Miller indexed fcc surface with steps / kinks



H. P. Bonzel, *3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM*, Phys. Rep. **385** (2003) 1-67

FORME DES CRISTAUX

La forme d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface

(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Energie libre: $$dF = -P_F dV_F - P_C dV_C + \oint \gamma \, dA$$

F = phase fluide

C = cristal

conservation du volume: $$dV_F = -dV_C$$

$$dF = -(P_C - P_F) dV_C + \oint \gamma \, dA = 0$$

Energie de surface minimum: $$\min \oint \gamma(\mathbf{n}) dA$$

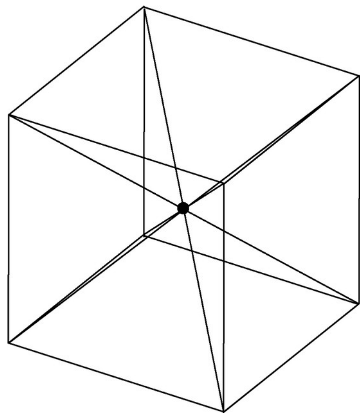
contrainte de volume constant: $$\int dV = \mathrm{Cst}$$

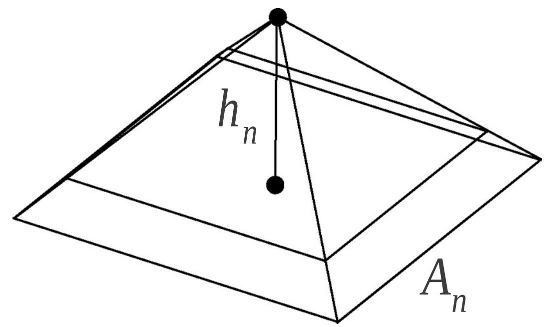
FORME DES CRISTAUX (suite)

La forme d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface

(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Décomposition du cristal en domaines pyramidaux:





Parce-que la pyramid est autosimilaire ("self-similar") comme fonction de la distance au-dessous la point, la surface d'une section varie comme $A(h)=A(h_0)\times(\frac{h}{h_0})^2$ indépendamment de la forme.

Donc, la volume est $\int_0^{h_n} A(z)\,dz=\frac{1}{3}A_n h_n$

FORME DES CRISTAUX (suite)

La forme d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface

(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Il s'ensuite que

$$A_n(h) = A_n(h_0)\, h_n^2 \rightarrow \delta A_n = 2(A_n/h_n)\,\delta h_n$$

$$V_n = \frac{1}{3} A_n h_n \rightarrow \delta V_n = A_n \delta h_n$$

Minimisez l'énergie de la surface à volume constante:

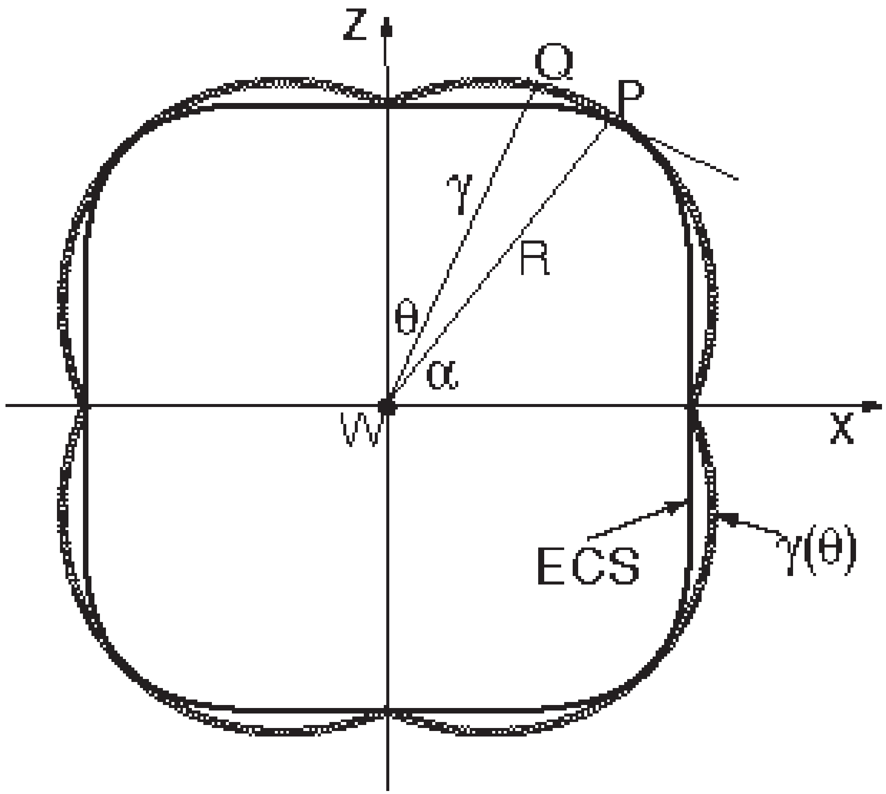
$$\delta(F - \lambda(V - V_0)) = \delta \Delta P\, V + \delta \sum A_n \gamma_n - \lambda\, \delta V - \delta\lambda(V - V_0)$$

