

NANOPHYSIQUE

INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

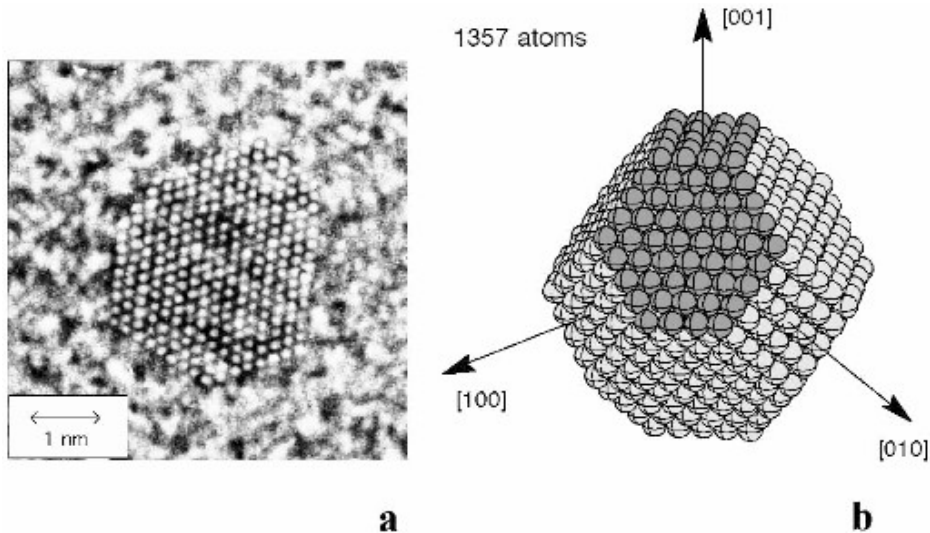
James Lutsko

2020-2021

AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES

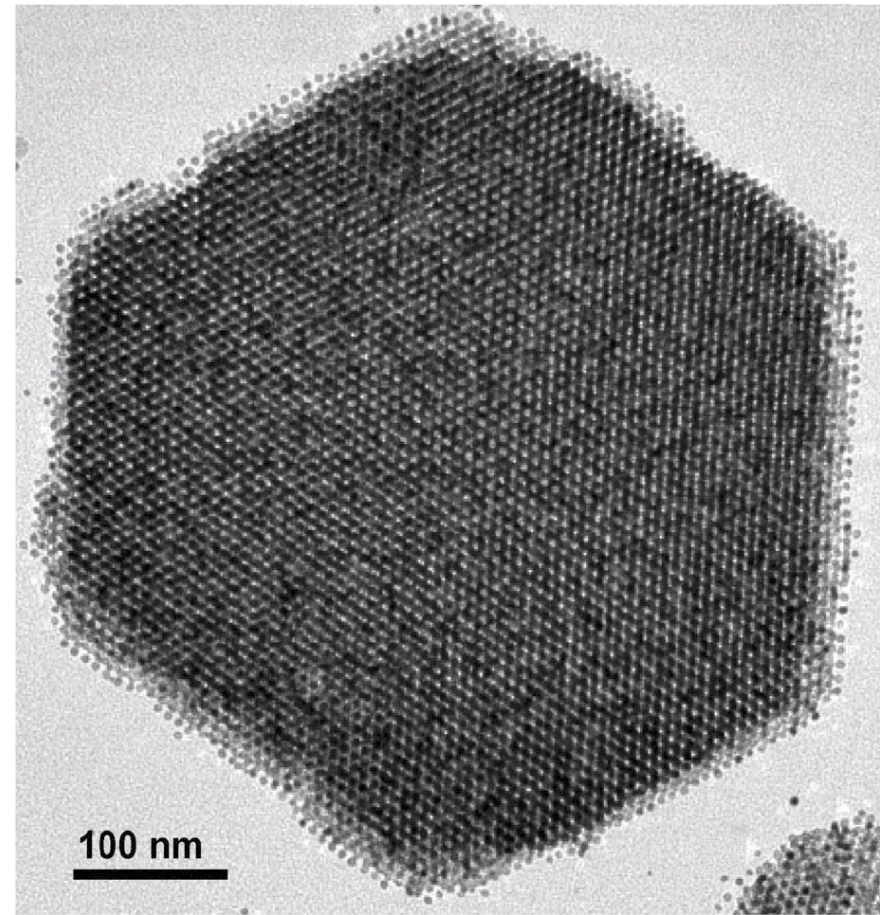
- L'auto-assemblage: Nucleation
 - Modele de l'amas: “capillary model”.
 - Thermodynamics
 - Becker-Doring model
 - Zeldovich equation
 - Taux de nucléation
- Nanoparticules cristalline
 - Structure cristalline
 - Indices de Miller
 - Tension de surface
 - Forme des Cristaux
 - Transitions de phase
-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

Nanoparticules cristallines



Co nanoparticle

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



CoPt₃ nanoparticle

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

Structure des cristaux

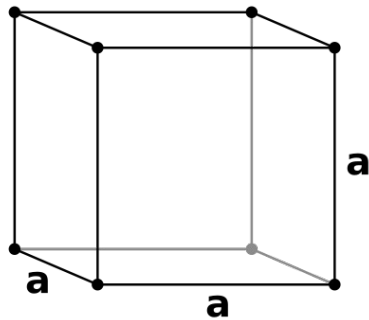
Structure: Réseau Bravais avec une ou plusieurs molécules positionné par rapport au point du ré

Les point du réseau sont donnés comme:

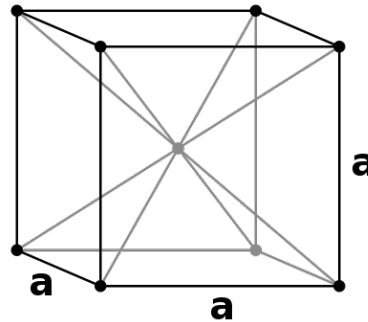
$$\mathbf{R}_i = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$$

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

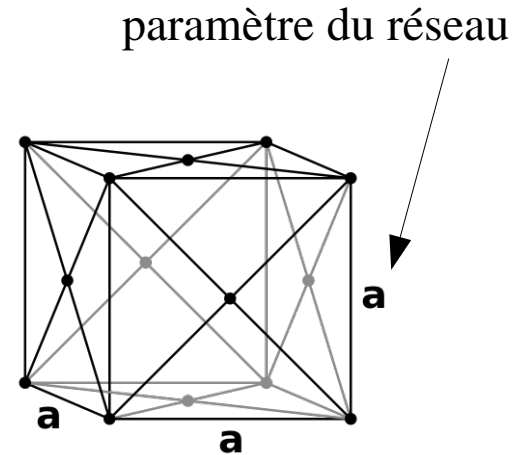
Cellule unitaire



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



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

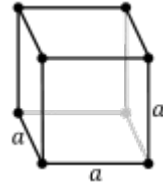


Face-Centered Cubic ($N_{nn}=12$)

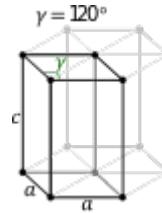
Structure des cristaux

Dans 3D, il y a 14 types de Bravais Lattice: 7 systèmes + plusieurs “centering types” (fcc,bcc, ...)

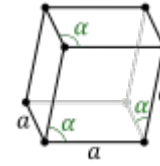
Cubic (SC,FCC,BCC)



Hexagonal

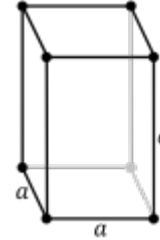


Hex.

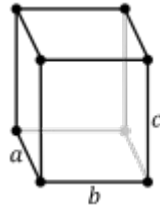


Rhombic

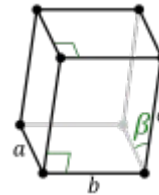
Tetragonal



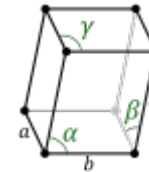
Orthorhombic



Monoclinic



Triclinic



Structure des cristaux

Plus complexe: lattice plus basis (e.g. binary compounds like NaCl).

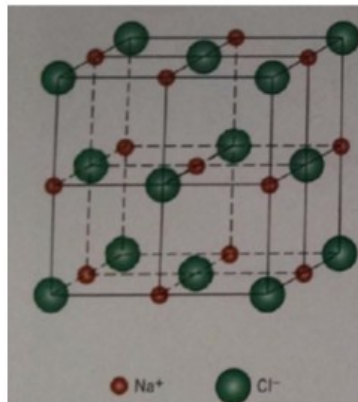
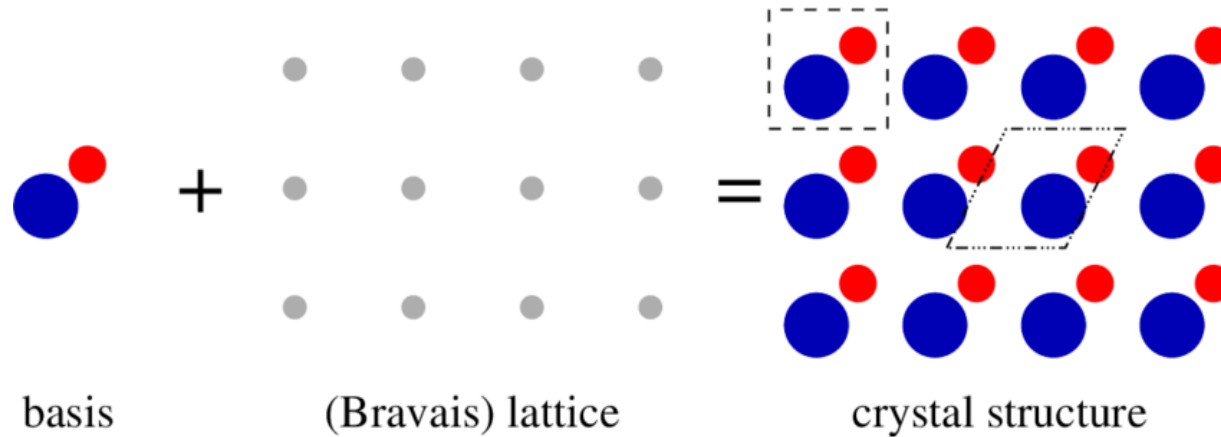


Figure 3.5 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

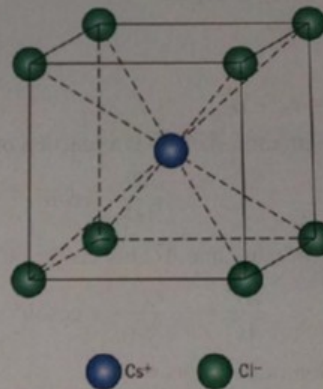


Figure 3.6 A unit cell for the cesium chloride (CsCl) crystal structure.

