

NANOPHYSIQUE

INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

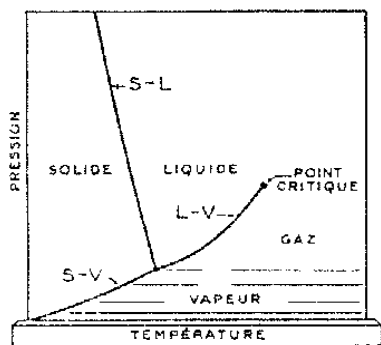
James Lutsko

2022-2023

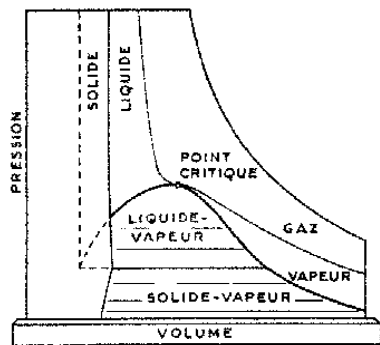
AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

- 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
 - Transitions de phase
- Propriétés électronique des agregats

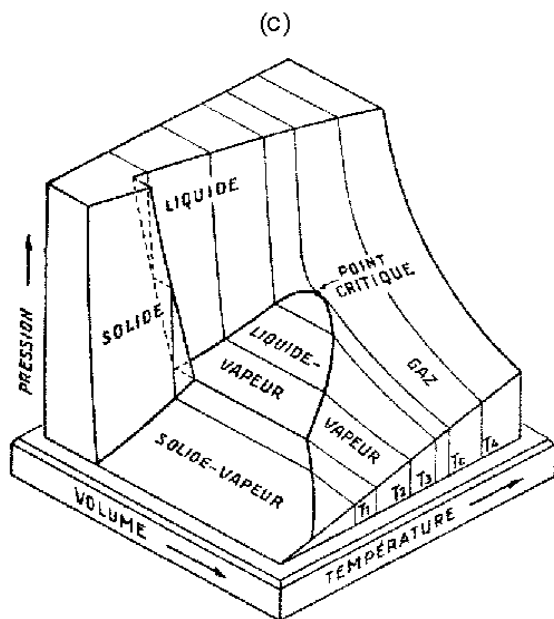
A simple but realistic example: Liquid-vapor transition



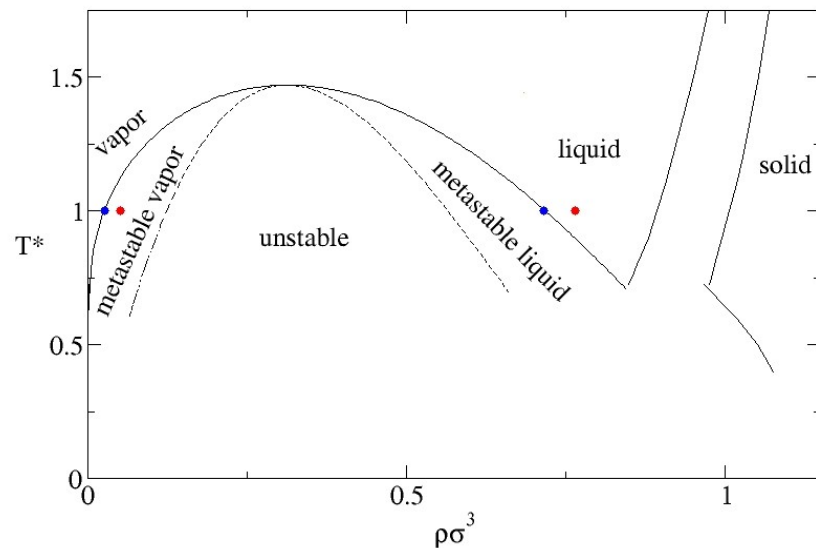
(a)



(b)



(c)



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:

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

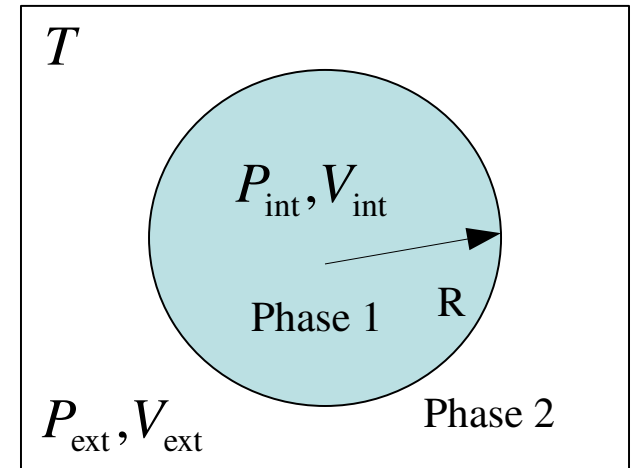
Si $\omega_i = \omega(\rho_i)$ on doit minimiser par rapport aux densities:

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

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:
$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2g}{R}$$

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 :

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

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

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

Minimize par rapport à la premiere densite:

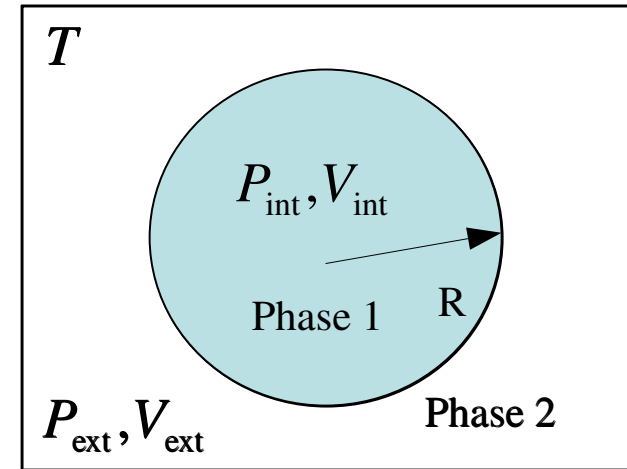
$$0 = V(R) f'_1 + (V - V(R)) f'_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial \rho_1} = V(R) (f'_1 - f'_2)$$

Puis, c'est la même qu'avant sauf

$$\rho_2 = \frac{N - \rho_1 V(R)}{(V - V(R))} = \frac{N}{V} + \left(\frac{N}{V} - \rho_1 \right) \frac{V(R)}{V} + \dots$$

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”

Équivalence d'ensemble (d'après Oxtoby et Evans, J. Chem. Phys. 89, 7521 (1988)):

$$\Omega = -PV + \gamma S$$

$$F = -PV + \gamma S + \mu N = \Omega + \mu N$$

Donc, pour la difference:

$$\Omega_1 - \Omega_2 = -(P_1 - P_2)V + \gamma S$$

$$F_1 - F_2 = -(P_1 - P_2)V + \gamma S + (\mu_1 - \mu_2)N$$

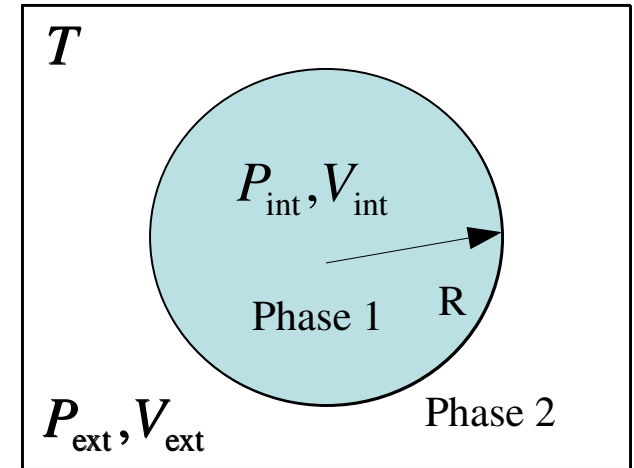
$$\Delta \Omega = \Delta F \Leftrightarrow \mu_1 = \mu_2 \Leftrightarrow \text{thermodynamic limit}$$

Modele de l'Amas : “Capillary model”

Par ailleurs, une méthode plus simple dans l'ensemble canonique:

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

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



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

$$V_{\text{ext}} = V - V_{\text{int}} \quad dV_{\text{ext}} = -dV_{\text{int}}$$

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

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

Equation de Laplace:

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

Energie libre

Energie libre de Helmholtz (ensemble canonique):

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

Gaz parfait:

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

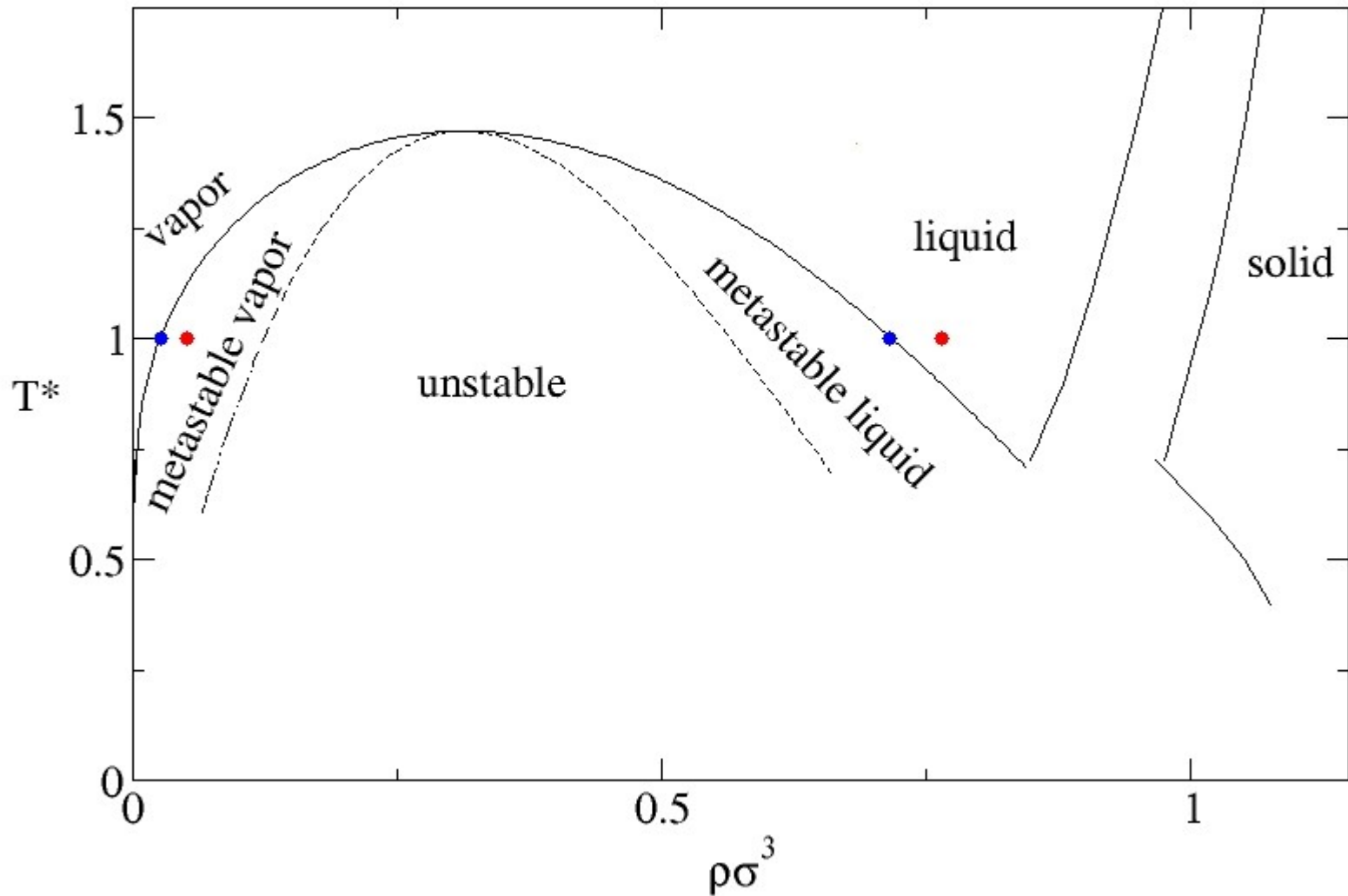
Gaz hard-sphere avec diametre d (Carnahan-Starling approximation):

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

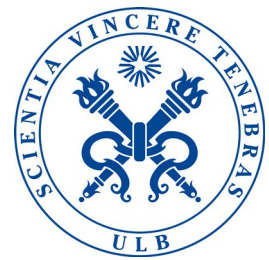
Champ moyenne (van der Waals):

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

Les transitions de phase



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



Crystallization is a hot topic ...

nature
International journal of science

MENU ▾

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, Xuezheng Tian, Colin Ophus, I Sun, Andreas K. Schmid, Michael Nathanson, Hendrik Heinz, Qi An, Hao Zeng, Peter Ercius & Jianwei Miao ✉

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

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 Penn⁷, Stephen Whitelam⁸, Derk Joeste...

+ See all authors and affiliations

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

nature communications high-quality research papers

nature > nature communications > articles > article

MENU ▾ **nature communications**

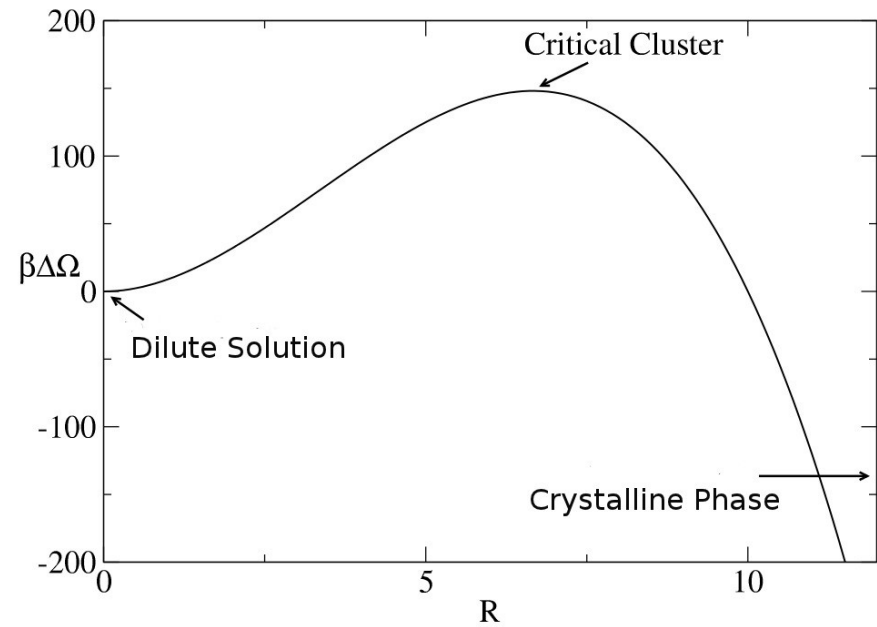
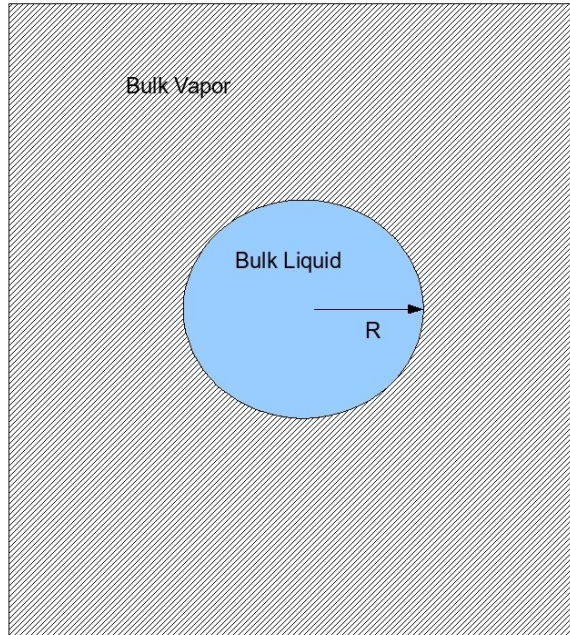
Article | Open Access | Published: 03 December 2014