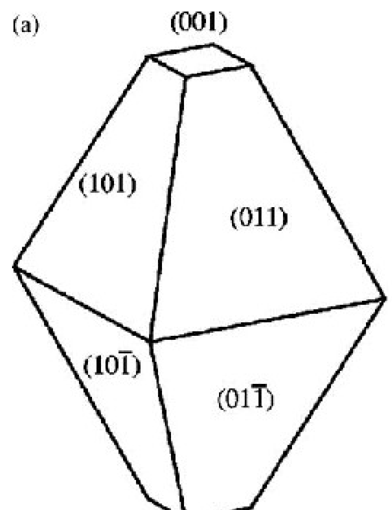
$$0 = \sum \left(\frac{2}{h_n} A_n \gamma_n - \lambda A_n + \Delta P\, A_n\right) \delta h_n + \delta\lambda(V - V_0)$$

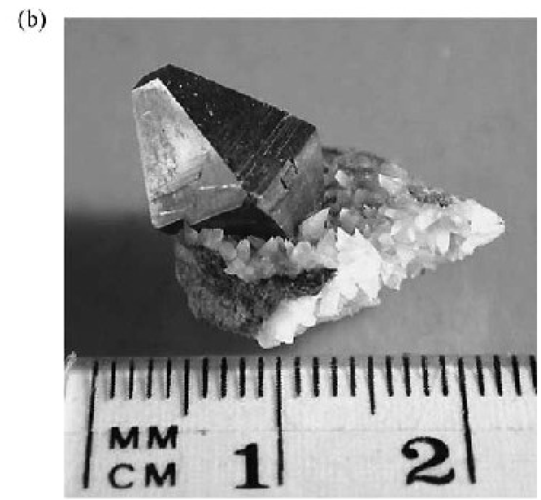
$$0 = \sum \left(\gamma_n - \frac{(\lambda - \Delta P)}{2} h_n\right) 2 A_n \frac{\delta h_n}{h_n} + \delta\lambda(V - V_0)$$

$$\rightarrow h_n = constant \times \gamma_n$$

CONSTRUCTION DE WULFF (1901)