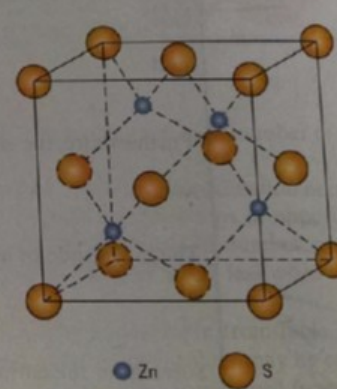


Figure 3.7 A unit cell for the zinc blende (ZnS) crystal structure.

Structure des cristaux

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

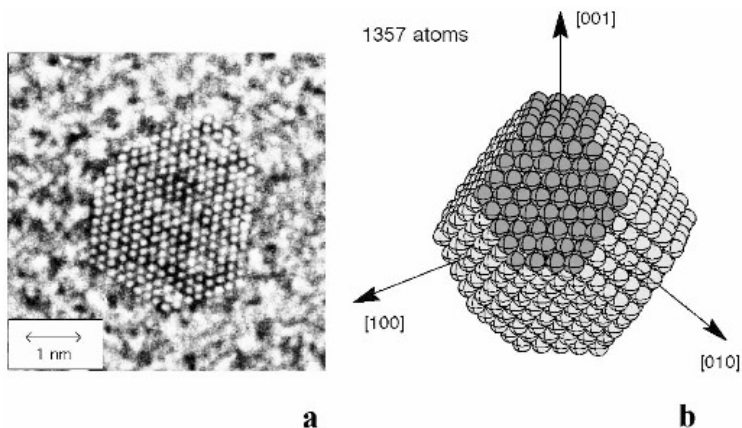
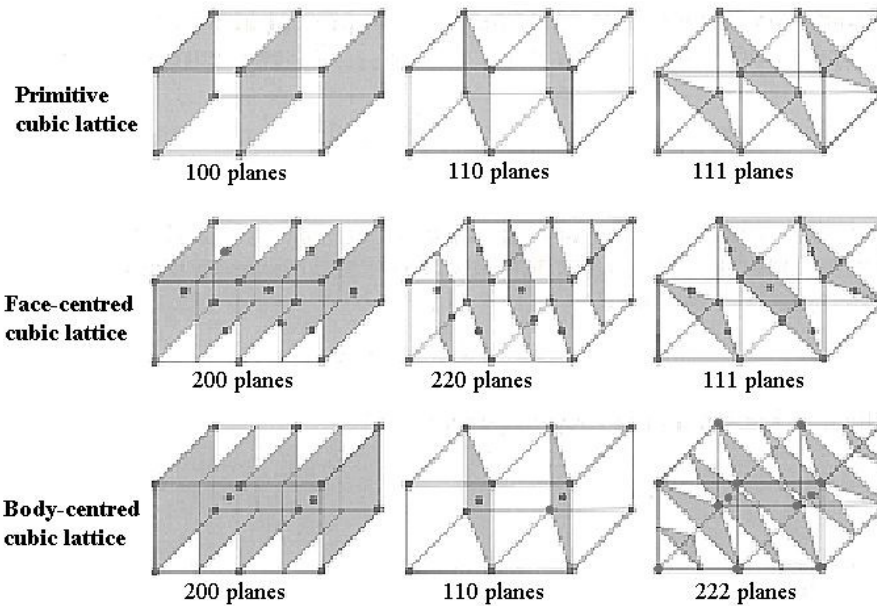
$$\exp(i \mathbf{K}_j \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)) = \exp(i \mathbf{K}_j \cdot \mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{K}_j \cdot \mathbf{R}_l = 2\pi n \delta_{jl}, \quad n \in \mathbb{Z}$$

donc
$$\mathbf{K} = \sum_{j=1}^d m_j \mathbf{b}_j, \quad m \in \mathbb{Z}$$

avec
$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \rightarrow \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \text{etc.}$$

$$\text{FCC} \Leftrightarrow \text{BCC} \quad \text{SC} \Leftrightarrow \text{SC}$$

Structure des cristaux: plans cristallins



Facets, surfaces

Surfaces : Indices de Miller

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 $\hat{n} \Rightarrow$ 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 $\mathbf{R}_j \in \text{plane } m_j$

$$\begin{aligned}\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_i &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + \mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \\ &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + \mathbf{K} \cdot \{ (m_i - m_j) d \hat{n} + (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)_{\text{in plane}} \} \\ &= \mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_j + 2\pi (m_i - m_j) \\ &= 2\pi (m_i - m_0) \text{ parceque } \mathbf{R}_0 = \mathbf{0}\end{aligned}$$

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

Surfaces: Indices de Miller

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:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (h, k, l)$$

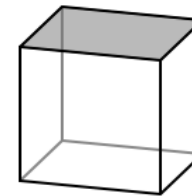
des entiers sans facteur commun

Eq. pour plane: $\mathbf{r} \in \text{plane with normal } \hat{\mathbf{n}}$
 $\Leftrightarrow \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{r} = B \text{ (B is some constant)}$
 $\Rightarrow \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = (2\pi/d) B \equiv A$

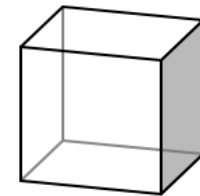
$$\mathbf{r} = x_1 \mathbf{a}_1 \rightarrow A = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} = x_1 \mathbf{K} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi x_1 h$$

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

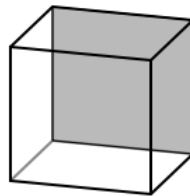
$$\rightarrow h:k:l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$



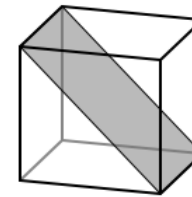
(001)



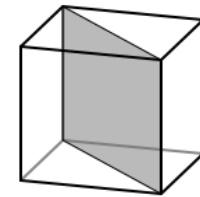
(100)



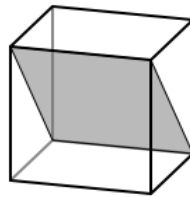
(010)



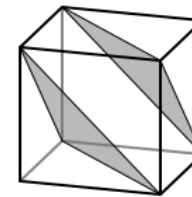
(101)



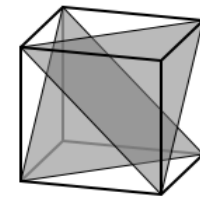
(110)



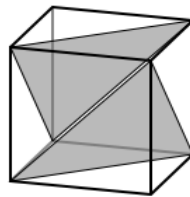
(011)



(111)



(11 $\bar{1}$)



($\bar{1}$ 11)

Surfaces : Indices de Miller

Les intersections avec les axes sont:

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

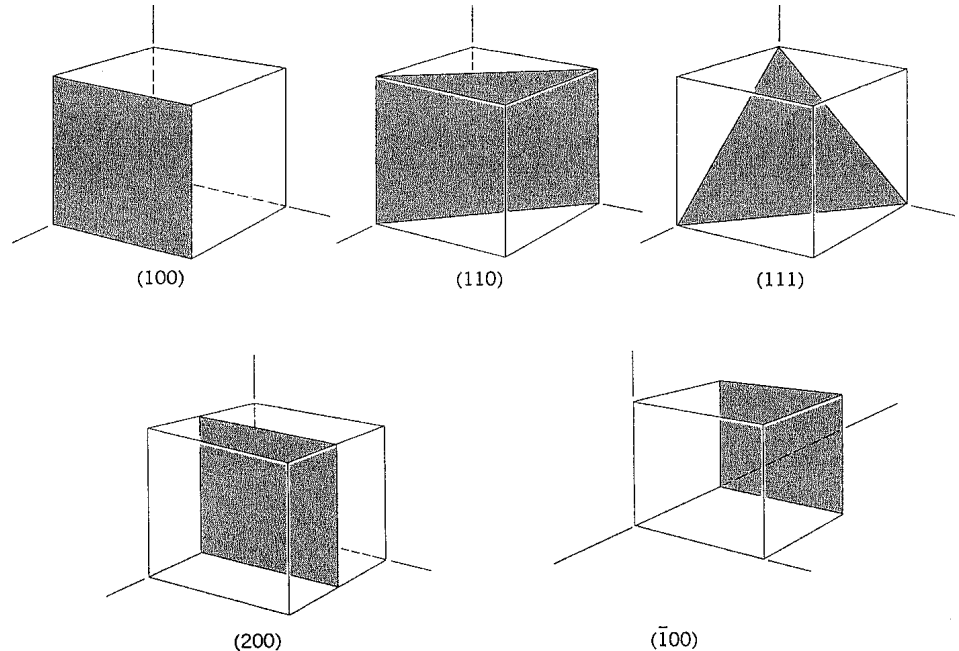
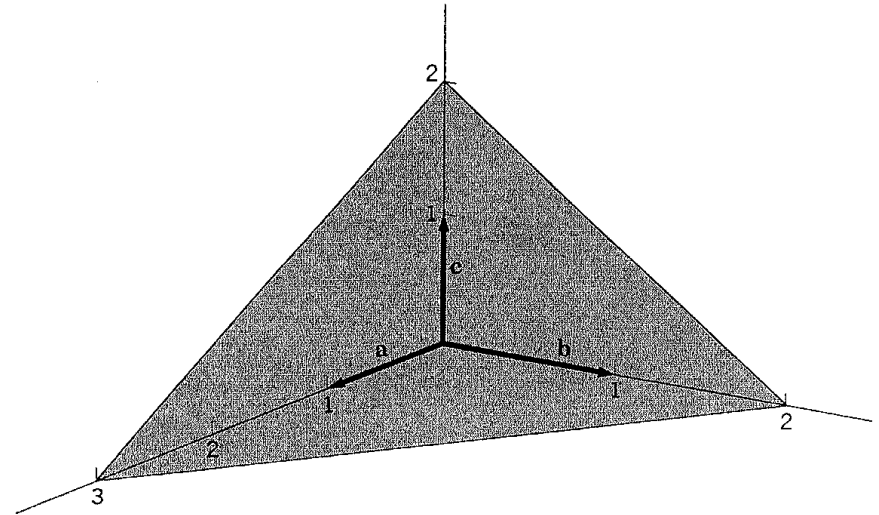
Exemple