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

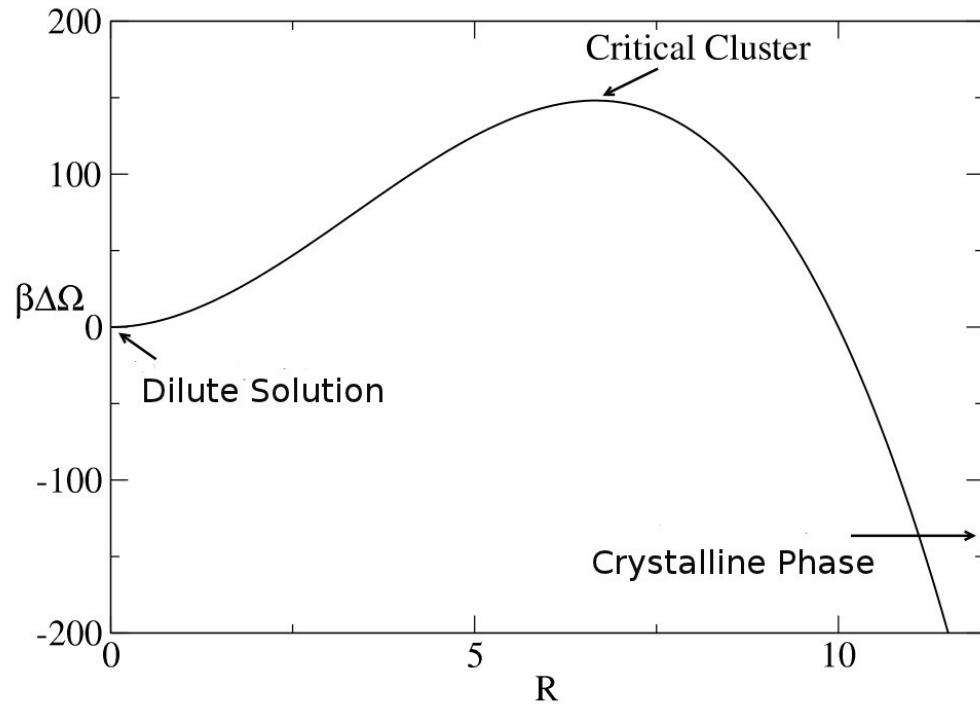
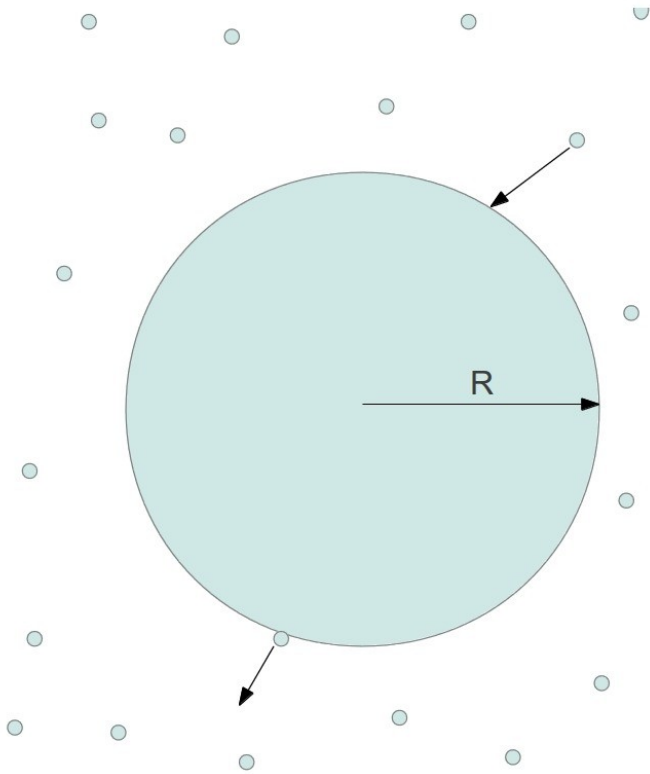
Mike Sleutel ✉, Jim Lutsko, Alexander E.S. Van Driessche, Miguel A. Durán-Olivencia & Dominique Maes

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

Les transitions de phase : le processus

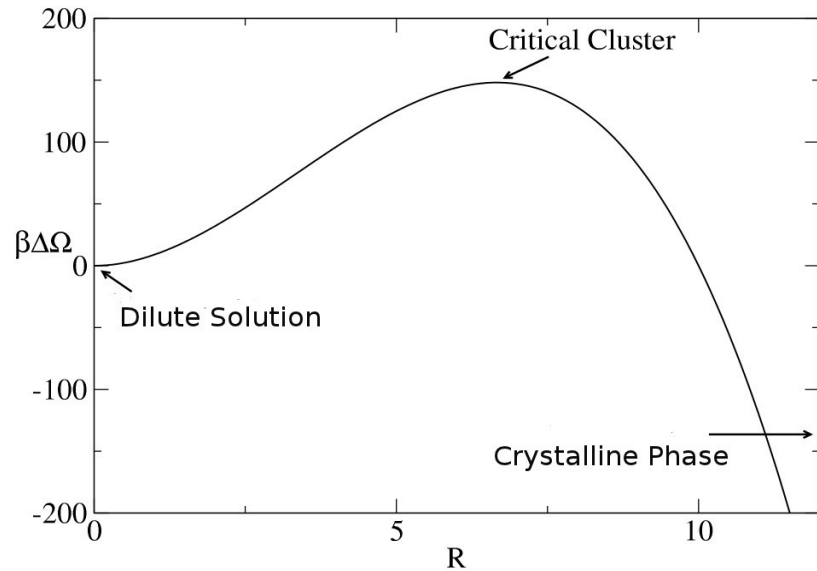
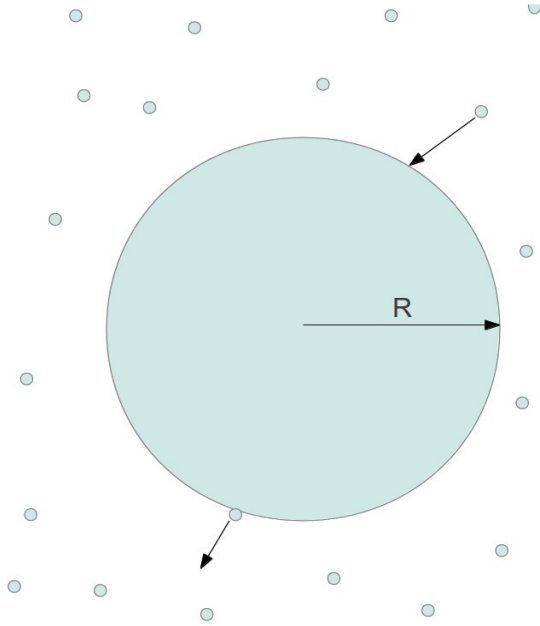


Classical Nucleation Theory (CNT) : Thermodynamics



$$\begin{aligned}\Omega &= V(R)\omega_2 + S(R)\gamma + (V - V(R))\omega_1 \\ &= V(R)\Delta\omega + S(R)\gamma + V\omega_1 \\ \Delta\Omega &= V(R)\Delta\omega + S(R)\gamma\end{aligned}$$

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics



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

$$\frac{dc_n}{dt} = (f_{n-1}c_{n-1}c_1 - g_nc_n) - (f_nc_nc_1 - g_{n+1}c_{n+1})$$

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):

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

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

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

on se trouve

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

“Tunitskii equation”

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics

Monomer attachment/detachment (Becker-DeHöling 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

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

on trouve une resultat très connu, l'équation 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 un processus pas soutenu. Mais, si l'on ajoute des monomères est si l'on enlève des amas post-critique, on peut faire un état stationnaire. Dans ce cas, la solution de l'équation Zeldovich est facile:

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

$$\begin{aligned} J &= -f(n) \frac{\partial \beta \Delta \Omega}{\partial n} c(n,t) + f(n) \frac{\partial}{\partial n} c(n,t) \\ &= -f(n) e^{-\beta \Delta \Omega} \frac{\partial}{\partial n} e^{\beta \Delta \Omega} c(n,t) \end{aligned}$$

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

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

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

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

$$\underbrace{\frac{d}{dt} \int_1^{n^*} c(n,t) dn}_{\text{rate of change of total number of clusters per unit volume}} = \underbrace{J(n^*)}_{\text{rate removed per unit volume}} - \underbrace{J(1)}_{\text{rate added per unit volume}}$$

Rate removed per unit volume == rate of formation of critical clusters

Classical Nucleation Theory (CNT) : Nucleation rates

On peut écrire le résultat comme

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

La taux est simplement la flux:

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

Un évaluation par “steepest descent” donne le resultat

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

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics

Monomer attachment frequency: Diffusion-limited growth

La taux de fixation de monomères est évidemment déterminé par la taux auquel les monomères frappe la surface Pour ca, on suppose que le mouvement des momomères est par la processus de diffusion. Donc,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \nabla^2 c_1 = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r c_1$$

On suppose que il y a un état de quasi-equilibre,

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = 0 = D \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r c_1 \rightarrow c_1(r) = c_1(\infty) + \frac{a}{r}$$

Si chaque molécule qui arrive est fixé, la condition à la limite est $c(R) = 0$ de sorte que

$$c_1(r) = c_1(\infty) \left(1 - \frac{R}{r} \right)$$

Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics

Monomer attachment frequency: Diffusion-limited growth

Parce-que on a une état stationnaire, la nombre total des monomères dans la volume total est constant:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_v c_1(r; t) d\mathbf{r} = D \int_v \nabla^2 c_1 d\mathbf{r}$$

$$= D \left(S(R_{max}) c'_1(R_{max}) - S(R) c'_1(R) \right)$$

Donc, la nombre fixé sur la surface par unité de temps est simplement $DS(R) c'_1(R)$ de sorte que

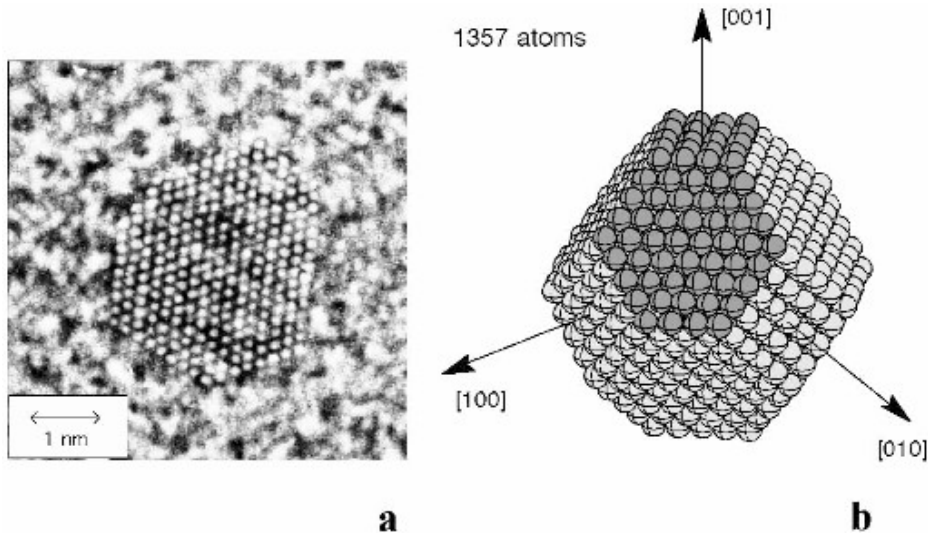
$$\begin{aligned} f_n &= f(R(n)) \\ &= D 4\pi R^2(n) c'_1(R) \\ &= D 4\pi R(n) c_1(\infty) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_1(r) &= c_1(\infty) \left(1 - \frac{R}{r} \right) \\ c'_1(r) &= c_1(\infty) \frac{R}{r^2} \end{aligned}$$

AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

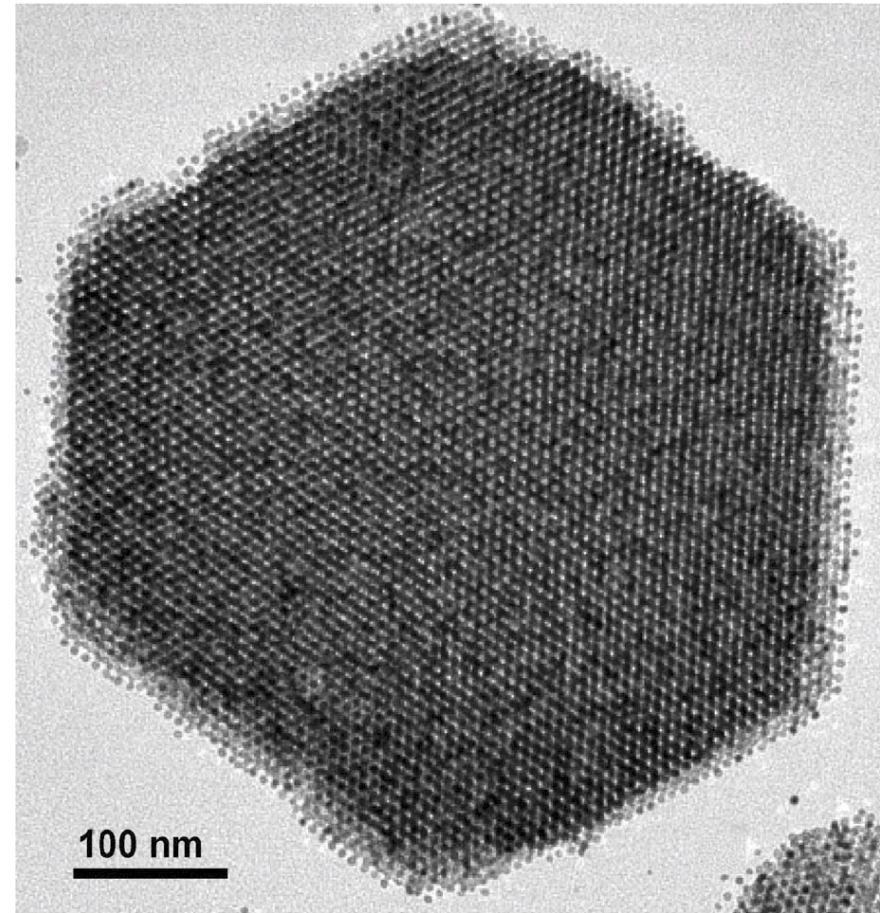
- L'auto-assemblage: Nucleation
 - Modele de l'amas: “capillary model”.
 - Thermodynamics
 - Becker-Doring model
 - Zeldovich equation
 - Taux de nucléation
- Nanoparticules cristalline
 - Structure cristalline
 - Indices de Miller
 - Tension de surface
 - Forme des Cristaux
 - Transitions de phase
-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

NANOPARTICLES CRISTALLINES



Co nanoparticle

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



CoPt₃ nanoparticle

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

Structure des cristaux

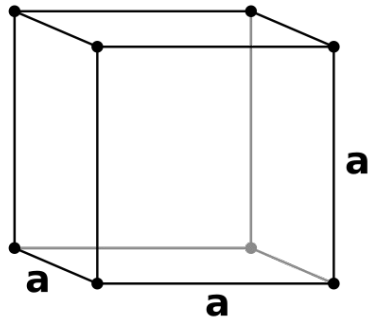
Structure: Réseau Bravais avec une ou plusieurs molécules positionné par rapport au point du réseau.

Les point du réseau sont donnés comme:

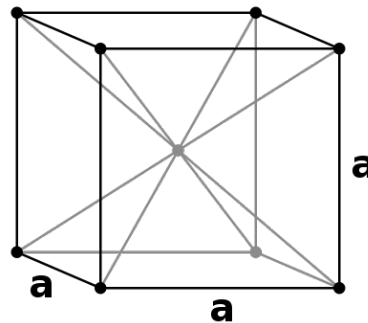
$$\mathbf{R}_i = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

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

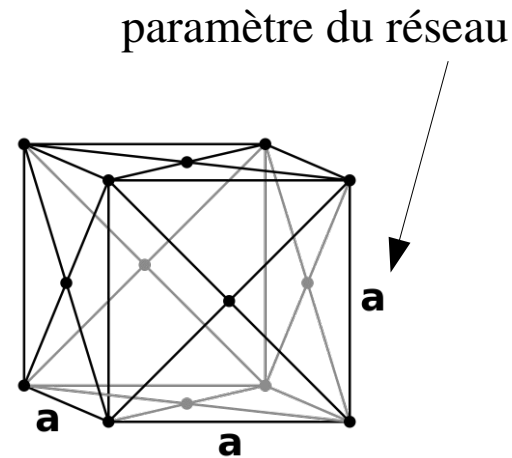
Cellule unitaire



Simple Cubic ($N_{nn}=6$)



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



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

Structure des cristaux (suite)

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

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

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

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

FCC \leftrightarrow BCC SC \leftrightarrow 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 perpendiculaire les plans et la plus courte a une longueur de $2\pi/d$.