U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53-229

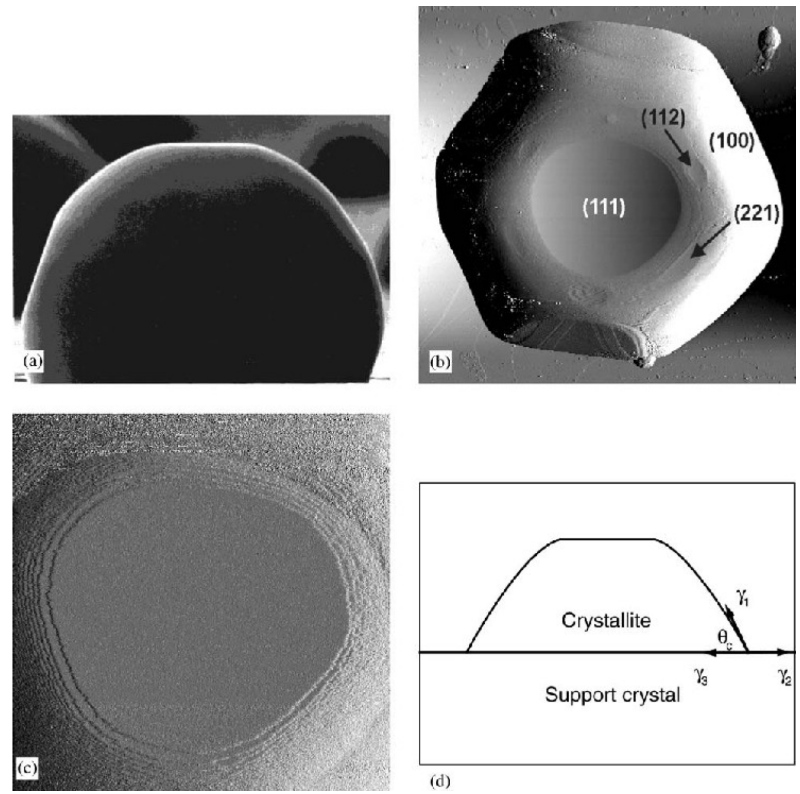
STRUCTURES D'EQUILIBRE 3D

$T = 0$: polyhèdre avec faces planes et arêtes anguleuses

$0 < T < T_R$: faces planes avec arêtes arrondies

$T_R < T$: surface arrondie

T_R : température de la transition rugueuse



(a) cristal de Pb vu dans la direction [110], $T = 300$ K

(b) Pb/Ru(001), $T = 323$ K, rayon des faces ~ 140 nm

(c) cristal de Pb, $T = 363$ K, rayon de la face (111) ~ 230 nm

H. P. Bonzel, *3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM*, Phys. Rep. **385** (2003) 1-67

STRUCTURES D’EQUILIBRE 3D

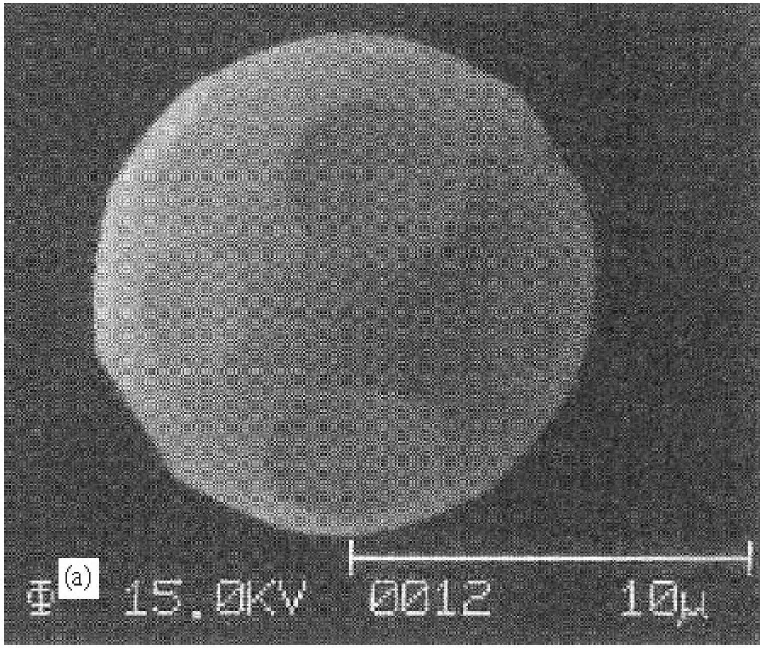
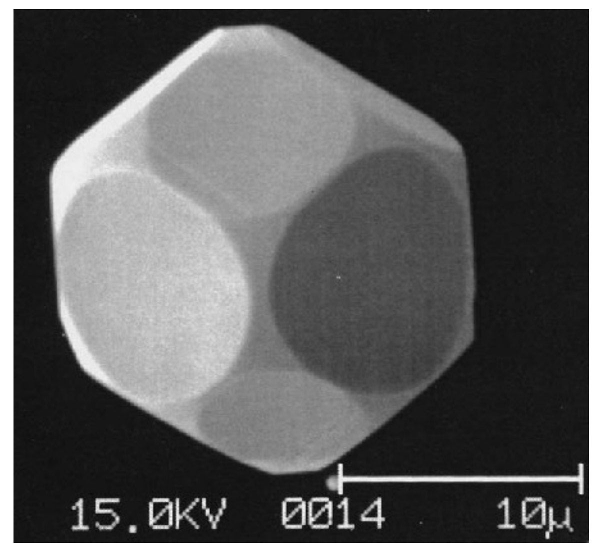
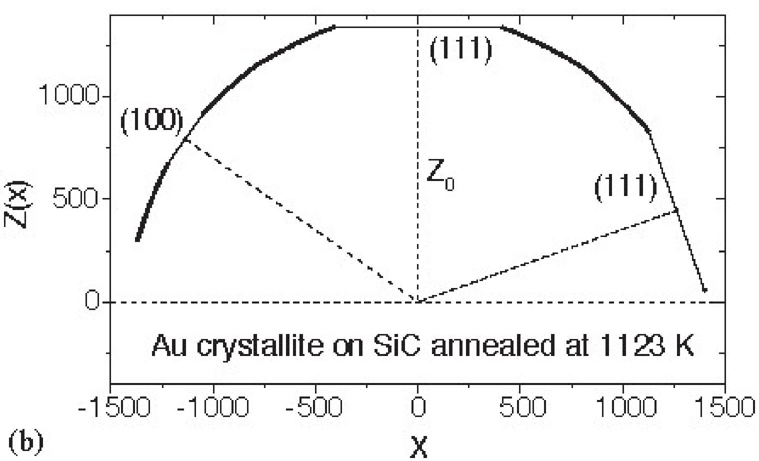