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

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

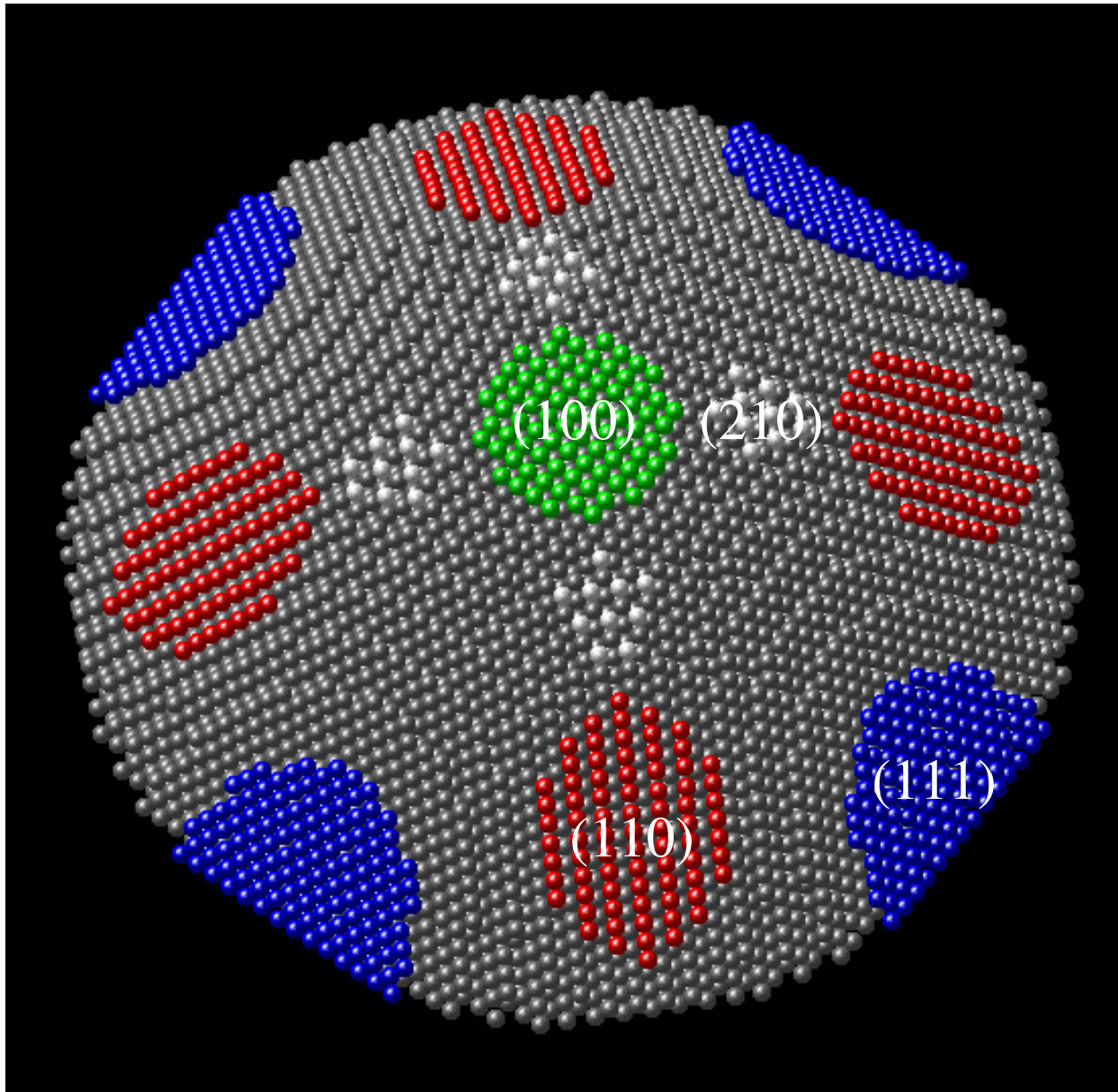
$$x_1=3, x_3=2 \rightarrow \frac{h}{l} = \frac{2}{3} \rightarrow 3h=2l$$

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



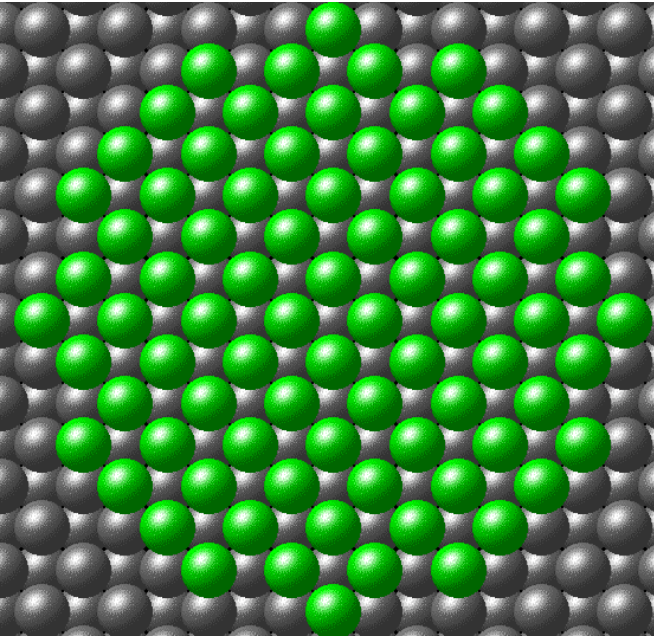
Surfaces : Indices de Miller

cristal cubique faces centrées

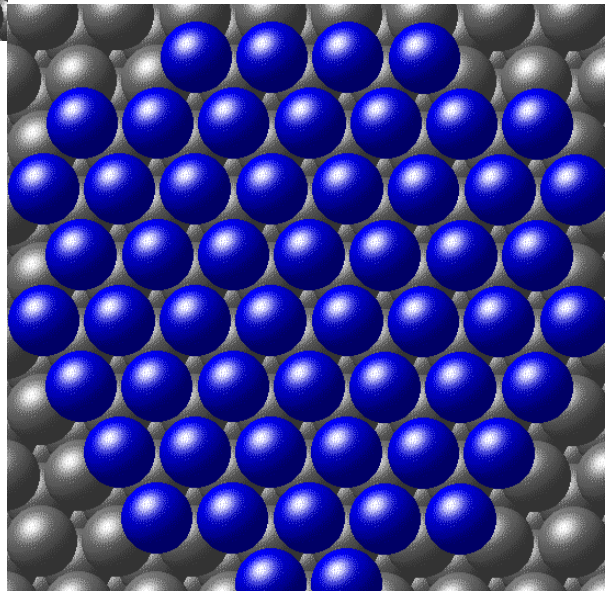


Surfaces : Indices de Miller

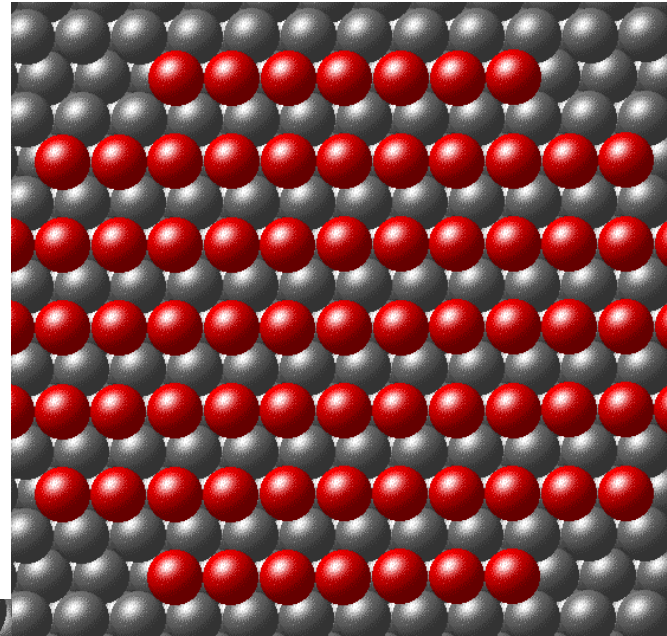
crystal cubique faces centrées



(100)



(111)



(110)

Surfaces: Propriétés

*Souvent, la propriété la plus importante de surfaces différentes sont leurs densités: cel-lui qui est **la plus dense est la plus speciale**.*

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)

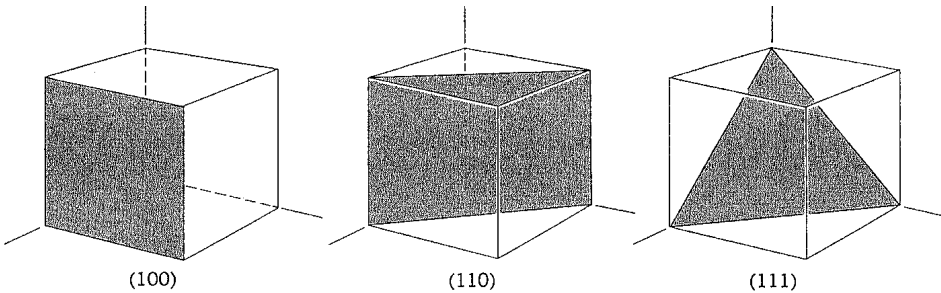
BCC: (110)

SC : (100)

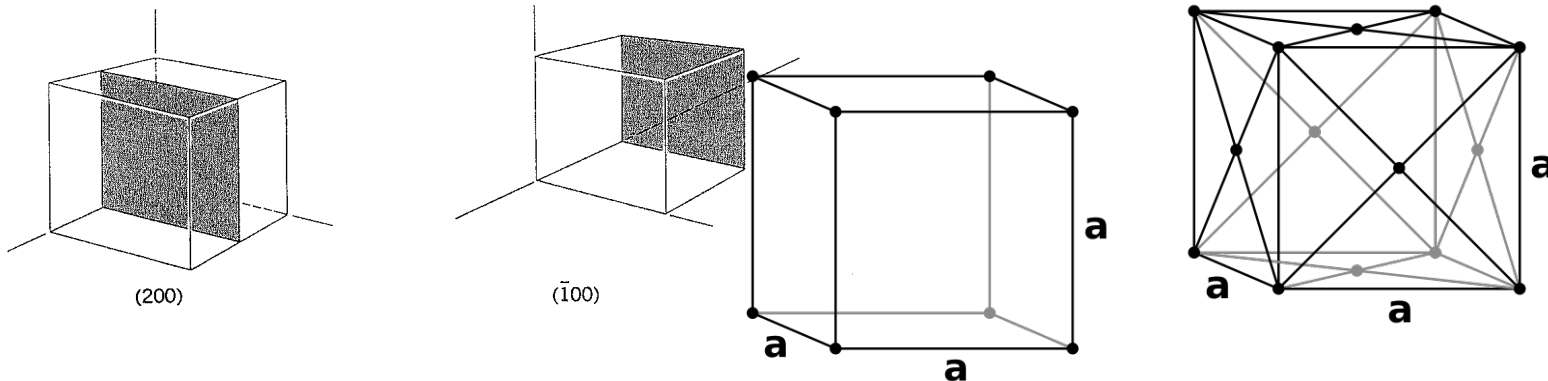
Estimates

Atome i : $E_i = \frac{\epsilon}{2} N_i \rightarrow \frac{E_{bulk}}{N_{bulk}} = N_{nn} \frac{\epsilon}{2}$

$$\gamma = \frac{(E_{bulk} - E_{surface})}{A_{surface}} = \frac{N_{surface}}{A_{surface}} \times \frac{(E_{bulk} - E_{surface})}{N_{surface}} = \frac{N_{surface}}{A_{surface}} \times \frac{(N_{nn} - N_{surface})}{N_{surface}} \frac{\epsilon}{2}$$