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

Preuve:

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

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

$$\begin{aligned}\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + \mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \\ &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + \mathbf{K} \cdot \{ (m_i - m_j) d \hat{n} + (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)_{\text{perp}} \} \\ &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + 2\pi (m_i - m_j)\end{aligned}$$

$$\rightarrow \mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi (m_i - m_j) \quad \begin{array}{l} \text{Difference of two lattice vectors} \\ \text{is a lattice vector} \end{array}$$

$$\rightarrow \exp(i \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_l) = \exp(i 2\pi (m_i - m_j)) = 1$$

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:

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

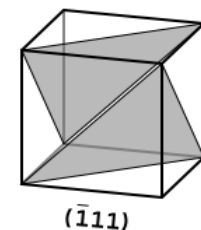
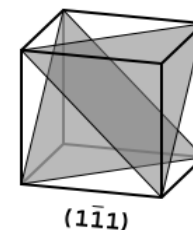
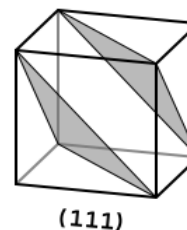
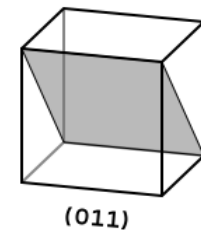
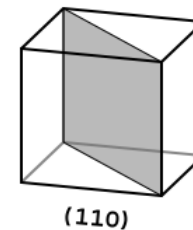
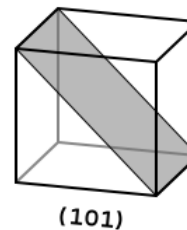
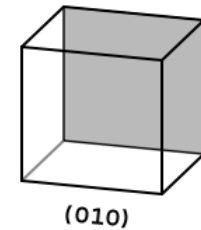
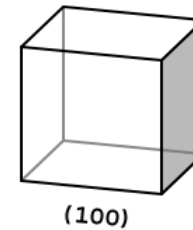
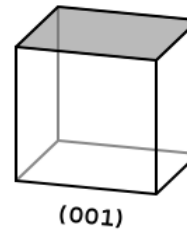
Alternative: $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$

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

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

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

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



Surfaces : Indices de Miller 3

Les intersections avec les axes sont:

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

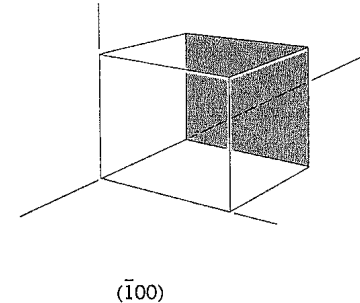
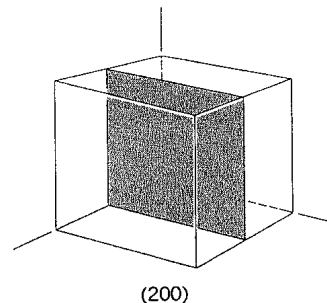
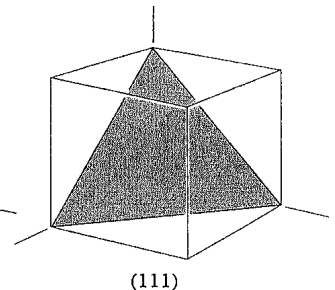
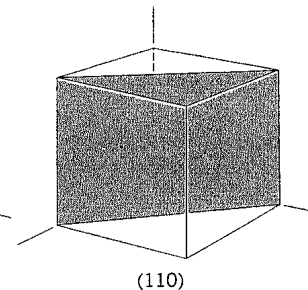
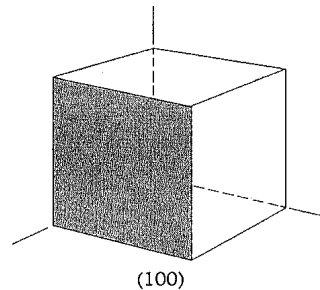
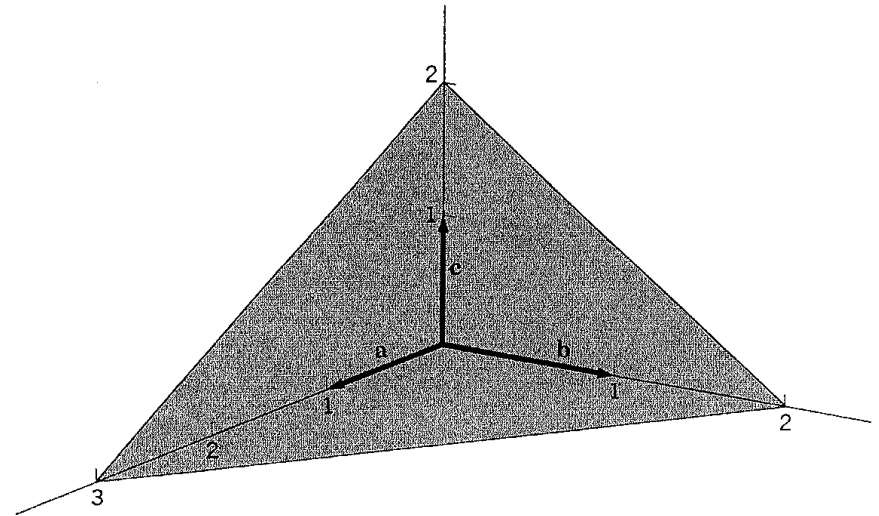
Exemple

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

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

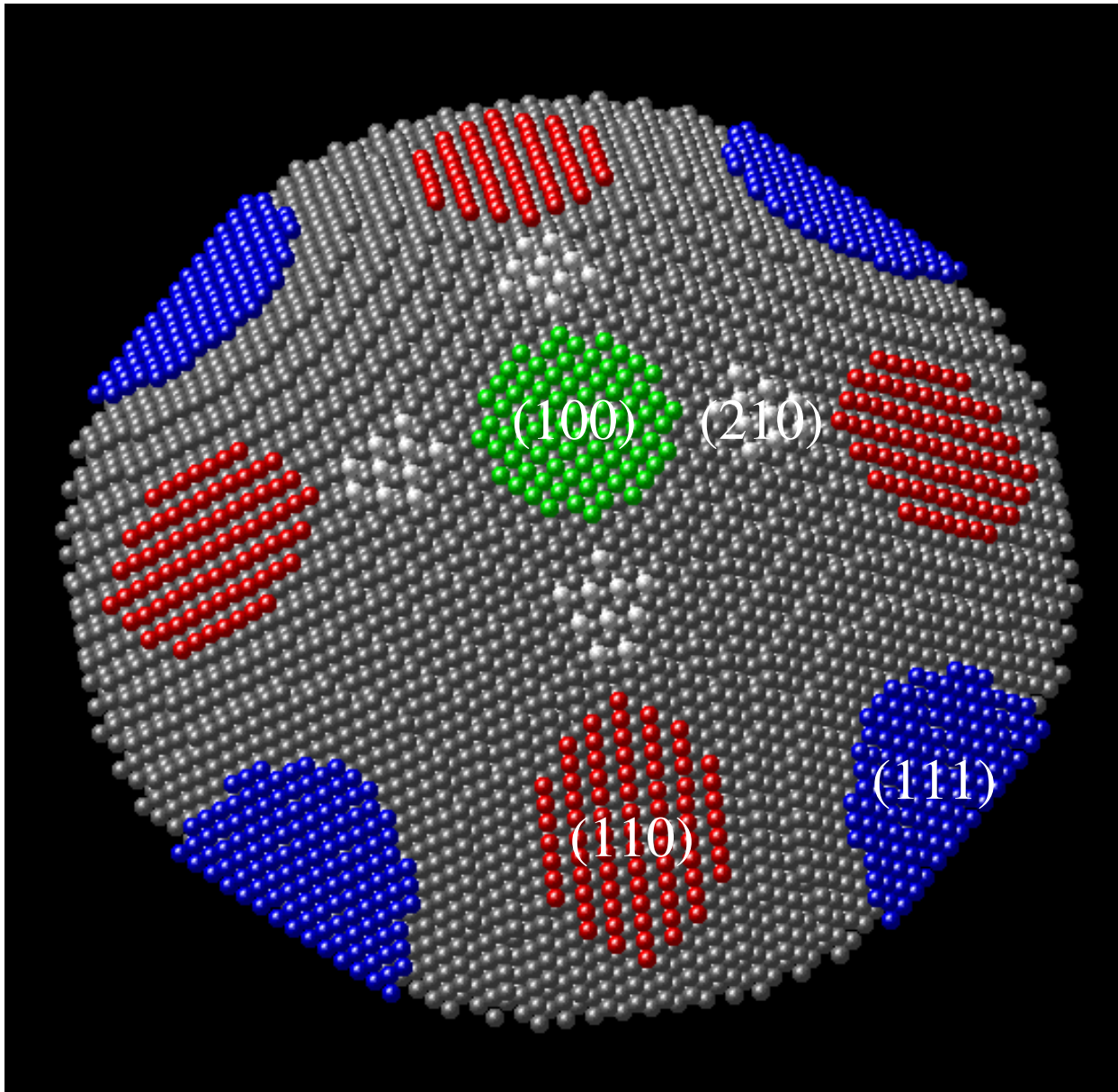
$$x_1=3, x_3=2 \rightarrow \frac{h}{l} = \frac{2}{3} \rightarrow 3h=2l$$

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



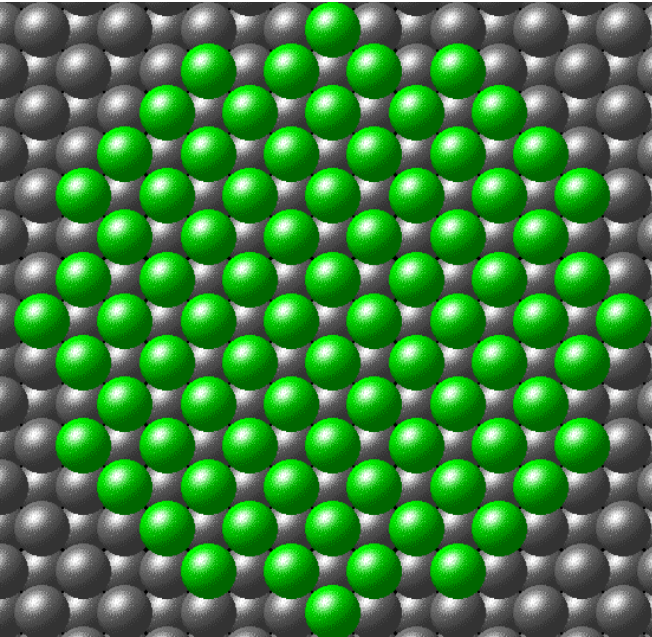
Surfaces : Indices de Miller 4

cristal cubique faces centrées

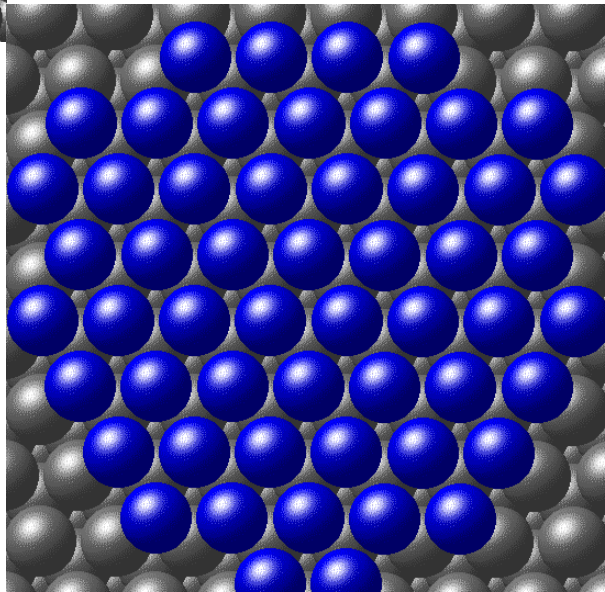


Surfaces : Indices de Miller 5

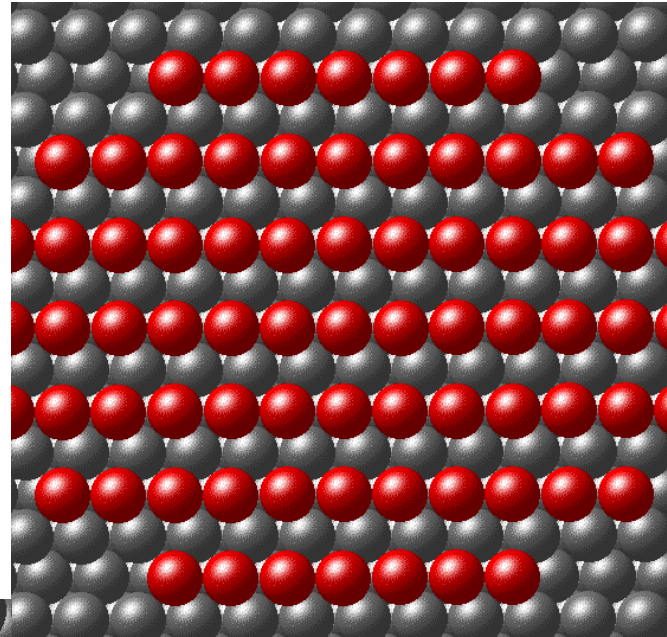
crystal cubique faces centrées



(100)



(111)



(110)

Surfaces: Propriétés

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

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

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

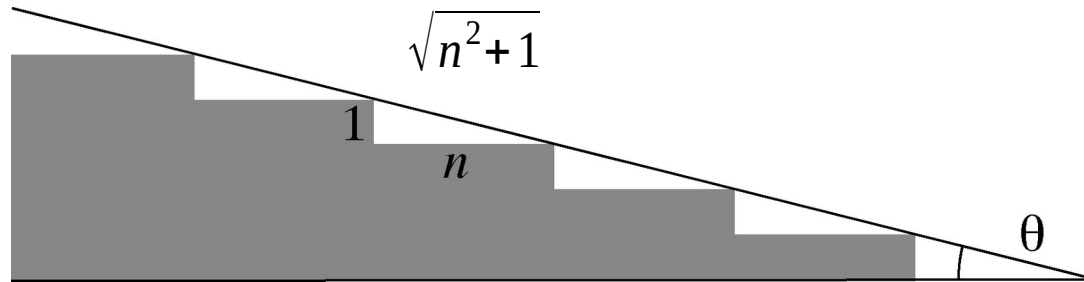
Les plus denses plans:

FCC: (111)

BCC: (110)

SC : (100)

Tension de Surface: Anisotropie



Energie d'un atome de terrasse: a

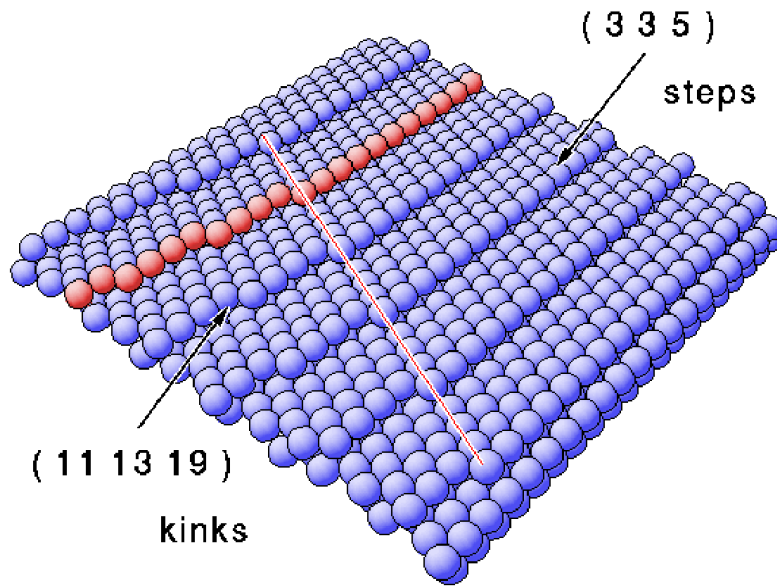
Energie d'un atome de marche: b

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

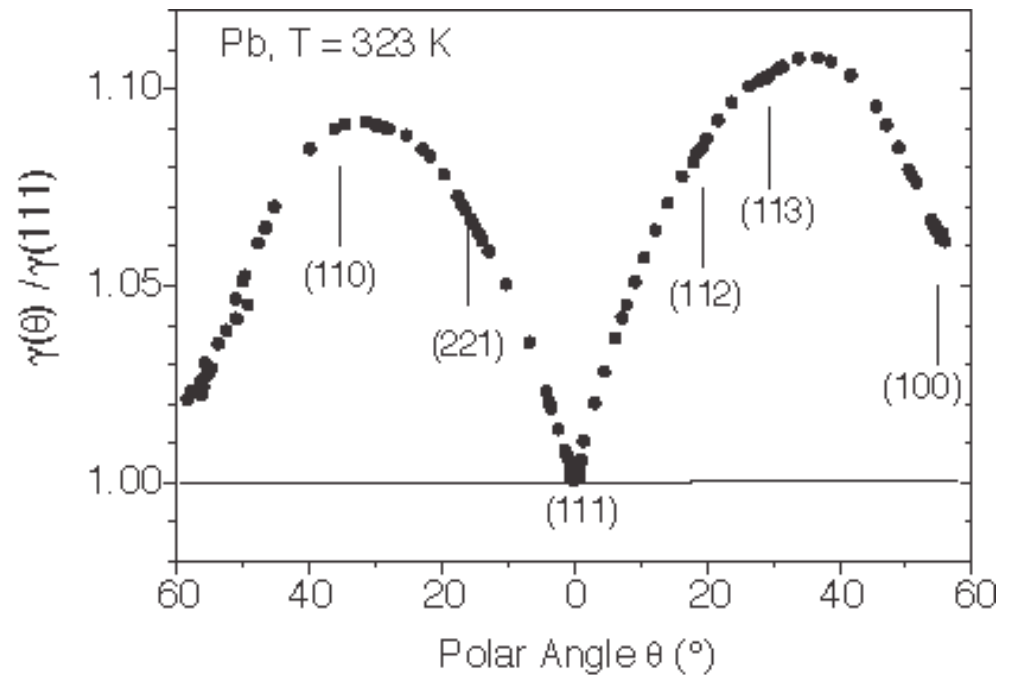
Angle entre le plan de surface et les terraces: θ $\frac{n}{\sqrt{n^2+1}} = \cos \theta$ $\frac{1}{\sqrt{n^2+1}} = \sin \theta$