Image SEM d’un cristal de Au sur un substrat de SiC, incubation pendant 72h à T = 1123 K

Cristal d’un alliage de Ni avec 5% Pb et 0,08% Bi, à T = 548 K





(b)

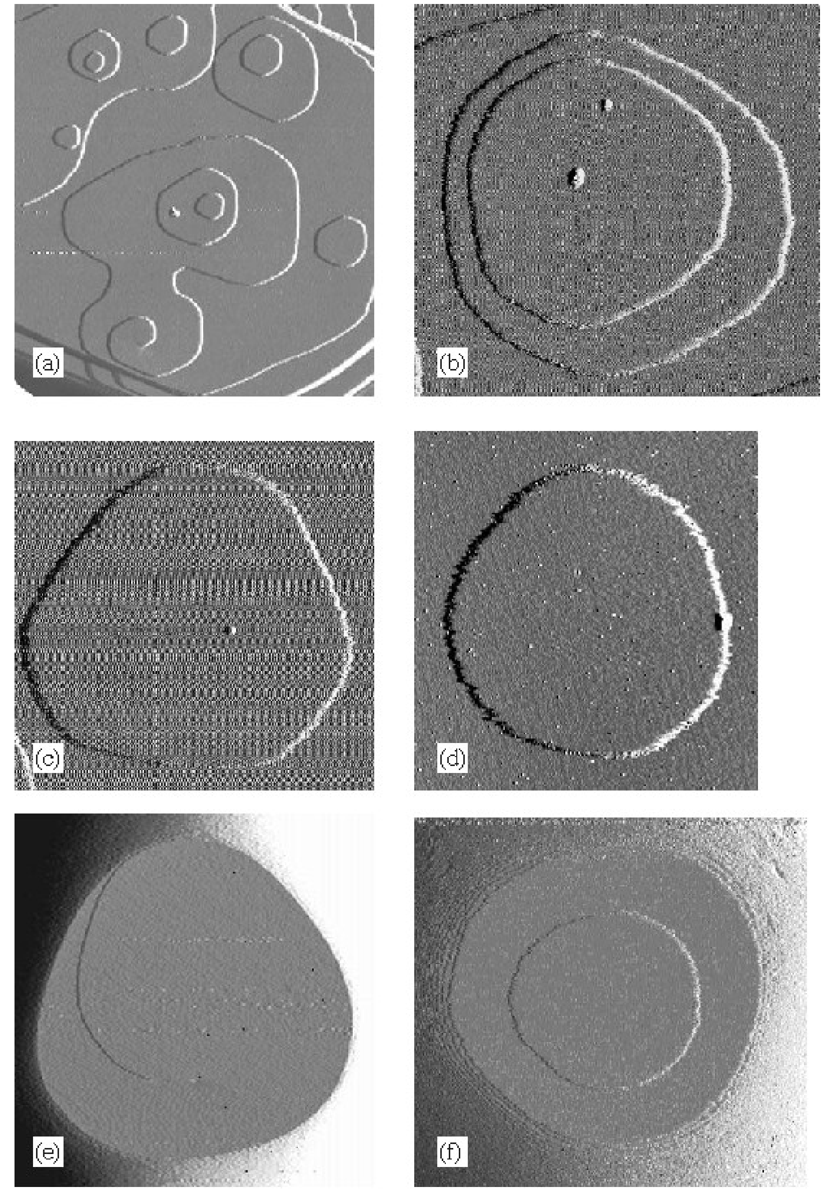
H. P. Bonzel, *3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM*, Phys. Rep. **385** (2003) 1-67