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



Effet de taille sur l'énergie de liaison

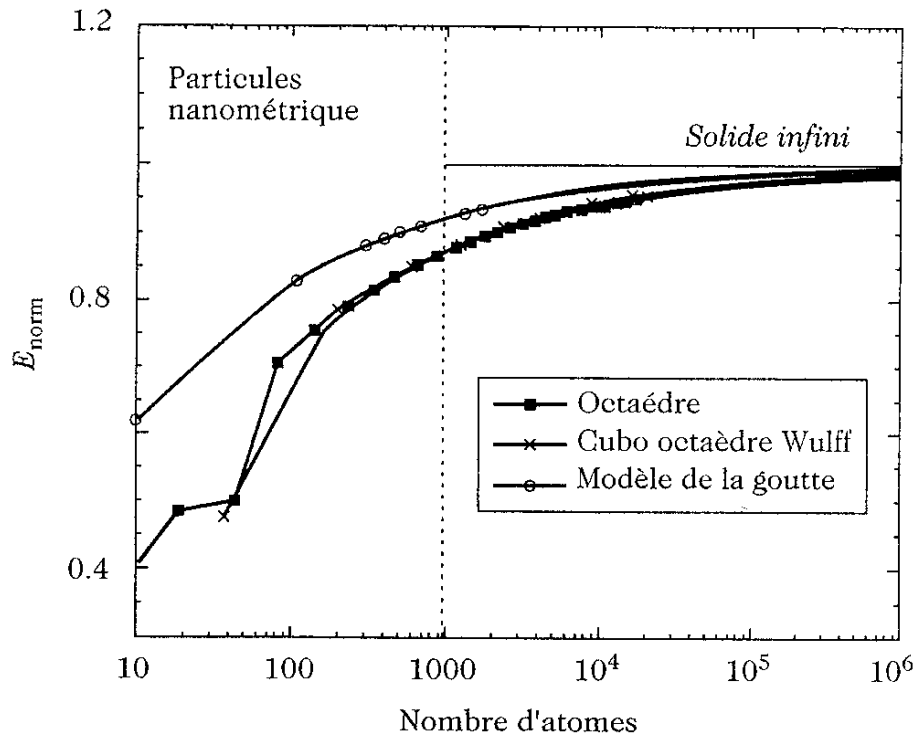
énergie de l'agrégat:

(1) modèle de la goutte:

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

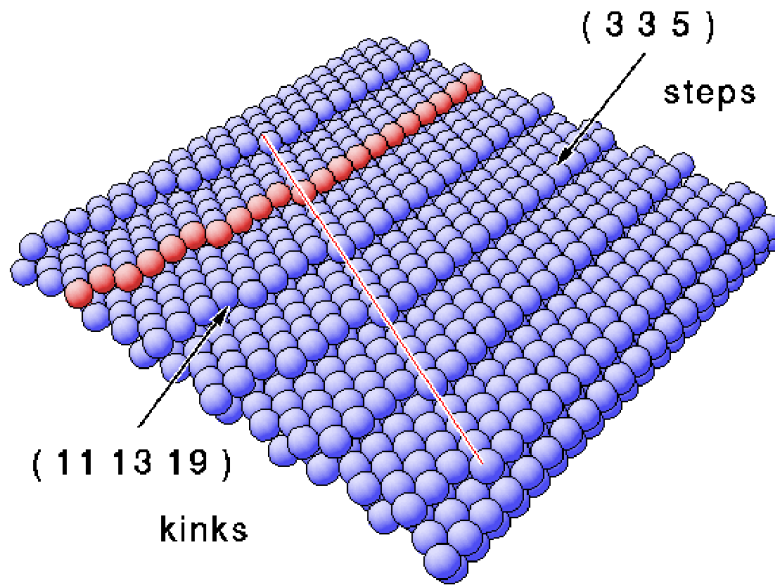
$$E_{\text{agrégat}} = E_{\text{cohésion}} N - 4\pi r_a^2 \gamma N^{2/3}$$

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

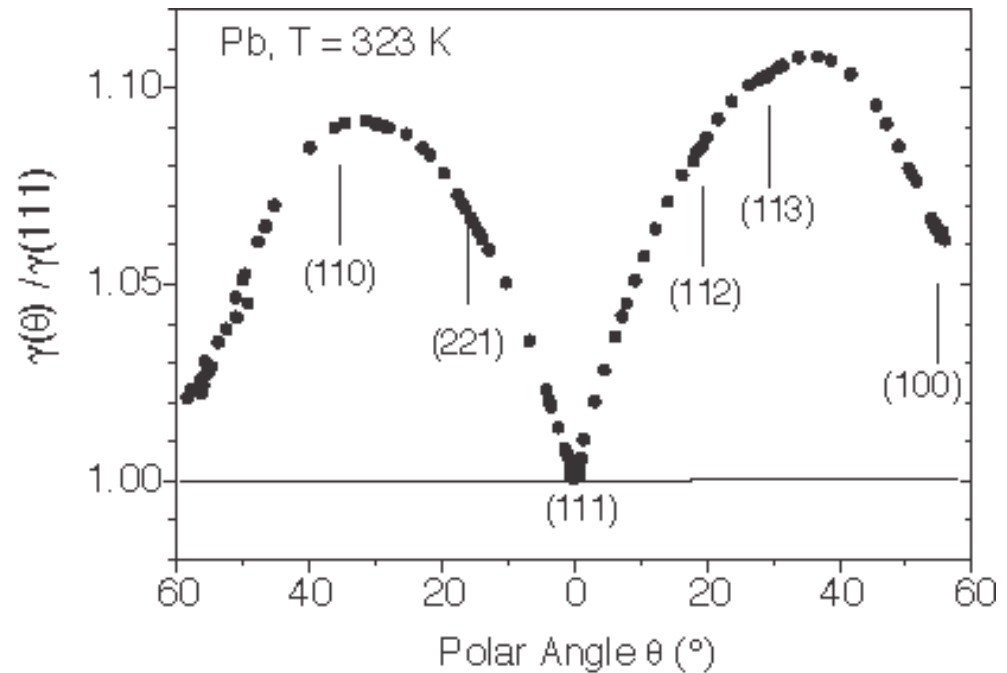


(2) structure cristalline (construction de Wulff)

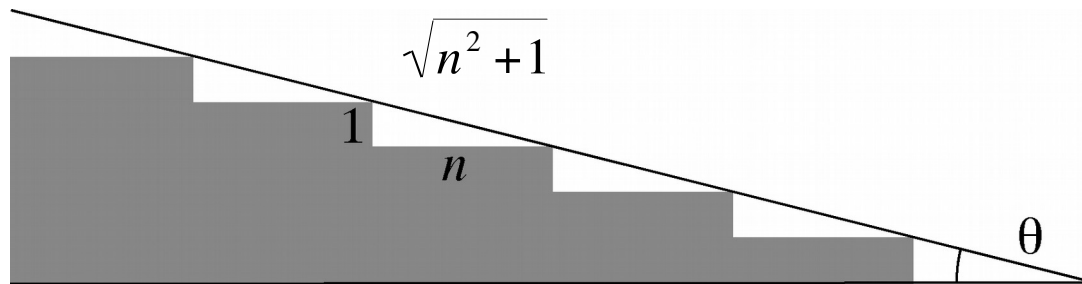
Tension de surface: anisotropie



High Miller indexed fcc surface with steps / kinks



Tension de surface: anisotropie



Energie d'un atome de terrasse: a

Energie d'un atome de marche: b

Energie par unité de surface:

$$\gamma = \frac{an+b}{\sqrt{n^2+1}}$$

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

Angle entre le plan de surface et les terraces: θ

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

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

Surface anisotropie et la 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:

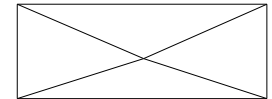
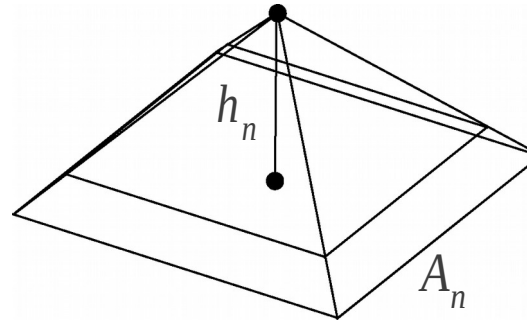
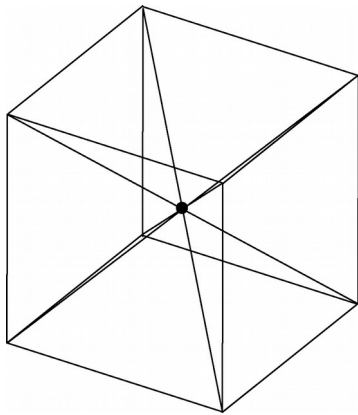
$$\iiint dV = \text{Cst}$$

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

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

(Curie, 1885; Wulff, 1901).