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

Tension de Surface: Anisotropie



High Miller indexed fcc surface with steps / kinks



Forme des Cristaux

La forme d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface
(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Energie libre: $dF = -P_{\text{fluid}} dV_{\text{fluid}} - P_{\text{crystal}} dV_{\text{crystal}} + \oint \gamma(\mathbf{n}) dA$

conservation du volume: $dV_{\text{fluid}} = -dV_{\text{crystal}}$

$$dF = -(P_{\text{crystal}} - P_{\text{fluid}}) dV_{\text{crystal}} + \oint \gamma(\mathbf{n}) dA = 0$$

Energie de surface minimum:

$$\min \oint \gamma(\mathbf{n}) dA$$

contrainte de volume constant:

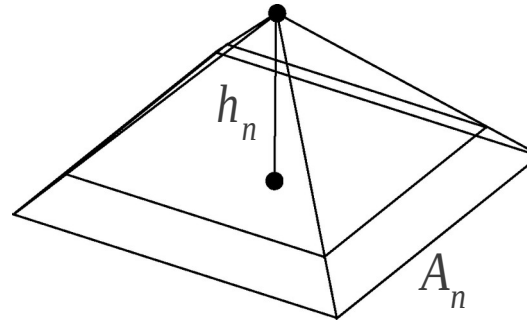
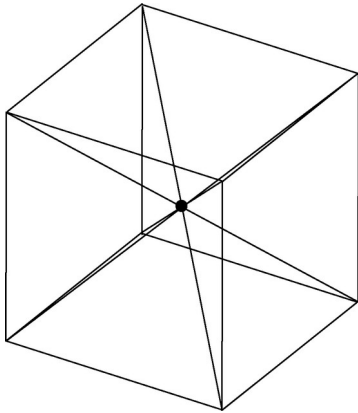
$$\iiint dV = \text{constant}$$

Forme des Cristaux

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 $A(h) = A(h_0) \times \left(\frac{h}{h_0}\right)^2$ 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

La forme d'un cristal est celle qui minimise l'énergie de surface
(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Il s'ensuit que

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

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

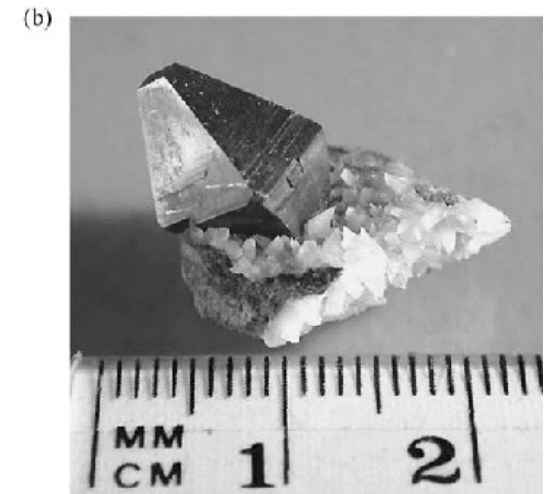
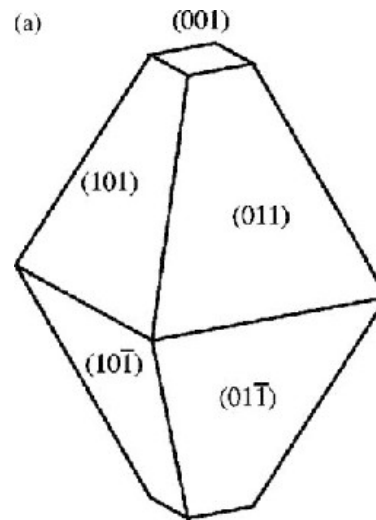
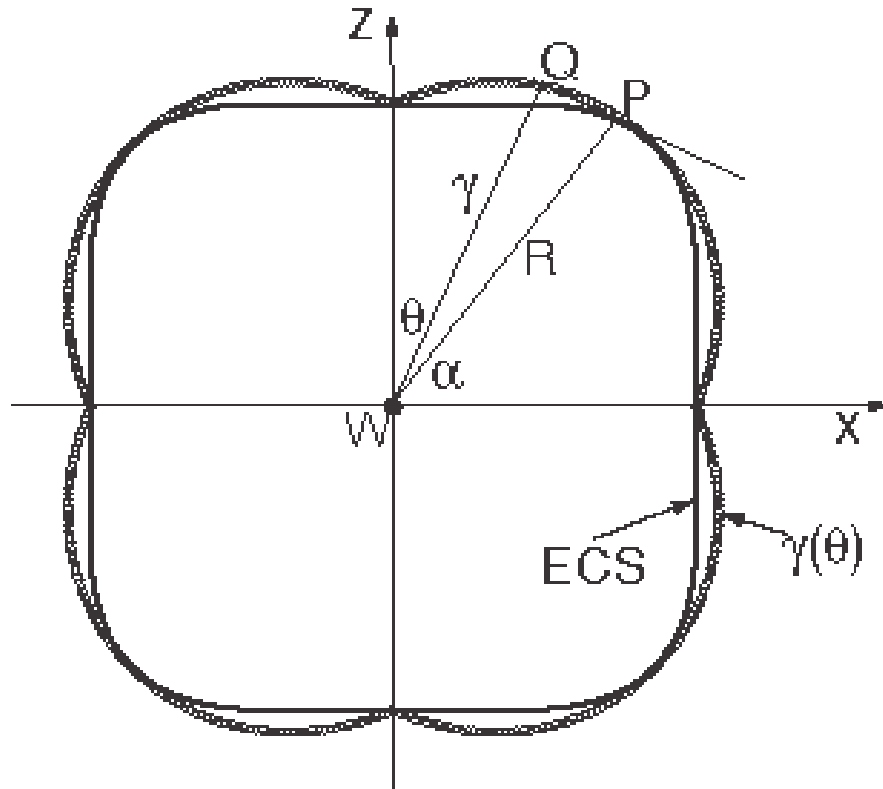
Minimisez l'énergie de la surface à volume constante:

$$0 = \delta(F - \lambda(V - V_0)) = \Delta P \delta V + \sum \gamma_n \delta A_n - \lambda \delta V - \delta \lambda(V - V_0)$$

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

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

Construction de Wulff(1901)



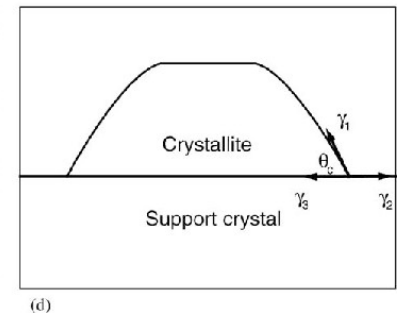
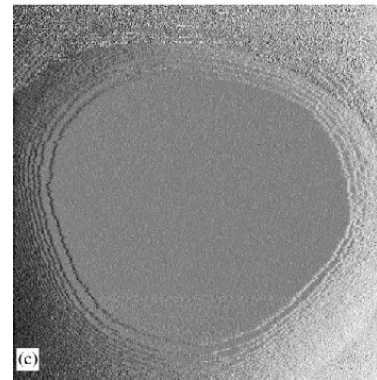
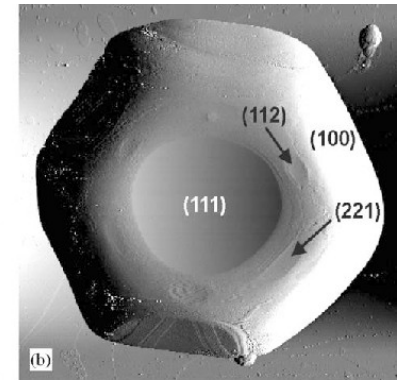
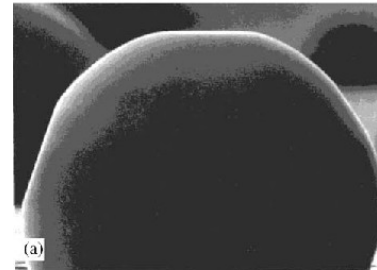
Structures d'Equilibre 3D

$T = 0$: polyèdre 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

Structures d'Equilibre 3D

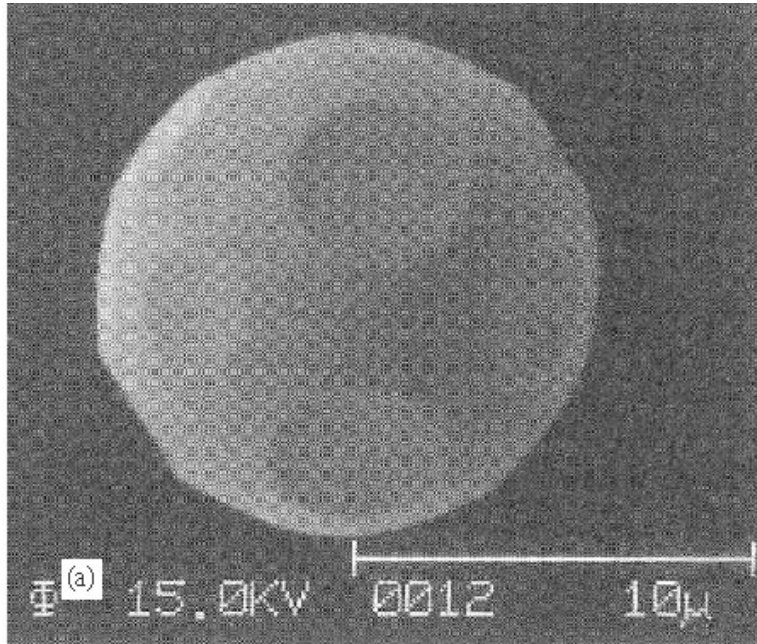
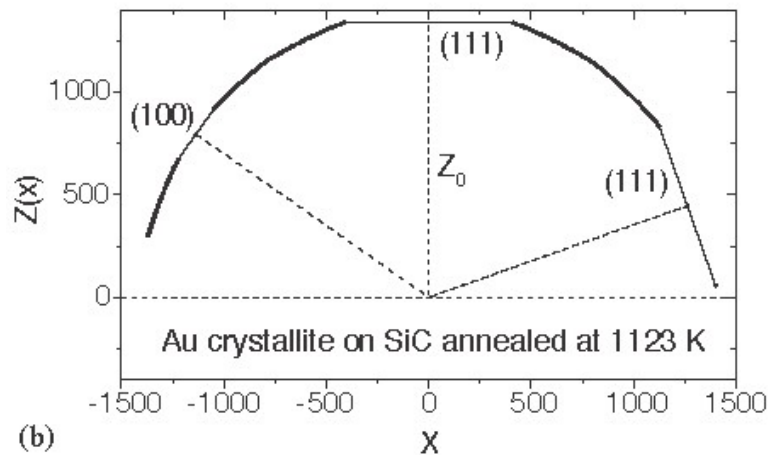
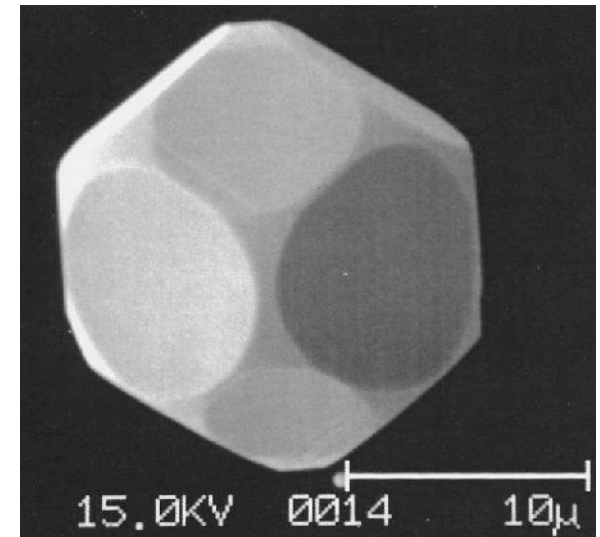


Image SEM d'un cristal de Au sur un substrat de SiC, incubation pendant 72h à $T = 1123$ K



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



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.

Îlots sur une surface de Pb(111):

(a) $T = 150$ K, 250 nm x 250 nm

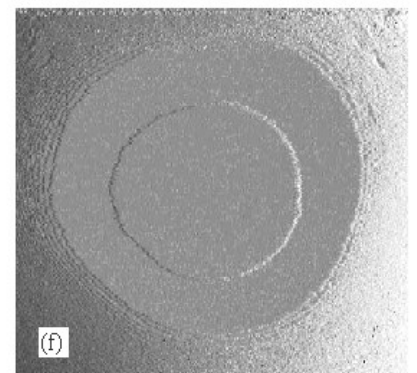
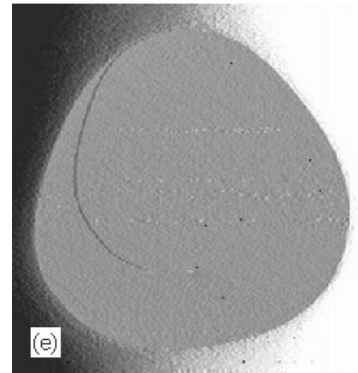
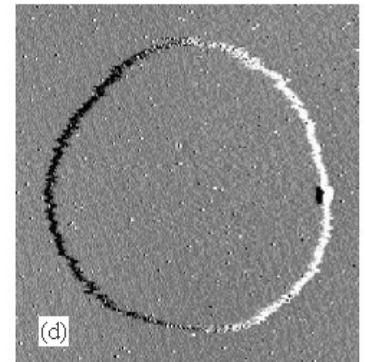
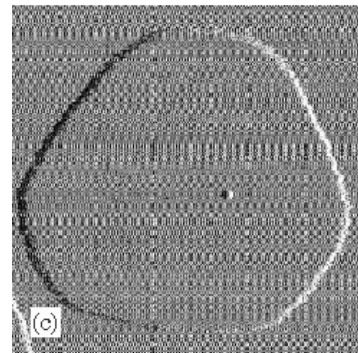
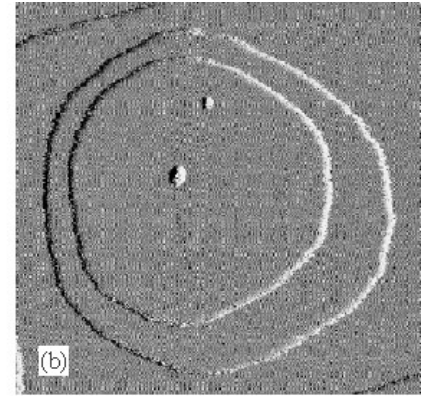
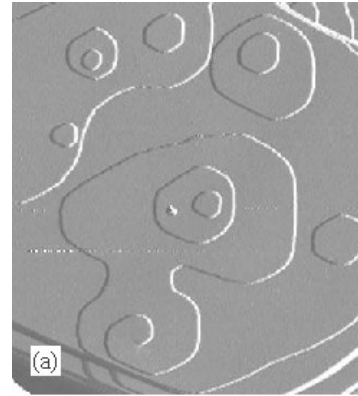
(b) $T = 167$ K, rayon de la face du dessus ~ 36 nm