STRUCTURES D’EQUILIBRE 2D

tension de ligne (tension de surface à 1D)

$T = 0$: polygone
$T > 0$: îlot arrondi

La température de la transition rugueuse est nulle à 2D, car il n’y a pas de transition de phase à 1D.



Ilots sur une surface de Pb(111):
(a) T = 150 K, 250 nm x 250 nm
(b) T = 167 K, rayon de la face du dessus ~ 36 nm
(c) T = 172 K, rayon ~ 32 nm
(d) T = 277 K, rayon ~ 42 nm
(e) T = 308 K, rayon ~ 280 nm
(f) T = 323 K, rayon ~ 110 nm

H. P. Bonzel, *3D equilibrium crystal shapes in the new light of STM and AFM*, Phys. Rep. **385** (2003) 1-67

Il n'y a pas de transition de phase à 1D.

Théorème: Il n'ya pas de transition de phase dans un système 1D infinie si les interactions sont à courte portée. (Landau, 1950)

Preuve (l'idée):

	L'energie U	L'entropie $S = k_B \ln W$	$F=U-TS$
I: $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \ldots$	$-N\varepsilon$	0	$-N\varepsilon$
II: $\uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \ldots$	$-(N-2)\varepsilon \; +2\varepsilon$	$k_B \ln N$	$-(N-4)\varepsilon - k_B T \ln N$

$\Delta F = F_I - F_{II} = \; -4\varepsilon + k_B T \; \ln N \; > \; 0$ si *N* est assez grande.

Il n’y a pas de transition de phase à 1D.

Théorème: Il n'ya pas de transition de phase dans un système 1D infinie si les interactions sont à courte portée.

Preuve (Landau, 1950)

L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics I (Pergamon Press, New York,(1980).

S'il ya deux phases et une transition entre les deux, alors il ya une condition de coxistence. À la coexistence, le modèle capillaire donne

$$\Omega = L\omega + n\gamma + k_B T\left(\frac{n}{L}\ln\left(\frac{n}{L}\Lambda\right) - \frac{n}{L}\right)L$$

$$= L\omega + n\gamma + k_B T\left(n\ln(n) - n\left(1 - \ln\left(\frac{\Lambda}{L}\right)\right)\right)$$

Ce qui est nouveau, le dernier terme, est l'entropie d'une solution diluée des frontières (simplement, l'energie d'un gaz parfait). Mais,

$$\frac{\partial\Omega}{\partial n} = \gamma + k_B T\ln(n) + k_B T\ln\left(\frac{\Lambda}{L}\right) < 0, \qquad \text{si } \frac{\Lambda}{L} \Rightarrow 0$$

La bord de “courte porteé” est l'inverse du carré. D. Ruelle, Comm. Math. Phys. 9:267 (1968), F. J. Dyson, Comm. Math. Phys. 12:91 (1969).