Il s'ensuit que

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

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

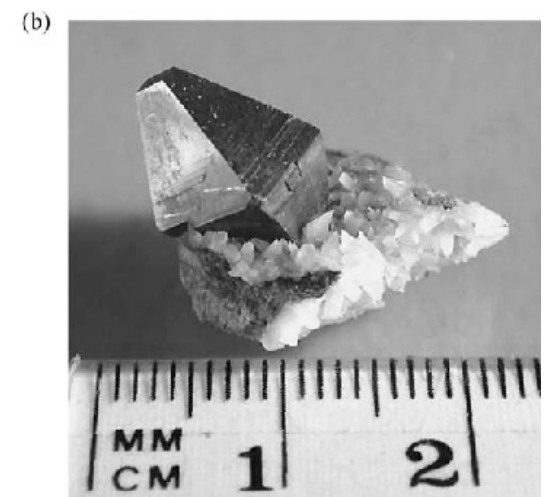
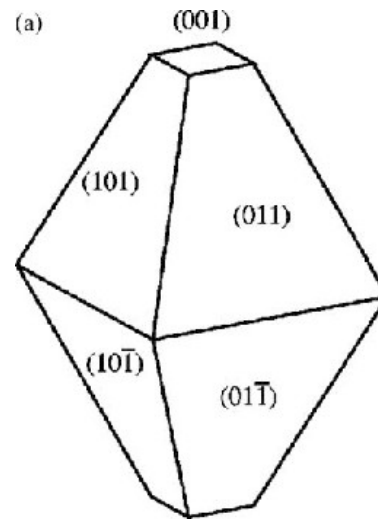
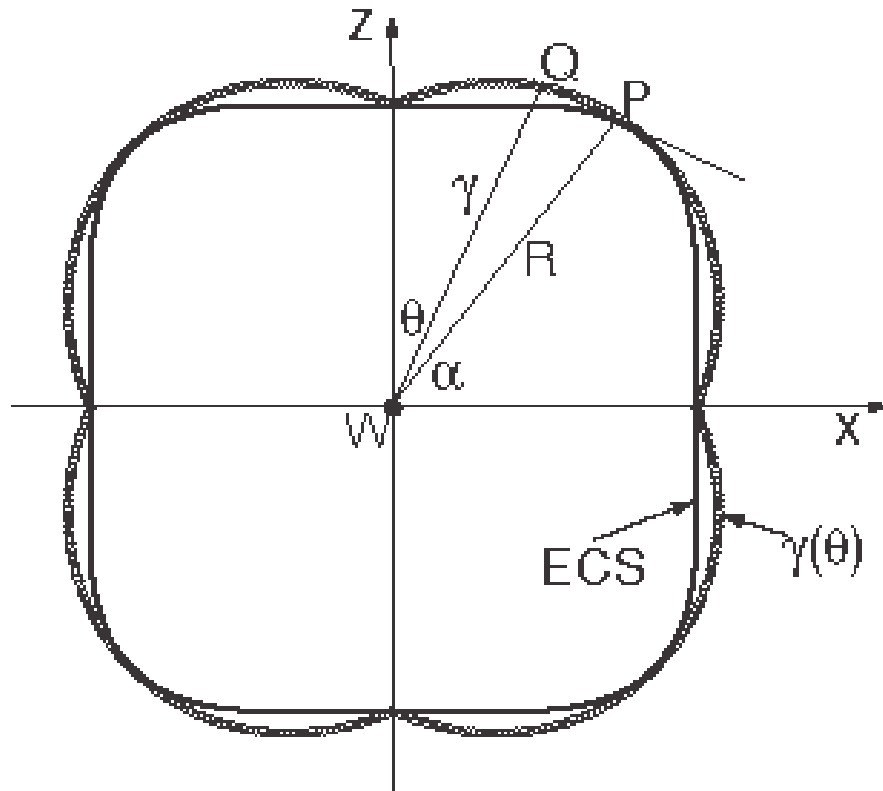
Minimisez l'énergie de la surface à volume constante:

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

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

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

Construction de Wulff (1901)



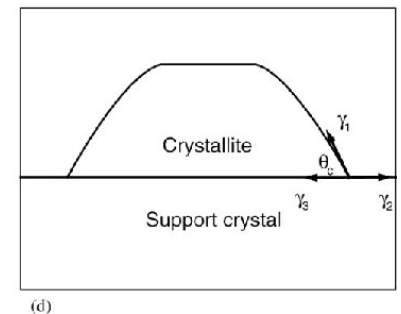
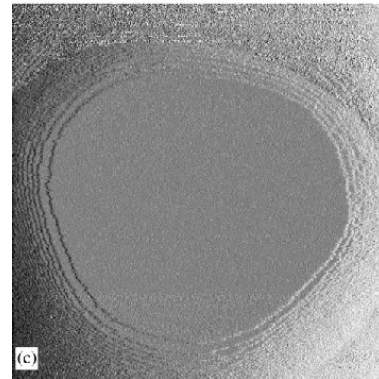
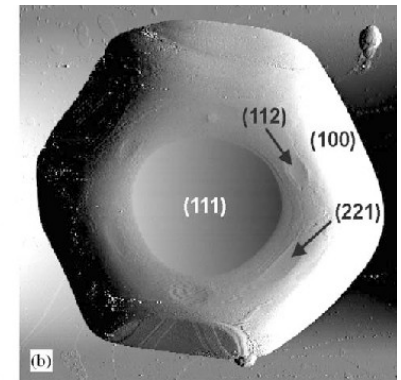
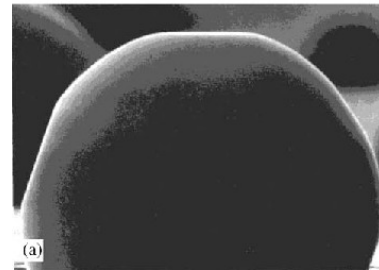
Structures d'équilibre 3D

$T = 0$: 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'équilibre 3D

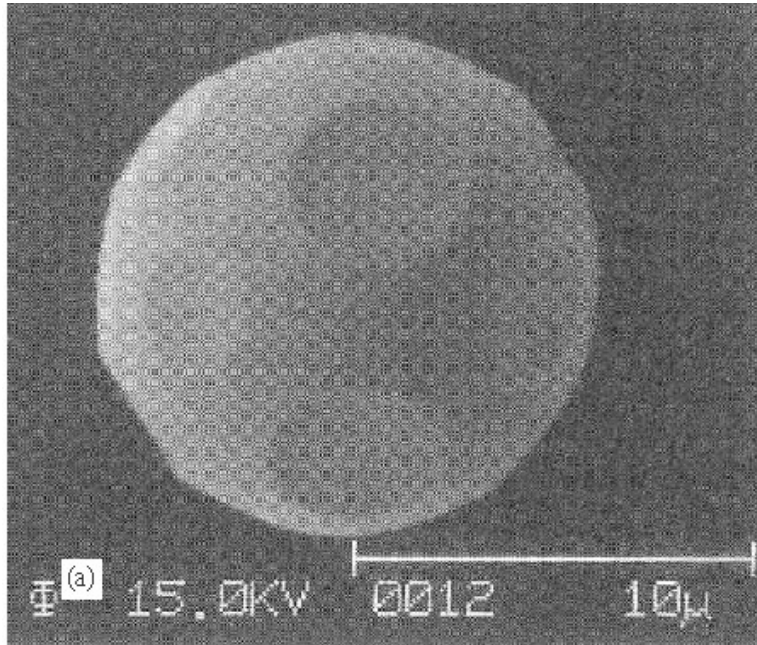
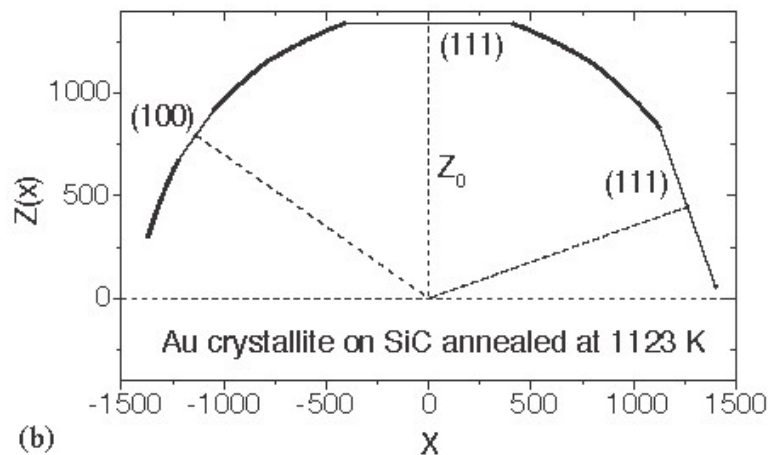
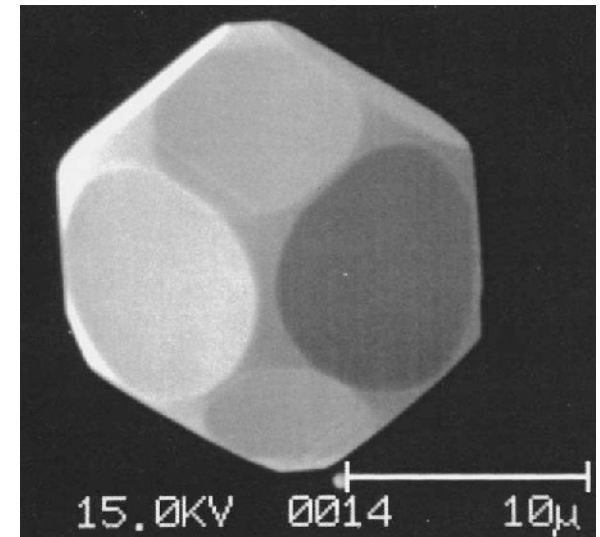


Image SEM d'un cristal de Au sur un substrat de SiC, incubation pendant 72h à $T = 1123$ K