(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



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

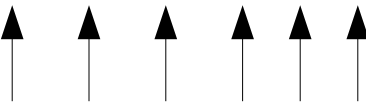
Théorème: Il n'y a pas de transition de phase dans un système 1D infinie si les interactions sont à courte portée. (Landau, 1950)

Preuve (l'idée):

L'énergie U

L'entropie $S = k_B \ln W$

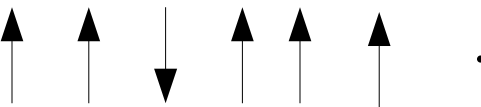
$F = U - TS$

I: 

$-N\epsilon$

0

$-N\epsilon$

II: 

$-(N-2)\epsilon + 2\epsilon$

$k_B \ln N$

$-(N-4)\epsilon - k_B T \ln N$

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

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

Théorème: Il n'y a 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 coexistence. À la coexistence, le modèle capillaire donne

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

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

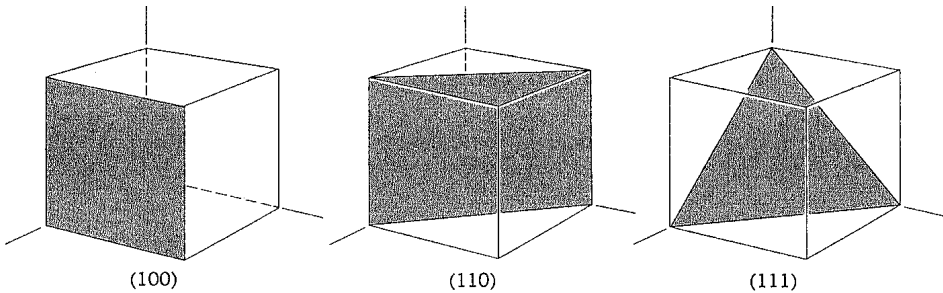
$$\frac{\partial \Omega}{\partial n} = \gamma + k_B T \ln(n) + k_B T \ln \left(\frac{\Lambda}{L} \right) < 0, \quad \text{si } \frac{\Lambda}{L} \Rightarrow 0$$

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

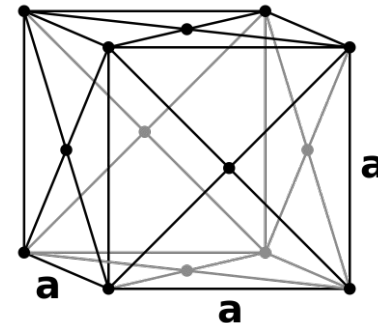
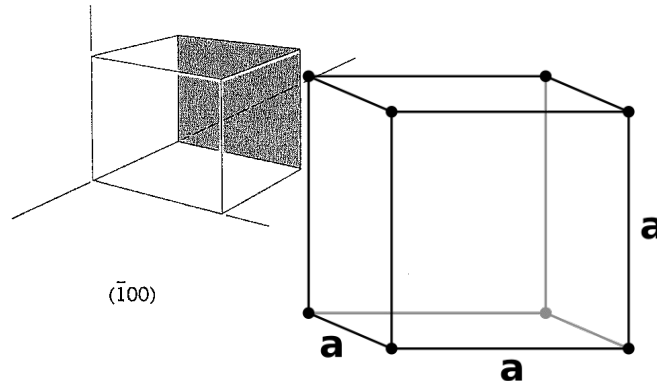
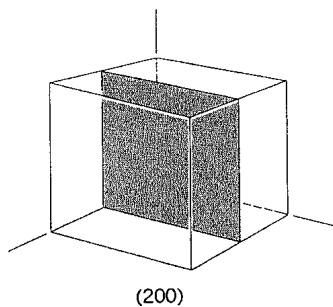
Estimates

$$E_i = \epsilon N_i \rightarrow \frac{E_{bulk}}{N_{bulk}} = N_{nn} \epsilon$$

$$\gamma = (E_{bulk} - E_{surface}) / A_{surface} = \frac{N_{surface}}{A_{surface}} \times \frac{(E_{bulk} - E_{surface})}{N_{surface}} = \frac{N_{surface}}{A_{surface}} \times \frac{(N_{nn} - N_{surface})}{N_{surface}} \epsilon$$



	SC	FCC
NN	6	12
NN(100)	5	8
NN(110)	4	7
NN(111)	3	9



Effet de Taille sur l'Energie de Liason

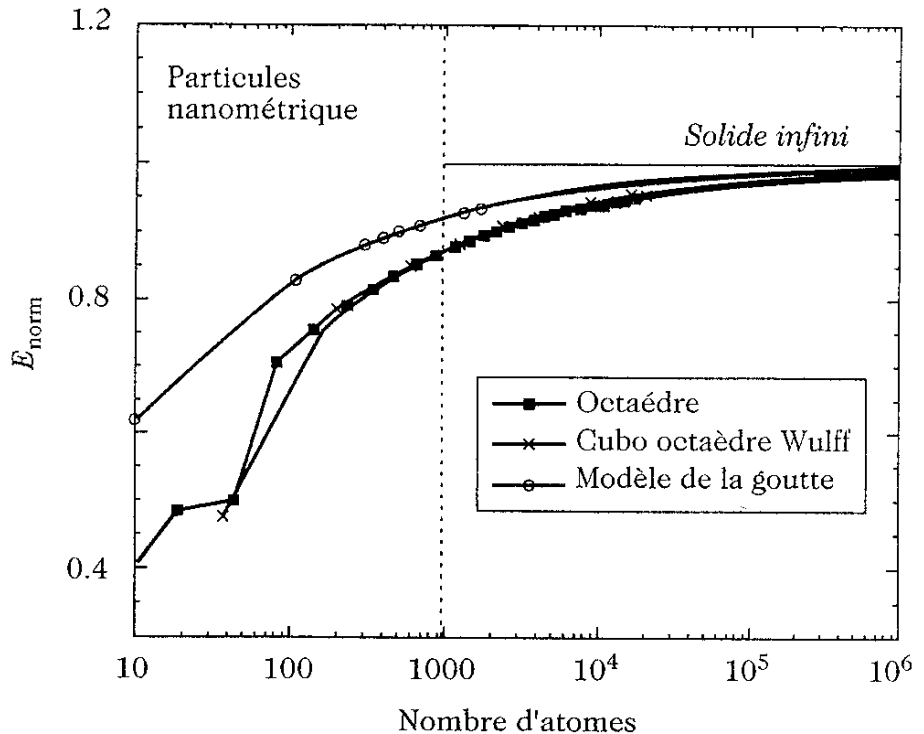
énergie de l'agrégat:

(1) modèle de la goutte:

$$E_{\text{agrégat}} = E_{\text{solide}} - S\gamma$$

$$E_{\text{agrégat}} = E_{\text{cohésion}} N - 4\pi r_a^2 \gamma N^{2/3}$$

$$E_{\text{norm}} = \frac{E_{\text{agrégat}}}{E_{\text{solide}}} = 1 - \frac{\text{cste}}{N^{1/3}}$$



(2) structure cristalline (construction de Wulff)

Effet de Taille sur la Temperature de Fusion

Modele capillaire:

$$\Omega_l = V(R_l)\omega_l + S(R_l)\gamma_l + (V - V(R_l))\omega_v$$

$$\Omega_s = V(R_s)\omega_s + S(R_s)\gamma_s + (V - V(R_s))\omega_v$$

Donc, on voit que

$$0 = \Omega_s - \Omega_l$$

$$0 = (V(R_s)\omega_s - V(R_l)\omega_l) + S(R_s)\gamma_s - S(R_l)\gamma_l + (V(R_l) - V(R_s))\omega_v$$

Developpe a la “triple point”, T_0, μ_0 : $\omega_s(T_0, \mu_0) = \omega_l(T_0, \mu_0) = \omega_v(T_0, \mu_0) \equiv \omega_0$

$$0 = (V(R_s) - V(R_l))\omega_0 + \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial T_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial T_0} V(R_l)\right)(T - T_0)$$

$$+ \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial \mu_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial \mu_0} V(R_l)\right)(\mu - \mu_0) + S(R_s)\gamma_s - S(R_l)\gamma_l + (V(R_l) - V(R_s))\omega_0$$

$$+ \left(\frac{\partial \omega_v}{\partial \mu_0}(\mu - \mu_0) + \frac{\partial \omega_v}{\partial T_0}(T - T_0)\right)(V(R_l) - V(R_s))$$

Utilisant $d\Omega = -SdT - PdV - Nd\mu$
 $T_0 \Delta S = LmN$

faible

$$0 = LmN \frac{T - T_0}{T_0} + 3N \left(\frac{\gamma_s}{R_s \rho_s} - \frac{\gamma_l}{R_l \rho_l} \right) + (-(\mu - \mu_0) \rho_g + \frac{\omega_{g0}}{T_0} (T - T_0)) (V(R_s) - V(R_l))$$

$$T = T_0 \left(1 - a/R_s \right), \quad a = \frac{3}{Lm \rho_s} \left(\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right)$$

Effet de Taille sur la Temperature de Fusion

$$\begin{aligned}
 0 = & \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial T_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial T_0} V(R_l) \right) (T - T_0) \\
 & + \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial \mu_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial \mu_0} V(R_l) \right) (\mu - \mu_0) + S(R_s) \gamma_s - S(R_l) \gamma_l \\
 & + \left(\frac{\partial \omega_v}{\partial \mu_0} (\mu - \mu_0) + \frac{\partial \omega_v}{\partial T_0} (T - T_0) \right) (V(R_l) - V(R_s))
 \end{aligned}$$

Utilisant

$$\begin{aligned}
 d\Omega &= -SdT - PdV - Nd\mu \\
 T_0 \Delta S &= LmN
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \omega_s}{\partial T_0} V_s - \frac{\partial \omega_l}{\partial T_0} V_l &= S_s - S_l = \frac{LmN}{T_0} \\
 \frac{\partial \omega_s}{\partial \mu_0} V_s - \frac{\partial \omega_l}{\partial \mu_0} V_l &= N_s - N_l = 0
 \end{aligned}$$

$$\omega_v = -\rho_v k_B T$$

$$0 = LmN \frac{T - T_0}{T_0} + 3N \left(\frac{\gamma_s}{R_s \rho_s} - \frac{\gamma_l}{R_l \rho_l} \right) + \underbrace{(-(\mu - \mu_0) - k_B(T - T_0)) \rho_v (V(R_s) - V(R_l))}_{N_s - N_l \approx 0}$$

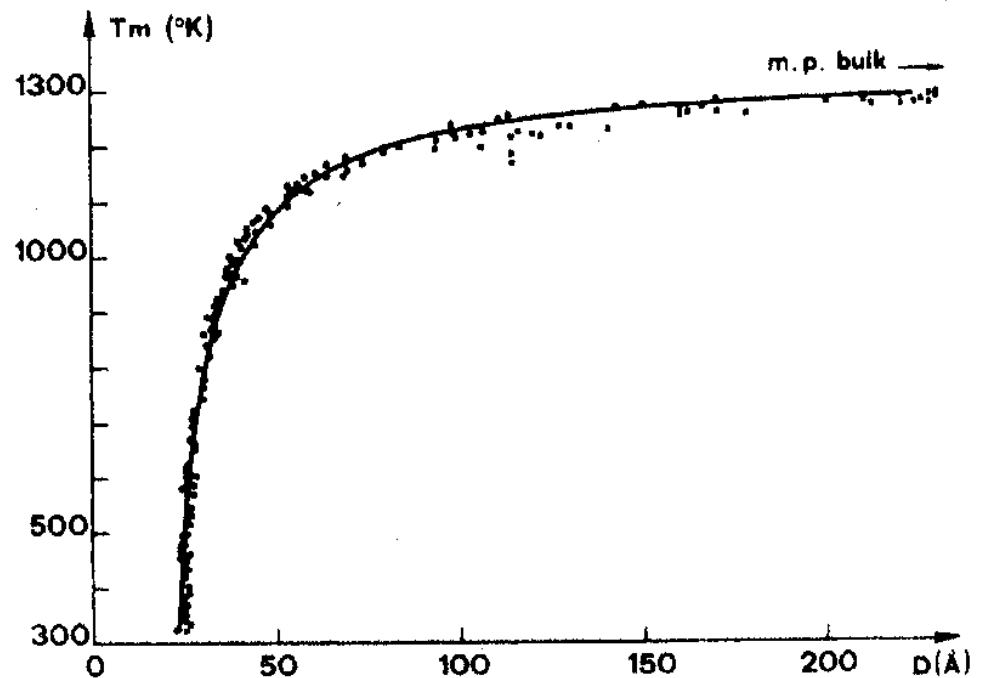
$$T = T_0 \left(1 - a/R_s \right),$$

$$a = \frac{3}{Lm\rho_s} \left(\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{R_s \rho_s}{R_l \rho_l} \right) \right) = \frac{3}{Lm\rho_s} \left(\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right)$$

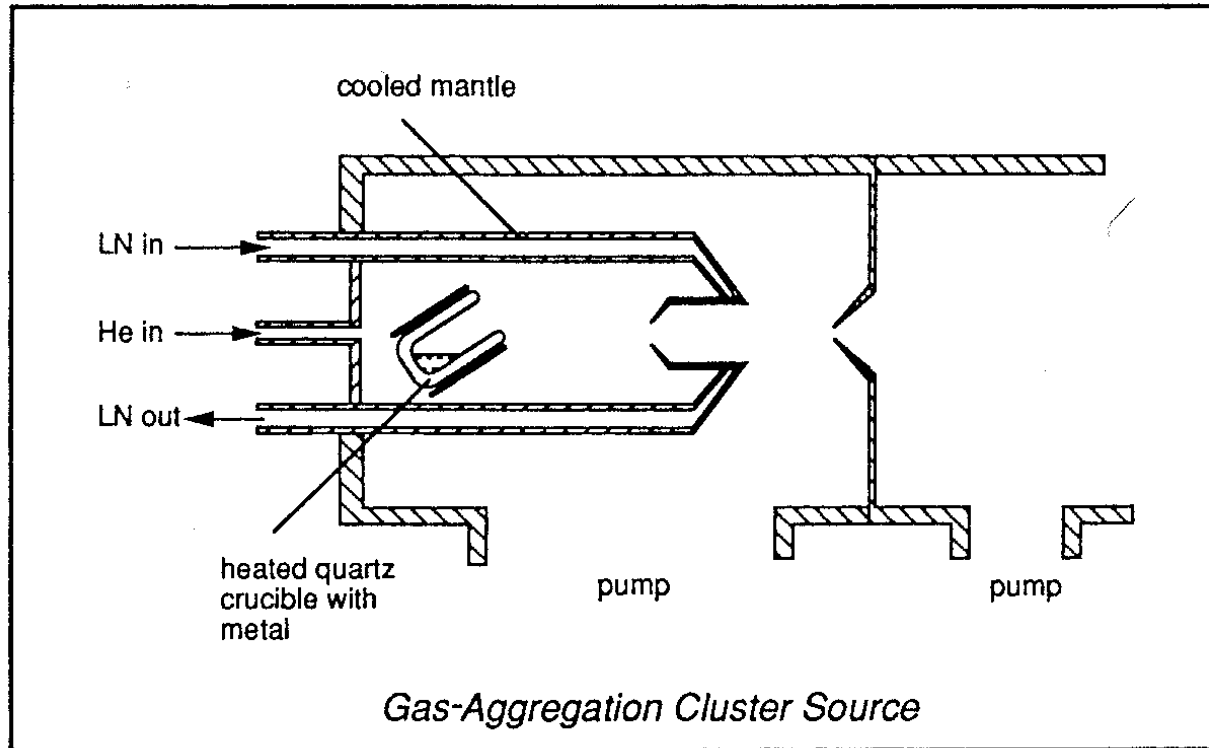
Effet de Taille sur la Temperature de Fusion

Température de fusion d'agrégats d'or de diamètre $D = 2R_s$

$$T_f = T_0 \left(1 - \frac{a}{R_s} \right)$$

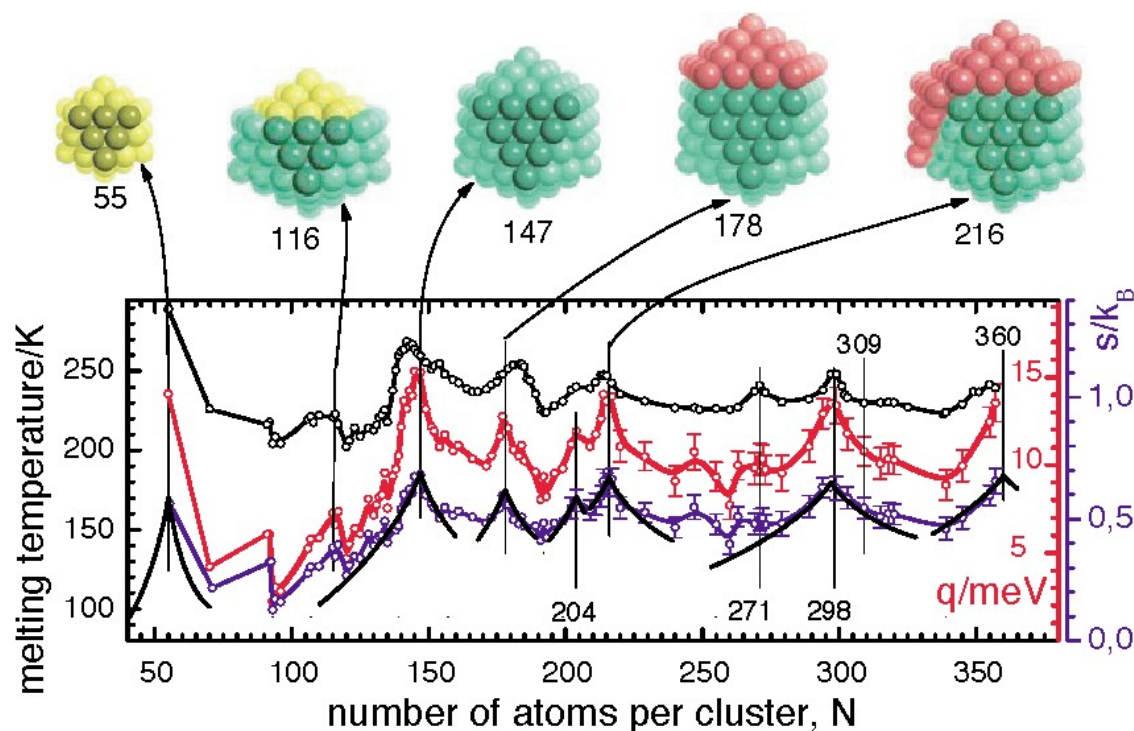


Source d'Agregats



W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

Transition de phase d'agregats de Na

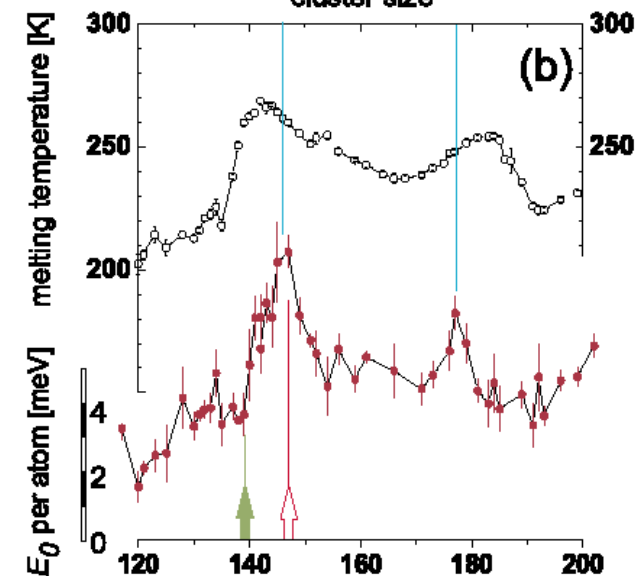
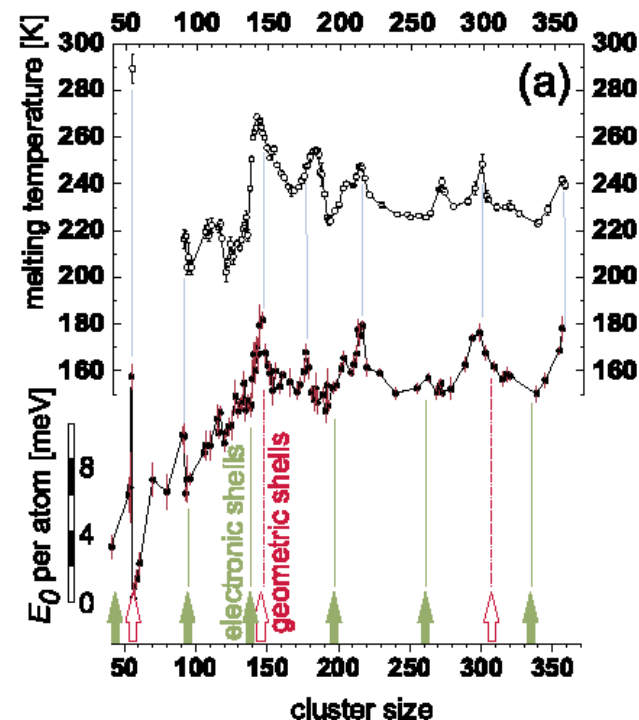


H. Haberland et al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 035701

q = latent heat of fusion/atom

Δs = entropy change upon melting/atom

M. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 103401



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
 - Transitions de phase
- Propriétés électronique des agregats

PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS LES AGREGATS METALLIQUES

Effets de taille sur le potentiel d'ionisation

Effets de tailles sur les propriétés catalytiques

Effets de couches et de supercouches

EFFET DE TAILLE SUR LE POTENTIEL D'IONISATION

Énergie potentielle électrostatique d'une charge q à une distance r du centre d'une sphère conductrice de rayon R :

$$U(r; R) = \frac{-q^2}{4 \epsilon_0 r} - \frac{q^2 R^3}{8 \epsilon_0 r^2 (r^2 - R^2)}$$

J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).

Différence d'énergie: $\Delta U(x) = U(R+x; R) - \lim_{R \rightarrow \infty} U(R+x; R) = -\frac{3q^2}{32 \pi \epsilon R}$

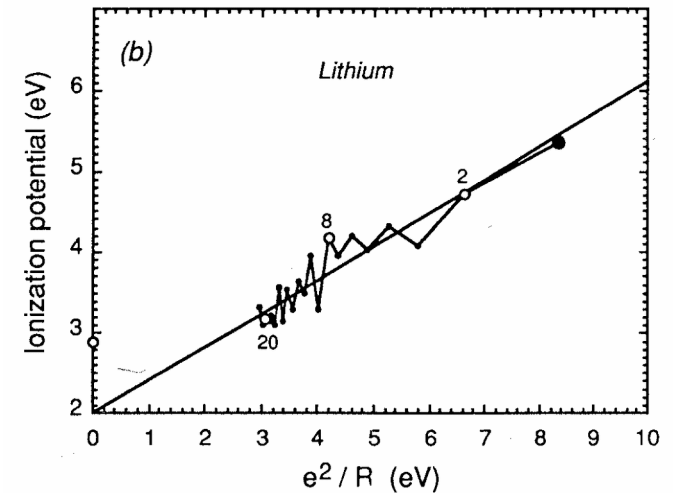
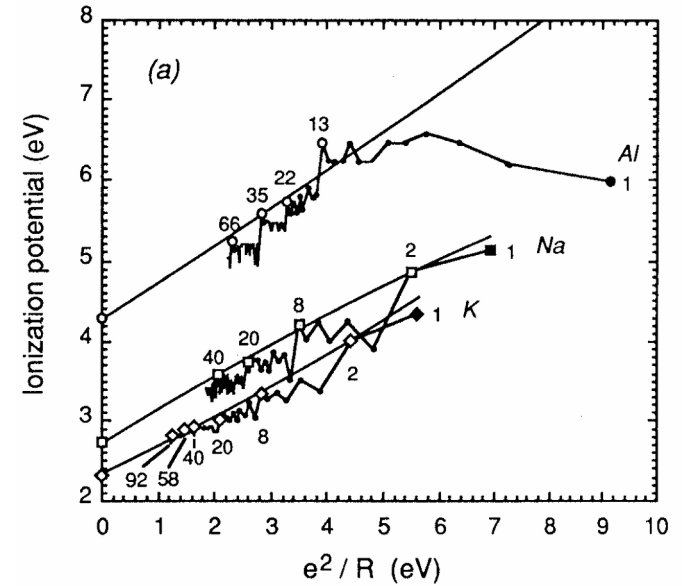
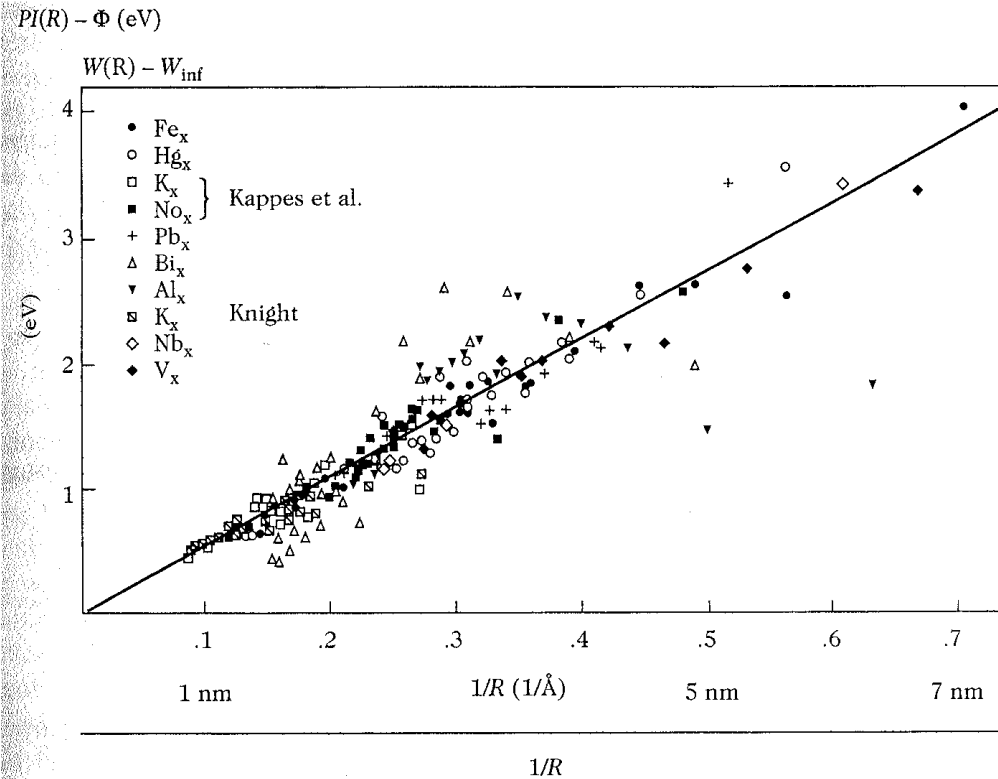
Potentiel d'ionisation: $\Phi(R) = \Phi + \frac{3q^2}{32 \pi \epsilon R} = \Phi + \frac{5.4 \text{ eV}}{R}$

travail de sortie du métal: Φ

D. M. Wood, *Classical size dependence of the work function of small metallic spheres*,
Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 749.

EFFET DE TAILLE SUR LE POTENTIEL D'IONISATION

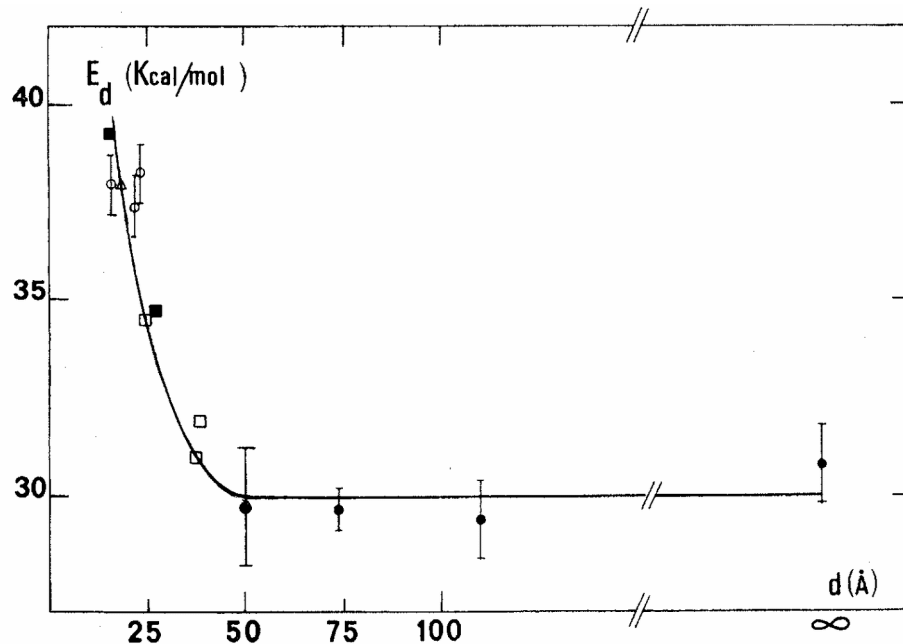
W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.



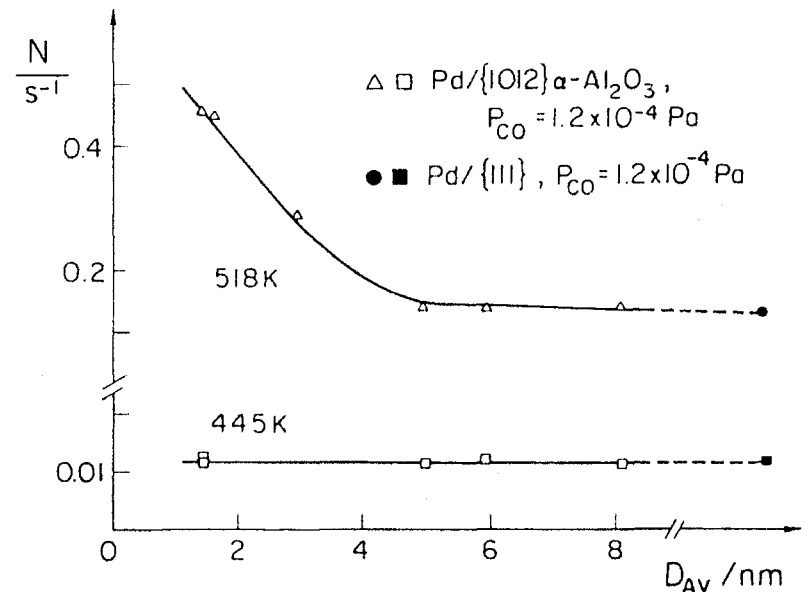
A. Perez, P. Mélinon, J. Lermé et J.-F. Brevet, *Agrégats et colloïdes*, dans: M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, éditeurs, *Les nanosciences: Nanotechnologie et nanophysique* (Belin, Paris, 2004) pp. 170-254.

EFFET DE TAILLE SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES

Energie de désorption du CO de particules de Pd sur un support de MgO(100).



Taux d'oxydation du CO sur des particules de Pd sur différents supports.