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



Structures d'équilibre 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

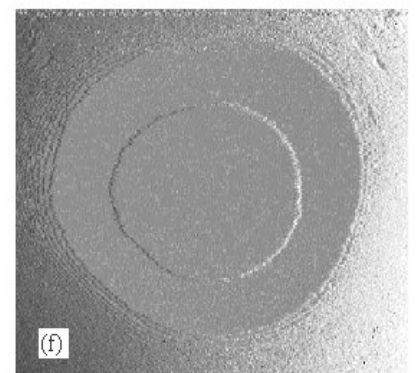
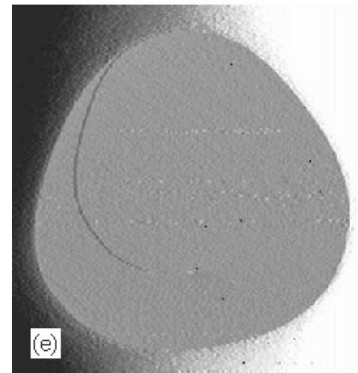
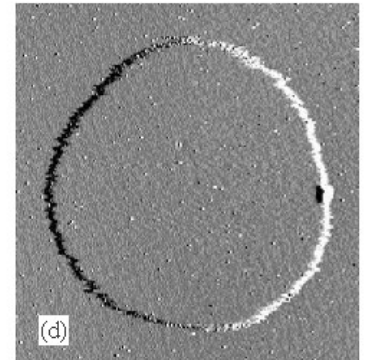
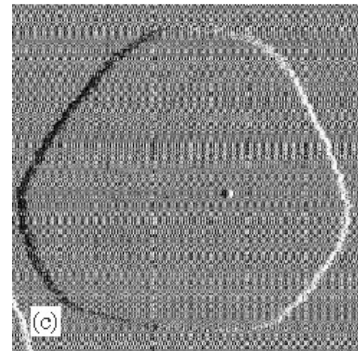
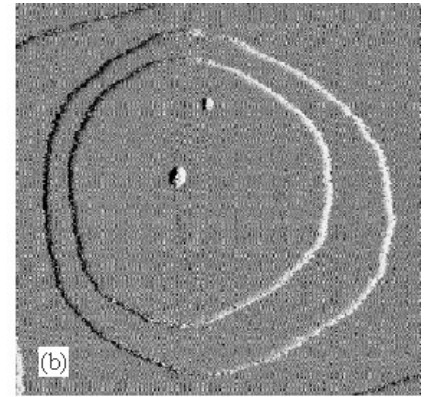
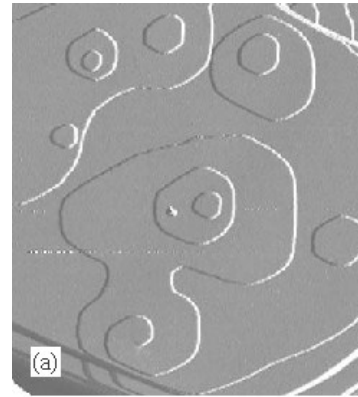
(b) $T = 167$ K, rayon de la face du dessus ~ 36 nm

(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



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

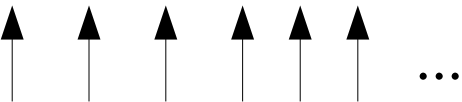
Théorème: Il n'y a pas de transition de phase dans un système 1D infinie si les interactions sont à courte portée. (Landau, 1950)

Preuve (l'idée):

L'énergie U

L'entropie $S = k_B \ln W$

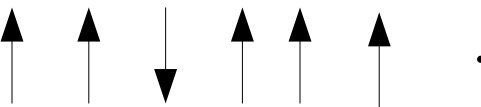
$F = U - TS$

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

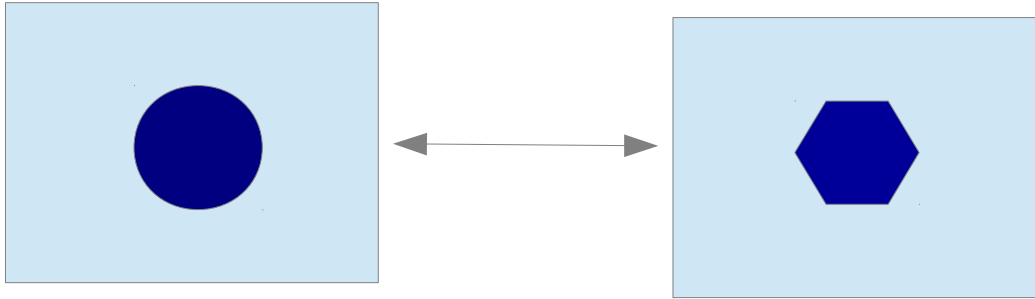
$$\begin{aligned}\Omega &= L \omega + n \gamma + k_B T \left(\frac{n}{L} \ln \left(\frac{n}{L} \Lambda \right) - \frac{n}{L} \right) L \\ &= L \omega + n \gamma + k_B T \left(n \ln(n) - n \left(1 - \ln \left(\frac{\Lambda}{L} \right) \right) \right)\end{aligned}$$

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).

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

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

Effet de taille sur la temperature de fusion

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


Developpe a la “triple point”, T_0, μ_0 :

$$\begin{aligned} 0 = & (V(R_s) - V(R_l))\omega_0 + \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial T_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial T_0} V(R_l)\right)(T - T_0) \\ & + \left(\frac{\partial \omega_s}{\partial \mu_0} V(R_s) - \frac{\partial \omega_l}{\partial \mu_0} V(R_l)\right)(\mu - \mu_0) + S(R_s)\gamma_s - S(R_l)\gamma_l + (V(R_l) - V(R_s))\omega_0 \\ & + \left(\frac{\partial \omega_v}{\partial \mu_0}(\mu - \mu_0) + \frac{\partial \omega_v}{\partial T_0}(T - T_0)\right)(V(R_l) - V(R_s)) \end{aligned}$$

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

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

faible



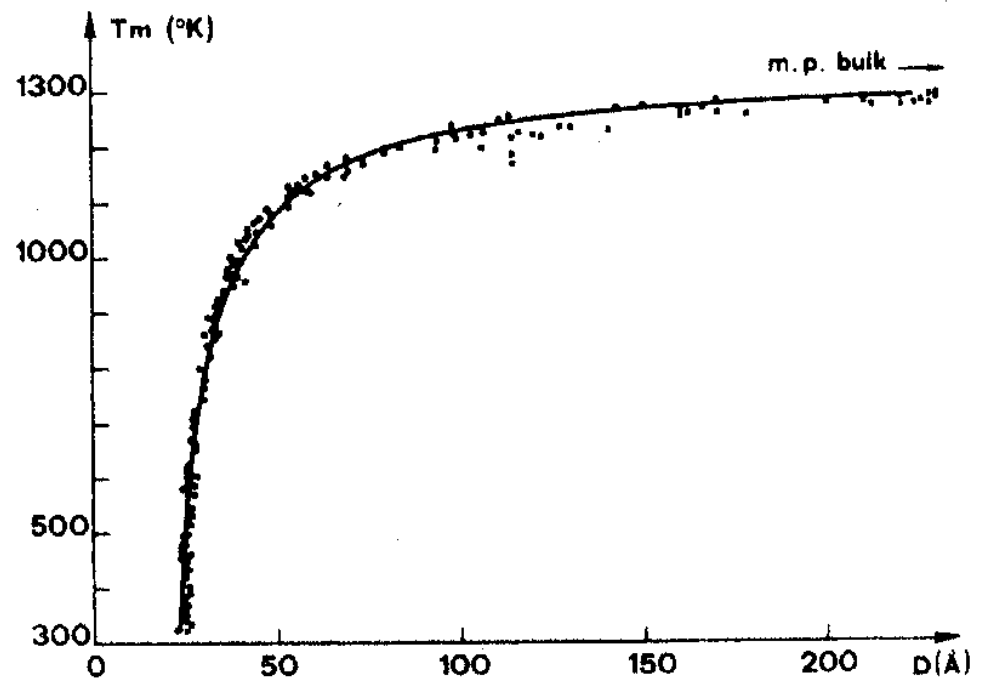
$$T = T_0 \left(1 - a/R_s \right),$$

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

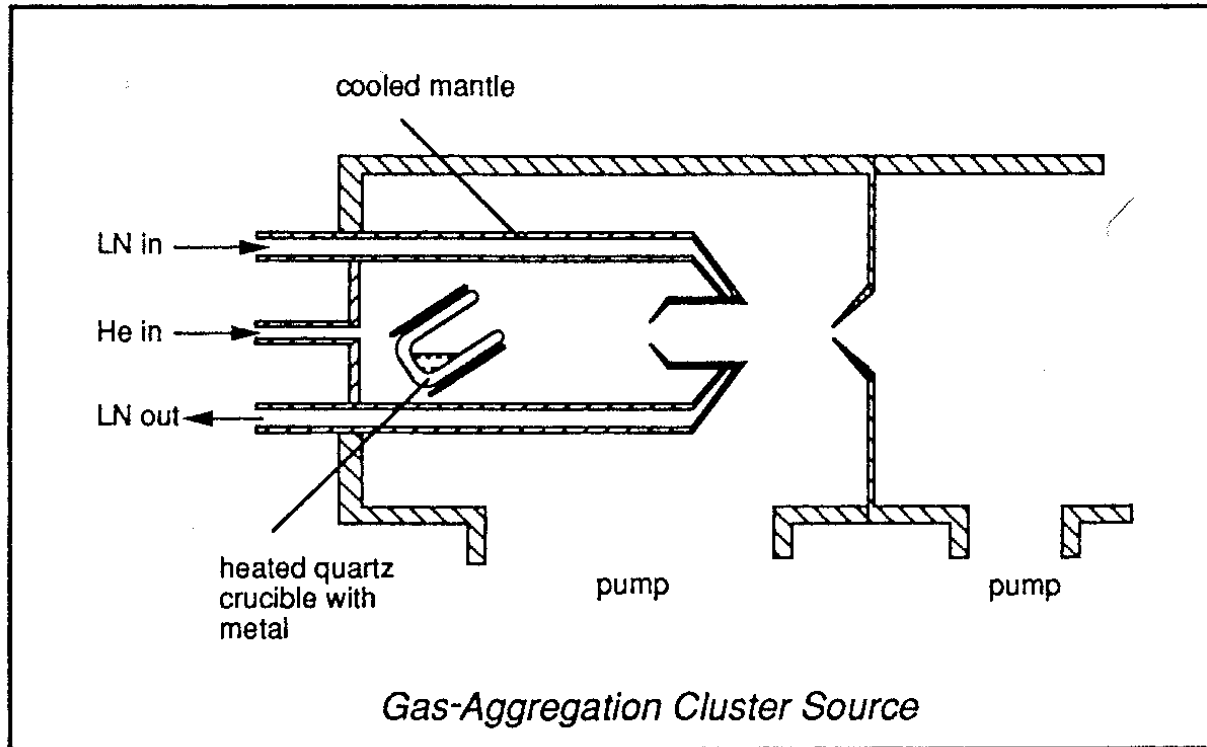
Effet de taille sur la température de fusion

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

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

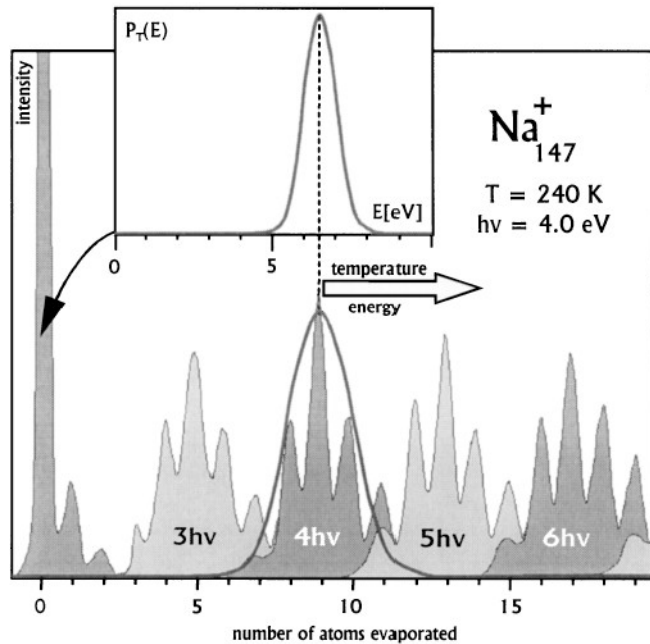


Source d'agregats



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

Transition de phase dans un agregat



internal energy distribution:

$$P_T(E) = \int \delta(E - H) Z^{-1} \exp(-\beta H) d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$$

$$= Z^{-1} \exp(-E/k_B T) \int \delta(E - H) d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$$

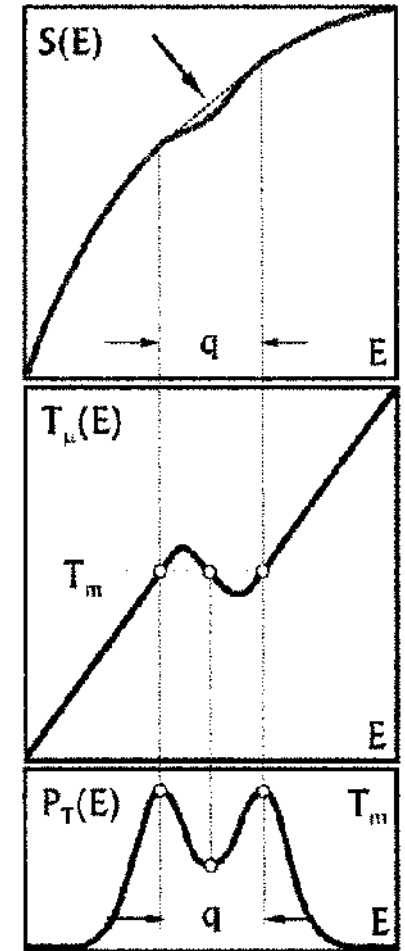
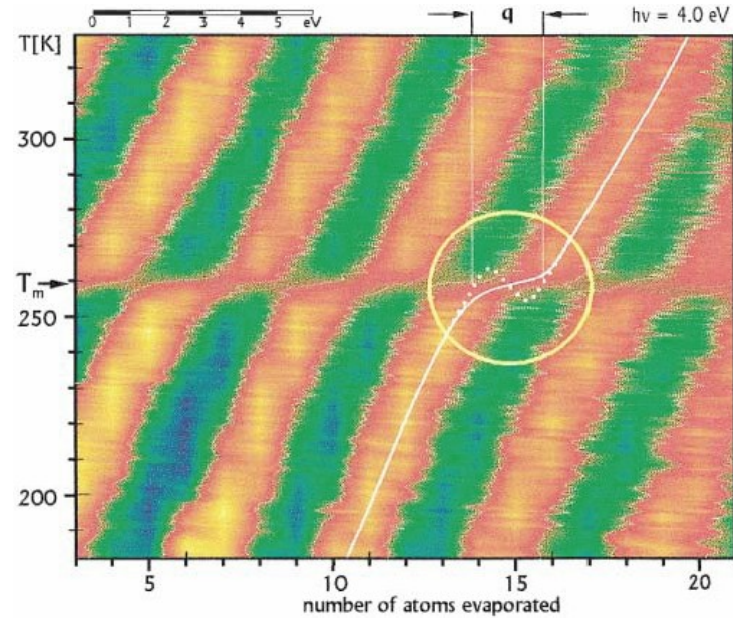
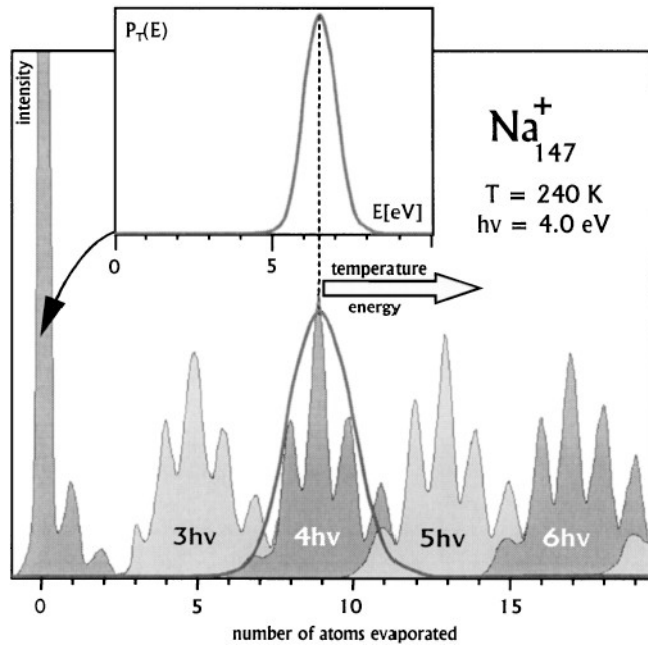
$$\text{Number of states } \Omega(E) = \int \delta(E - H) d\mathbf{p}^N d\mathbf{q}^N$$

$$P_T(E) \propto \Omega(E) \exp(-E/k_B T) = \exp(S/k_B - E/k_B T)$$

M. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1191

$$\text{Max of } P(E): \quad \partial P(E)/\partial E = 0 \Rightarrow T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E_{\max}}^{-1} \equiv T_{\text{microcanoncial}}(E_{\max})$$

Transition de phase dans un agregat

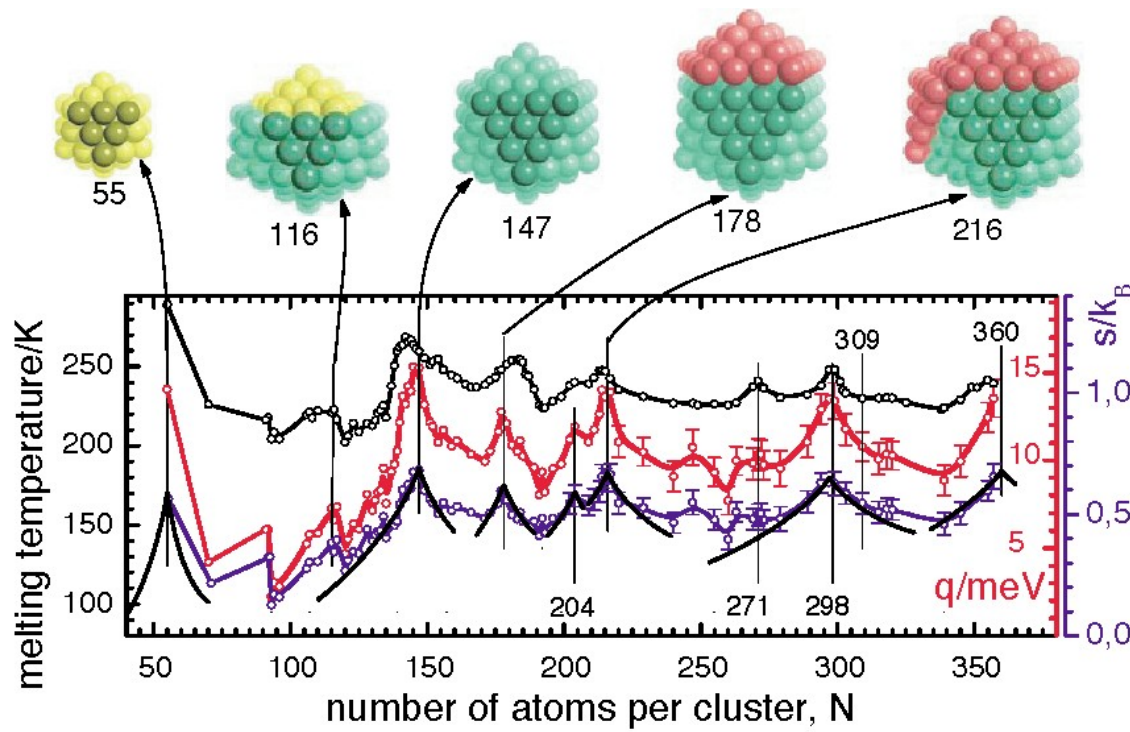


M. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 1191

$$P_T(E) \propto \Omega(E) \exp(-E/k_B T) = \exp(S/k_B - E/k_B T)$$

$$\partial P(E)/\partial E = 0 \Rightarrow T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}_{E_{\max}} \equiv T_{\text{microcanoncial}}(E_{\max})$$

Transition de phase d'agregats de Na

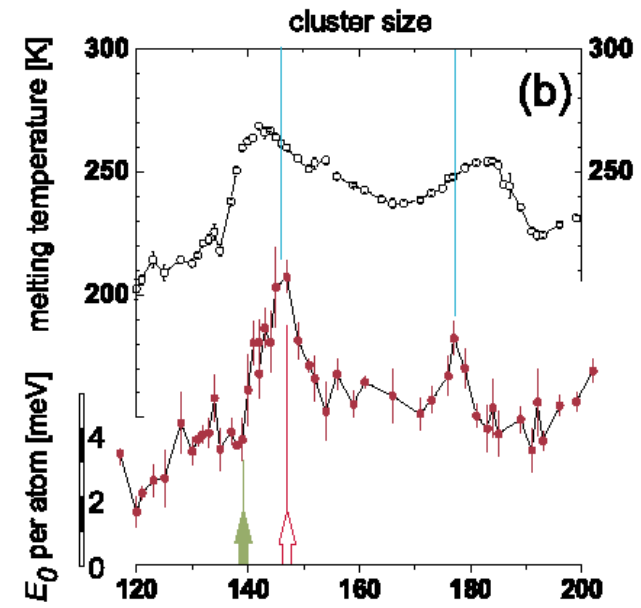
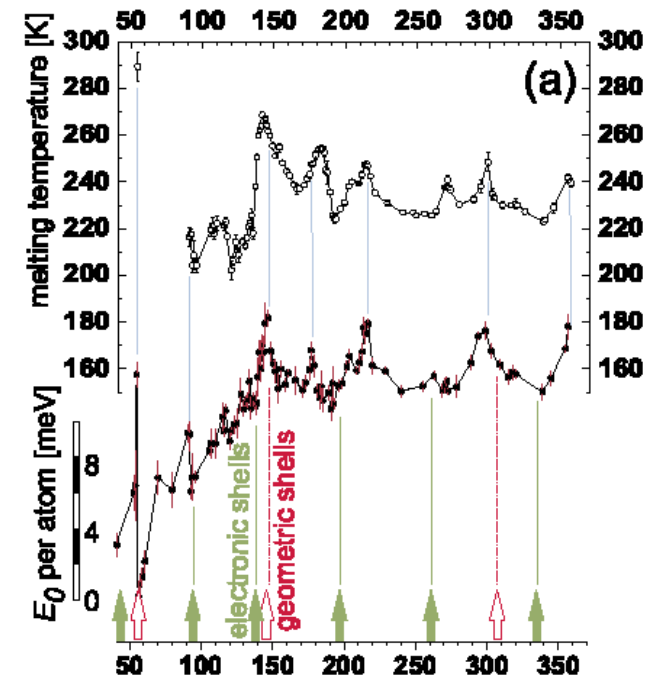