COUCHES ET SUPERCOUCHES FERMIONIQUES

Elles sont omniprésentes dans les systèmes fermioniques finis:

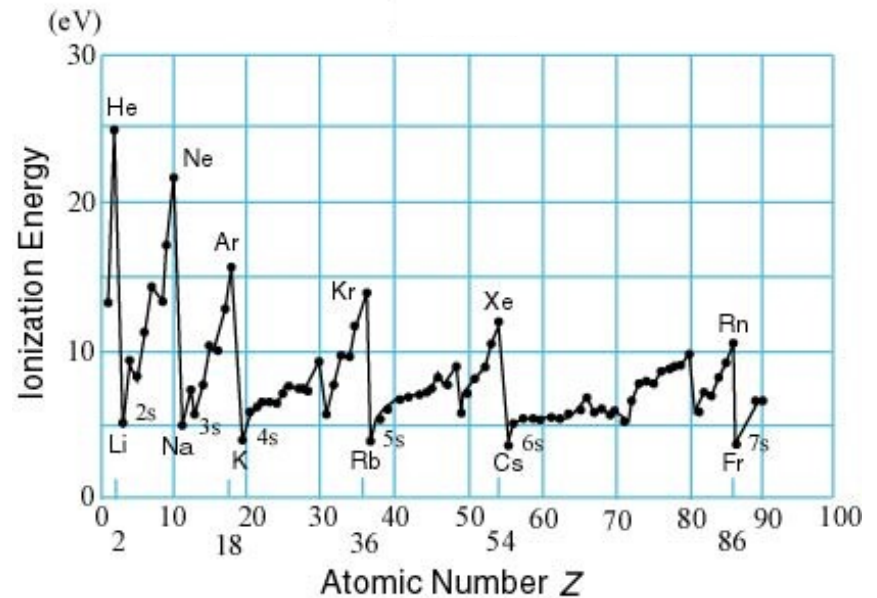
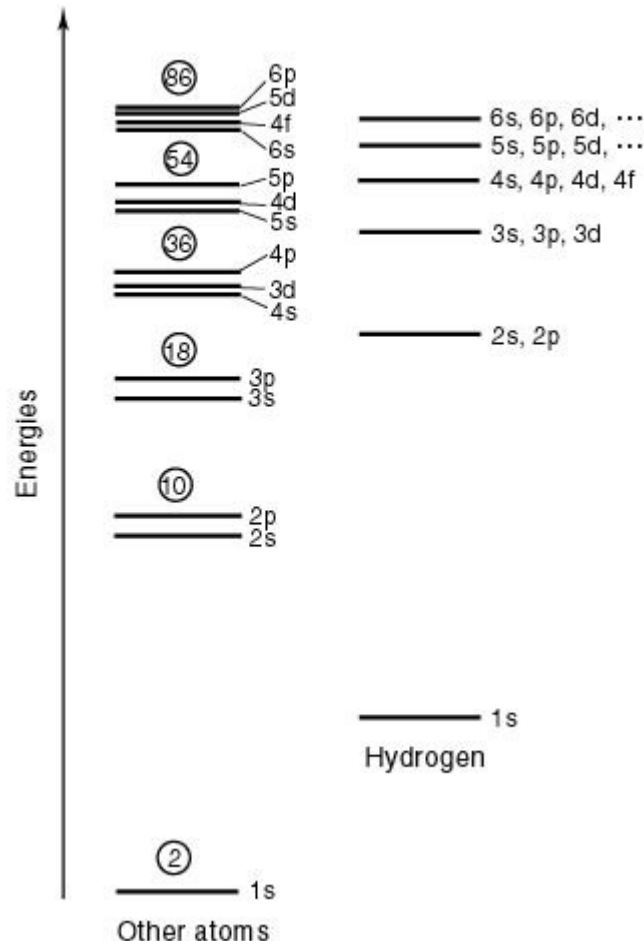
- atomes: tableau périodique
- noyaux: modèle en couches
- agrégats: couches et supercouches

Existence de nombres magiques correspondant au remplissage complet des niveaux quantiques des fermions indépendants par ceux-ci jusqu'à l'énergie de Fermi.

COUCHES DANS LES ATOMES

Nombres magiques:

$N = 2, 10, 18, 36, 54, 86$



Periodic Table of Elements																		0																
IA																		IIA																
1	H																	2																
3	Li	4	Be															10																
11	Na	12	Mg	III B	IV B	V B	VIB	VII B	— VII —		IB	IB	III A	IV A	V A	VIA	VII A	18																
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54
55	Cs	56	Ba	57	*La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86
87	Fr	88	Ra	89	+Ac	104	Rf	105	Ha	106	107	108	109	110														86						

* Lanthanide Series

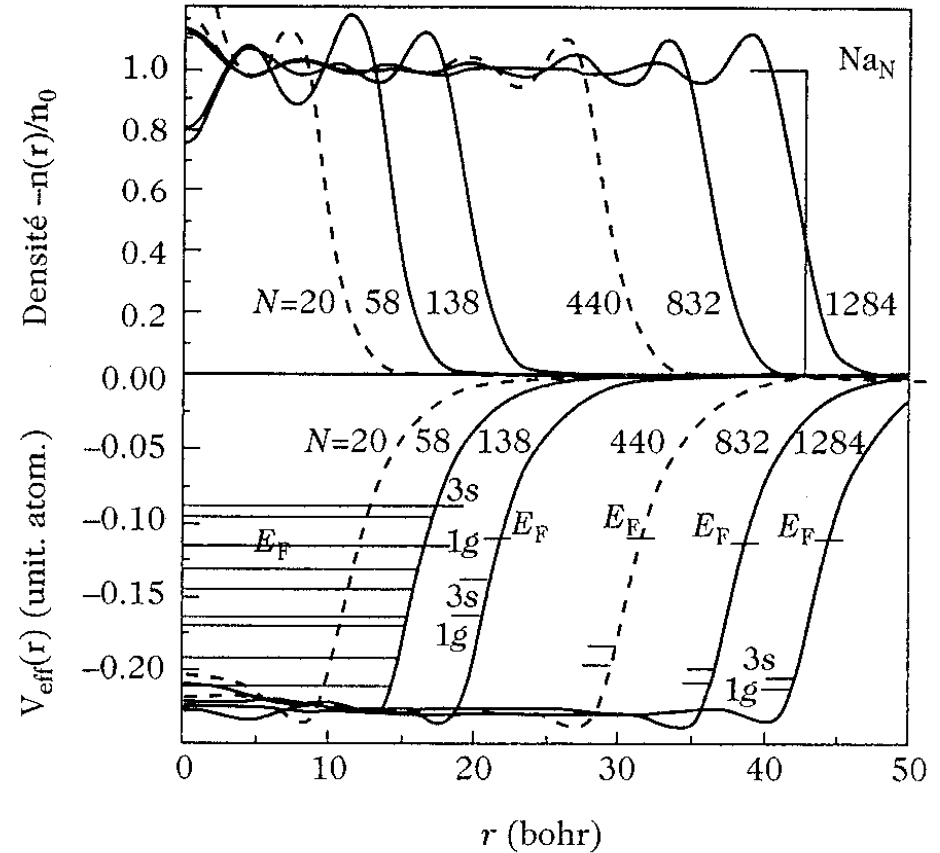
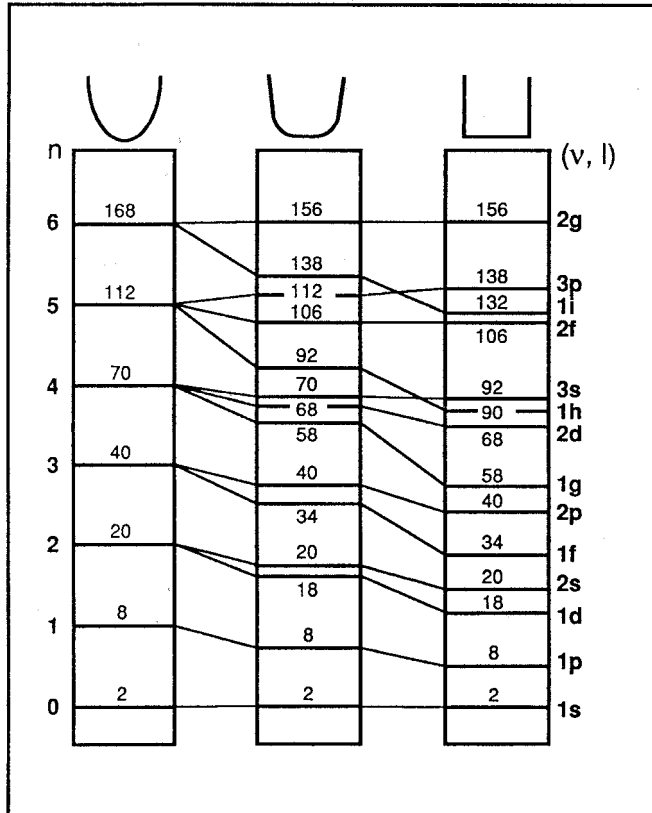
+ Actinide Series

58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr

COUCHES DANS LES AGREGATS

Nombres magiques:

$N = 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, \dots$

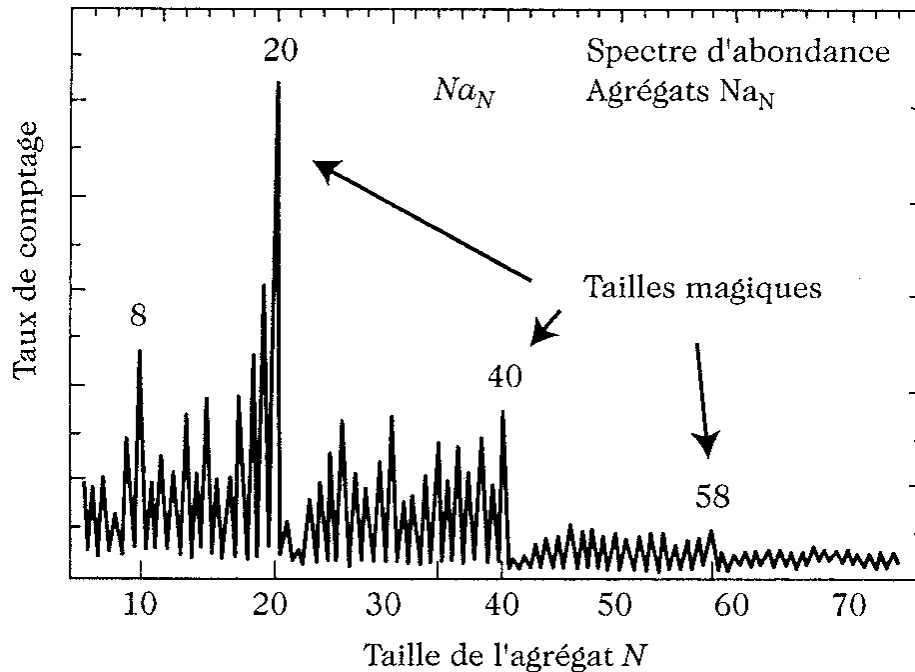


Modèle du jellium avec potentiel effectif auto-consistant

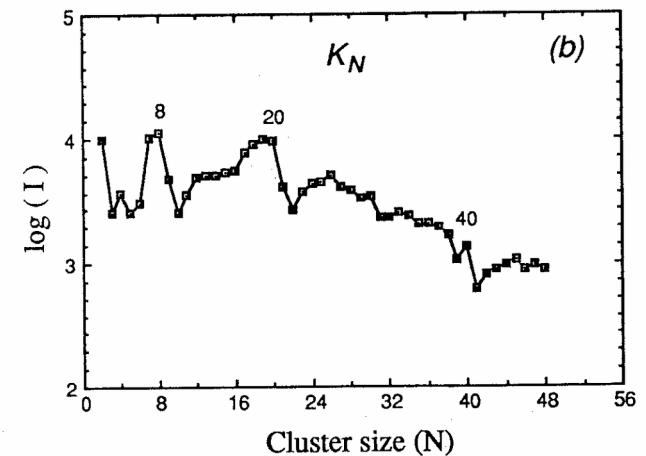
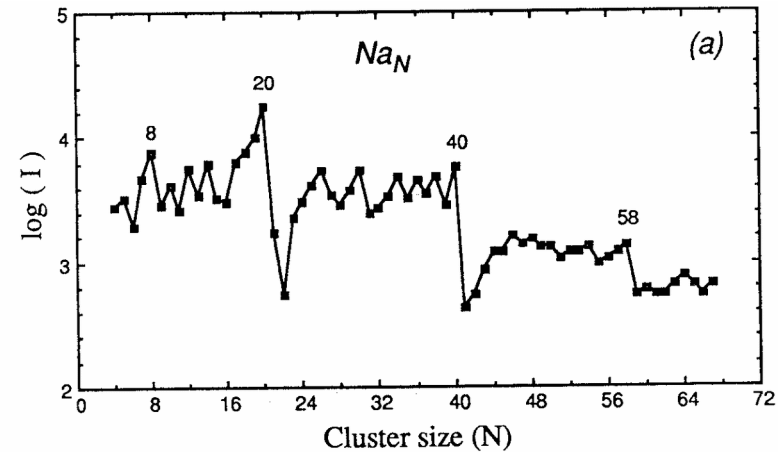
AGREGATS ALCALINS

Nombres magiques:

$N = 2, 8, 20, 40, \dots$

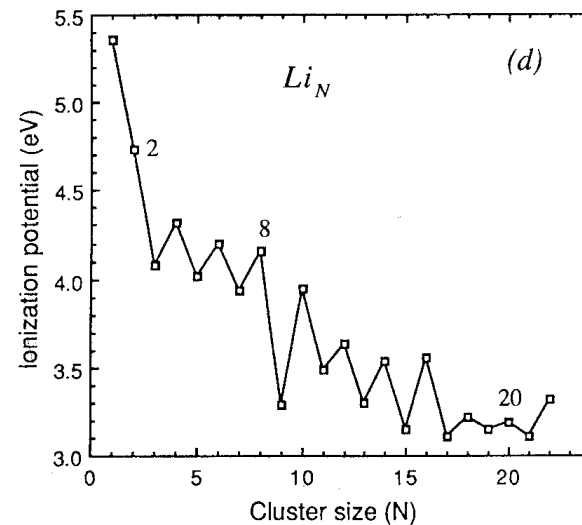
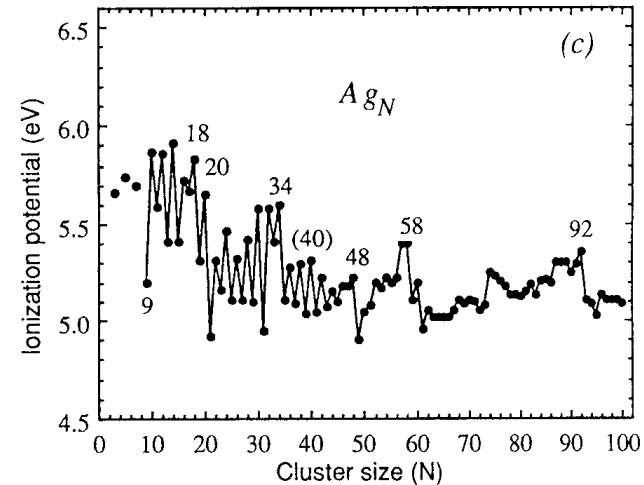
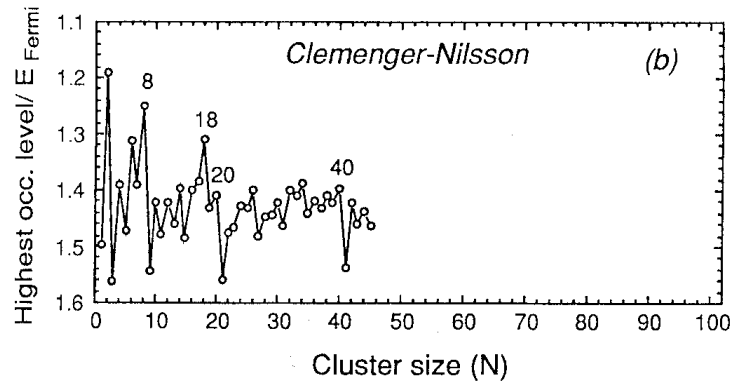
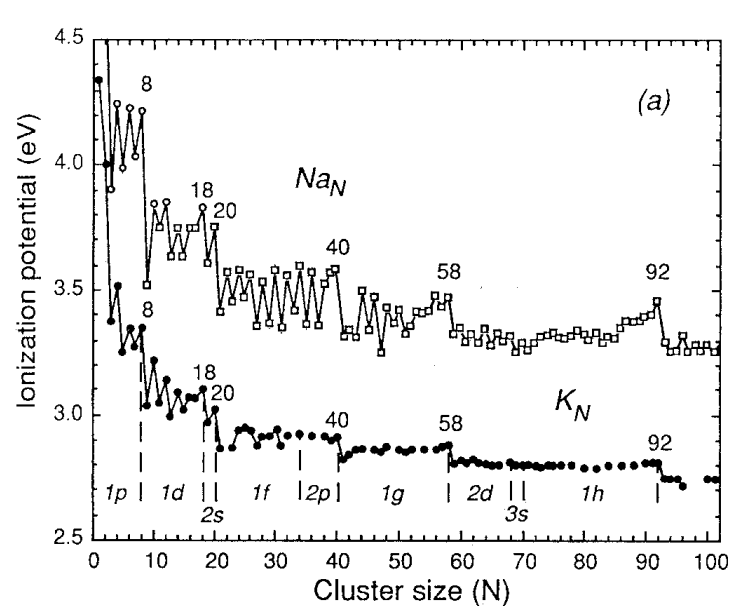


W. D. Knight et al., *Electronic shell structure and abundances of sodium clusters*, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 2141.



W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

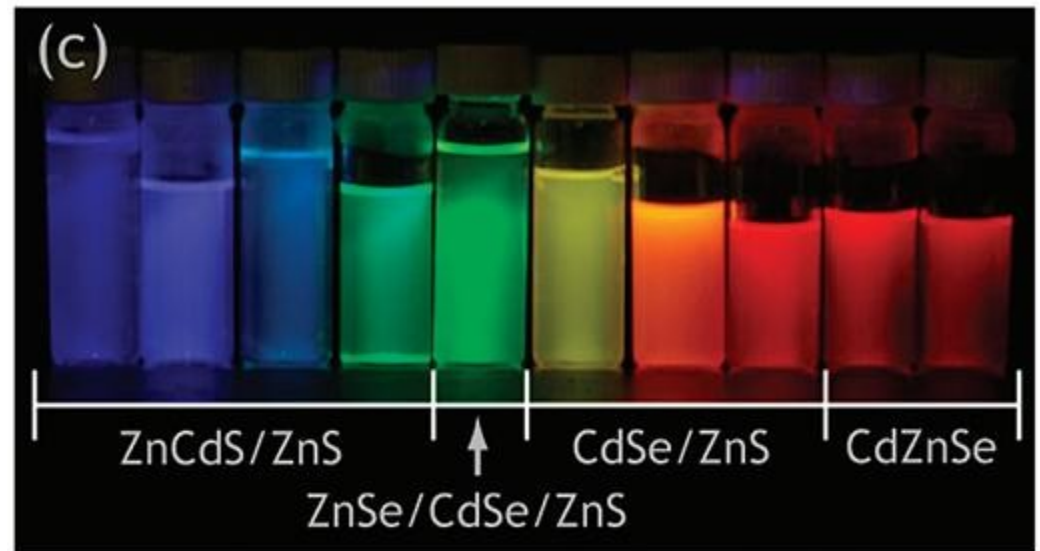
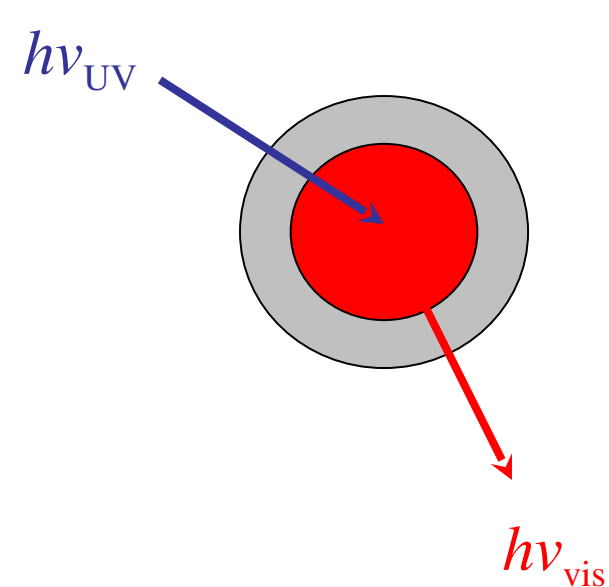
EFFET DES COUCHES SUR LE POTENTIEL D'IONISATION



W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

PLOTS QUANTIQUES SEMICONDUCTEURS

Particules semiconductrices de quelques nanomètres en solution, illuminées par de la lumière UV et émettant par fluorescence de la lumière visible à une longueur d'onde caractéristique de la taille de la nanoparticule.

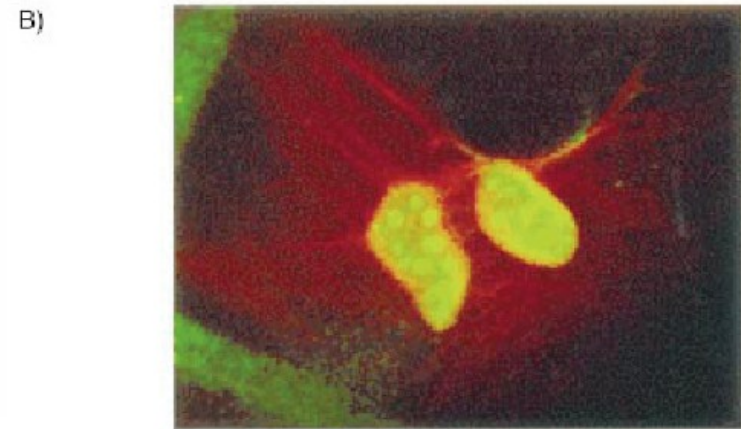
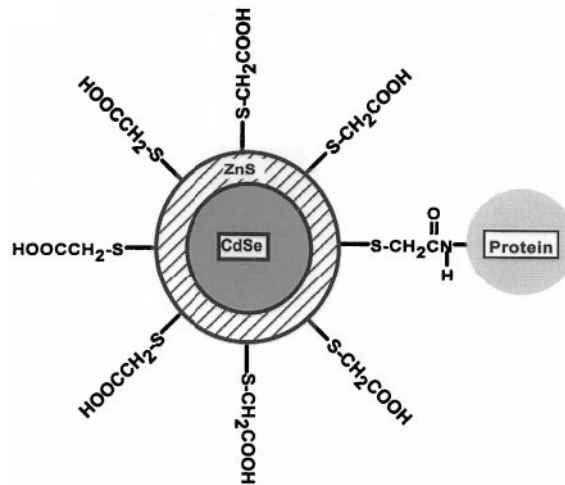
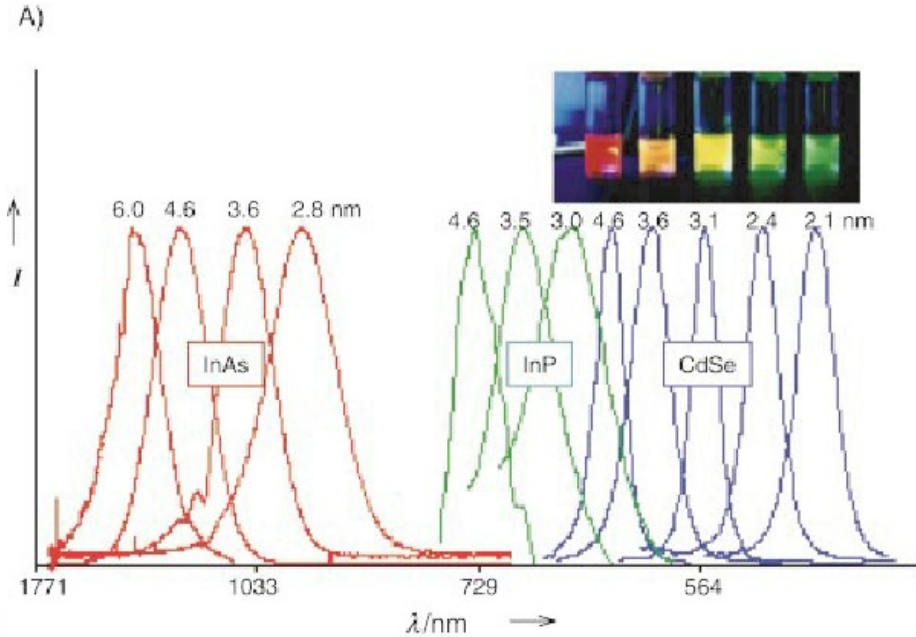


PLOTS QUANTIQUES SEMICONDUCTEURS

Image de nanocristaux avec un cœur de CdSe, une couche de ZnS ou CdS et une autre de silice dans une solution aqueuse, tous illuminés par une lampe UV.

Spectres d'émission par fluorescence de nanocristaux semiconducteurs recouverts de surfactants.

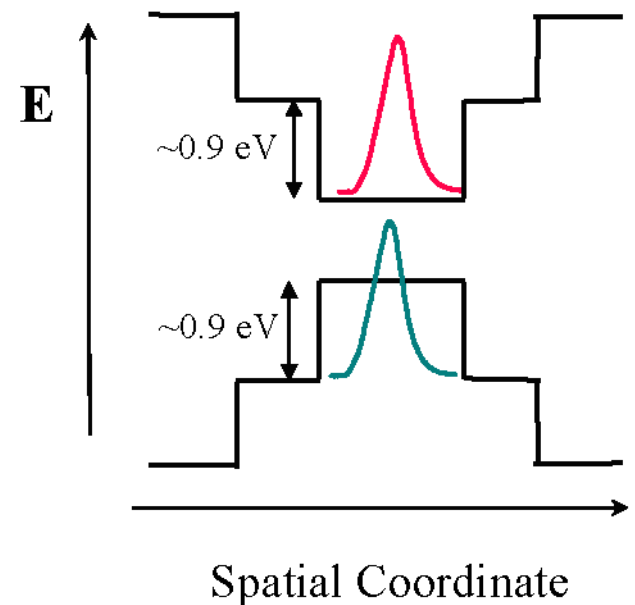
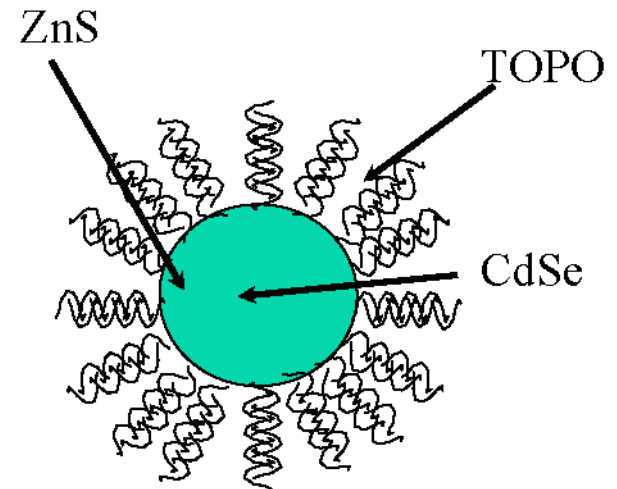
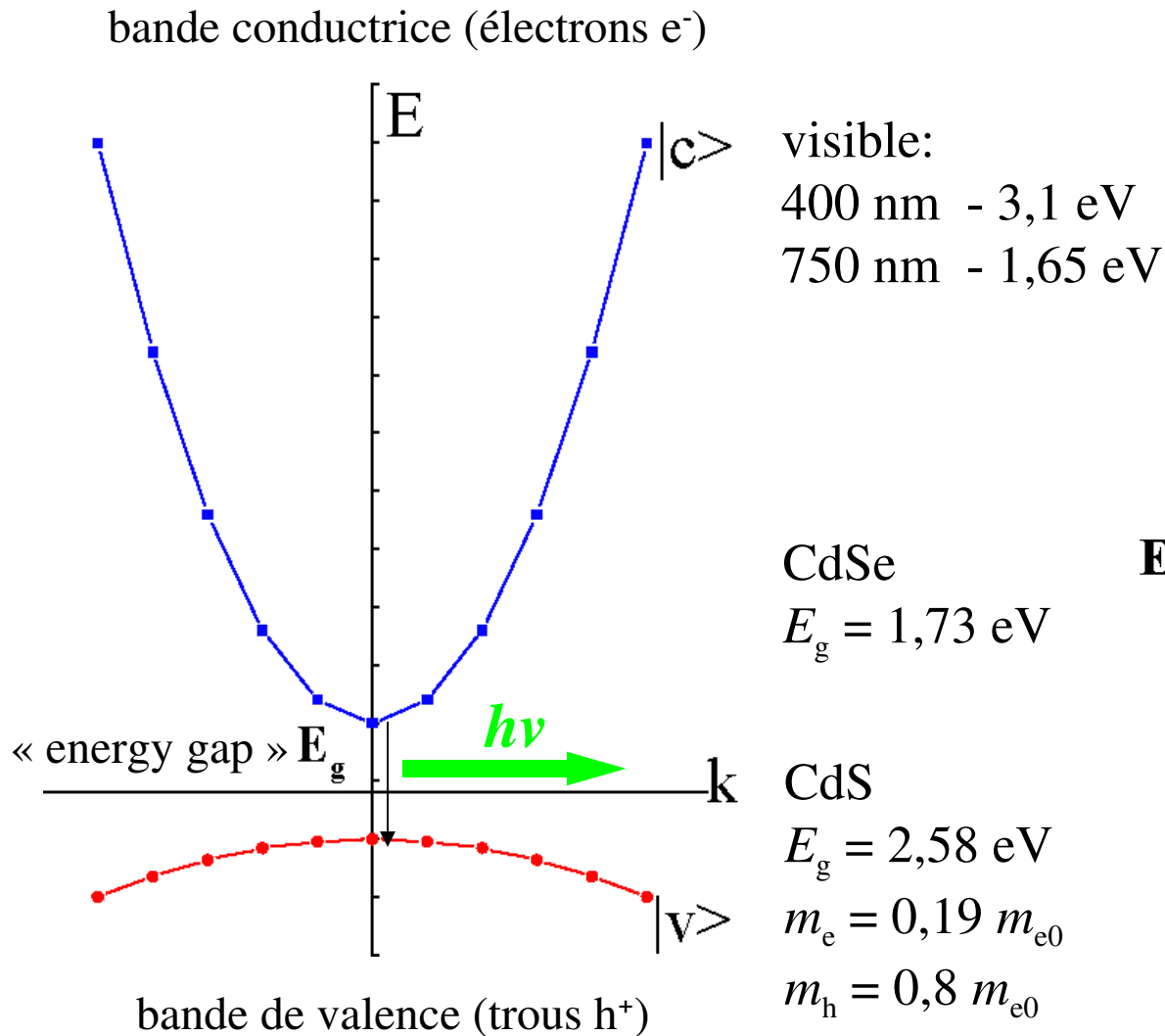
Filaments d'actine en rouge dans des fibroblastes de souris (largeur 84 μm).



M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss & A. P. Alivisatos, Science **281** (1998) 2013
 W. C. W. Chan & S. Nie, Science **281** (1998) 2016

Effet de taille sur la fluorescence

L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79** (1983) 5566; **80** (1984) 4403.

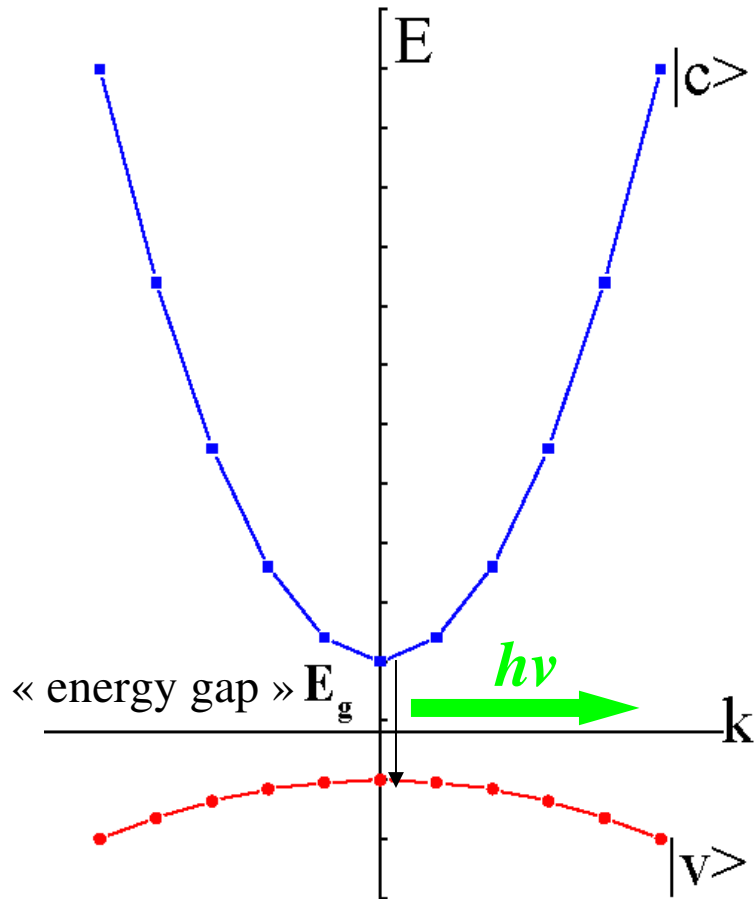


B. O. Dabbousi, *et al.* (1997)

Effet de taille sur la fluorescence

L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79** (1983) 5566; **80** (1984) 4403.

bande conductrice (électrons e^-)



bande de valence (trous h^+)

hamiltonien pour l'électron et le trou:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{|r_e - r_h|}$$

fonction d'onde approchée:

$$\psi(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) \approx \psi_0(\mathbf{r}_e) \psi(\mathbf{r}_h)$$

$$\psi_0(r) = \frac{N}{r} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right)$$

$$E_{e,h} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m R^2} = \frac{\hbar^2}{8m R^2}$$

$$E \approx E_g + \frac{\hbar^2}{8m_e R^2} + \frac{\hbar^2}{8m_h R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

Effet de taille sur la fluorescence

L. E. Brus, J. Chem. Phys. **79** (1983) 5566; **80** (1984) 4403.

$$E \approx E_g + \frac{h^2}{8m_e R^2} + \frac{h^2}{8m_h R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R}$$

CdS

$$E_g = 2,58 \text{ eV}$$

$$m_e = 0,19 m_{e0}$$

$$m_h = 0,8 m_{e0}$$

$$\epsilon = 5,7$$

Diamètre (nm)	10	5	4
Cinétique	0,10	0,38	0,59
Coulomb	-0,10	-0,19	-0,23
Polarisation	0,02	0,05	0,07
Total (eV)	0,02	0,24	0,43

Interprétation en termes du principe d'incertitude d'Heisenberg