H. Haberland et al., Phys. Rev. Lett. **94** (2005) 035701

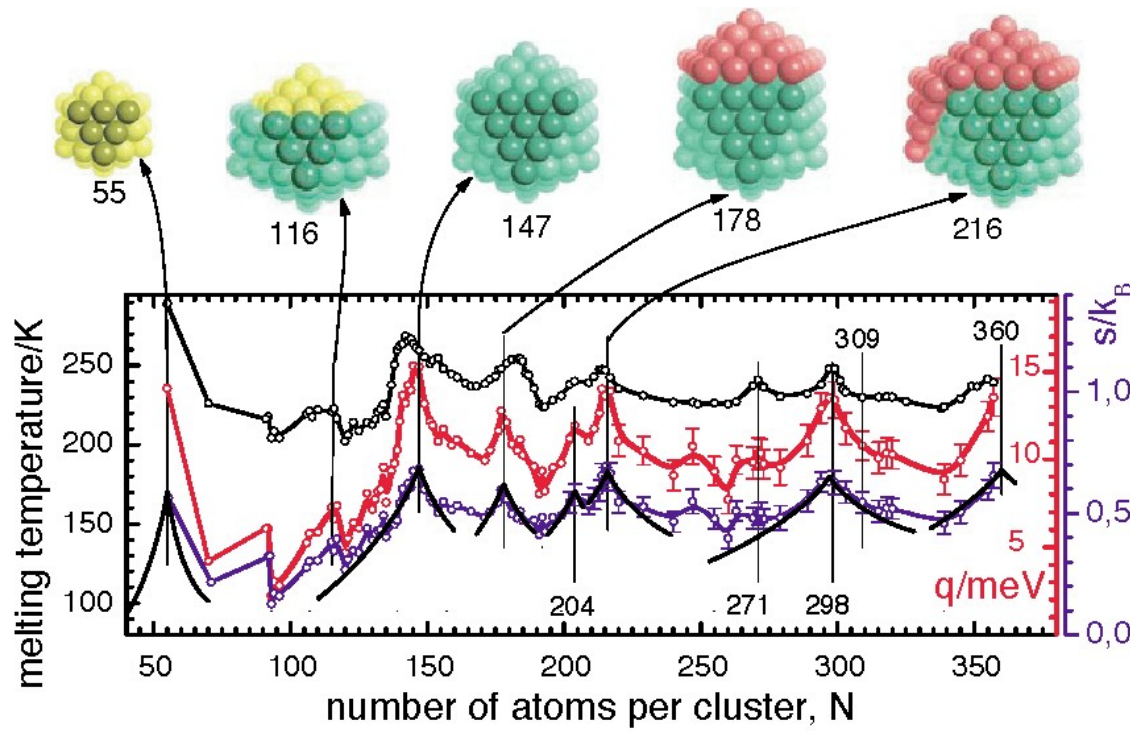
q = latent heat of fusion/atom

Δs = entropy change upon melting/atom

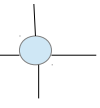
M. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 103401



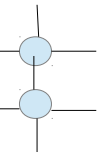
Transition de phase d'agregats de Na



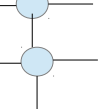
$$0 - 4 \frac{\epsilon}{2} = -2 \epsilon$$



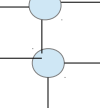
$$1 \epsilon - 8 \frac{\epsilon}{2} = -3 \epsilon$$



$$2 \epsilon - 12 \frac{\epsilon}{2} = -4 \epsilon$$

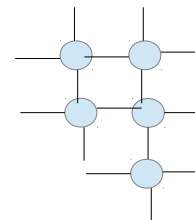


$$4 \epsilon - 16 \frac{\epsilon}{2} = -4 \epsilon$$



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

$$5 \epsilon - 20 \frac{\epsilon}{2} = -5 \epsilon$$



Les couches geometrique

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

Propriétés électroniques dans les agrégats métalliques

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 :

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

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

Différence d'énergie: $U(R+\delta; R) - \lim_{R \rightarrow \infty} U(R+\delta; R) = \frac{5q^2}{32\pi\epsilon_0 R} + O(\delta/R)$

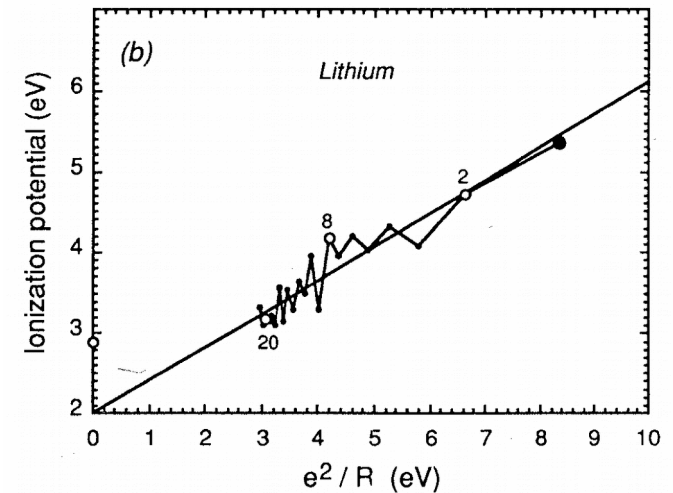
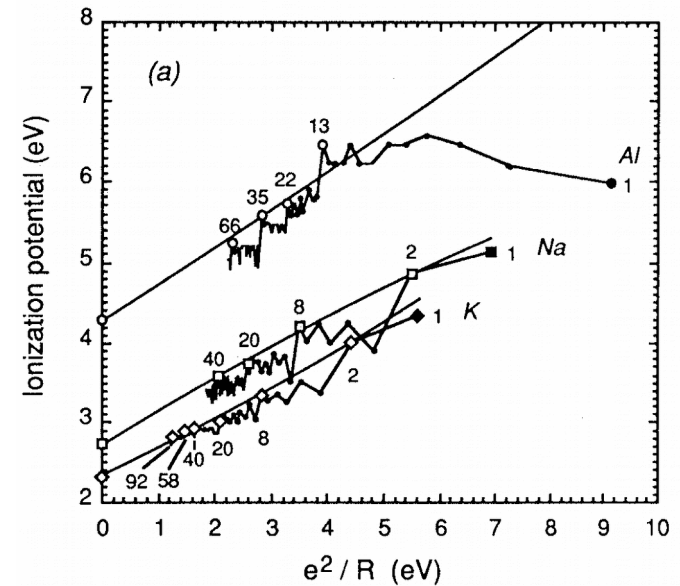
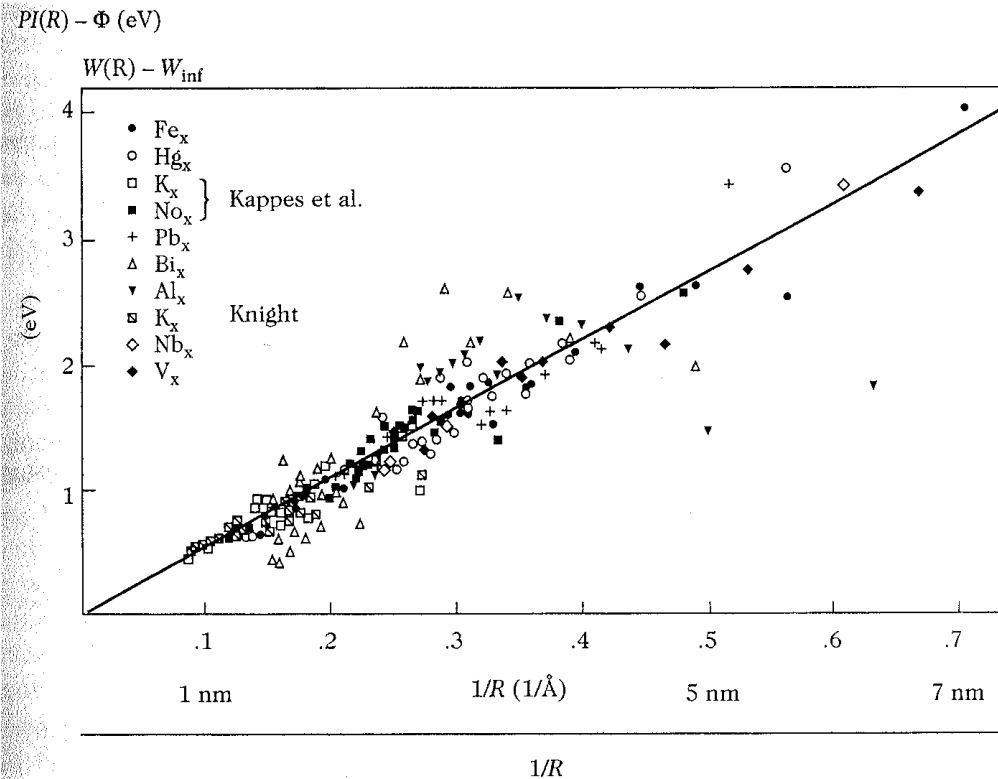
Potentiel d'ionisation: $PI(R) = \Phi + \frac{5q}{32\pi\epsilon_0 R} + O(\delta/R) = \Phi + \frac{5.4}{R(A)} eV + \dots$

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

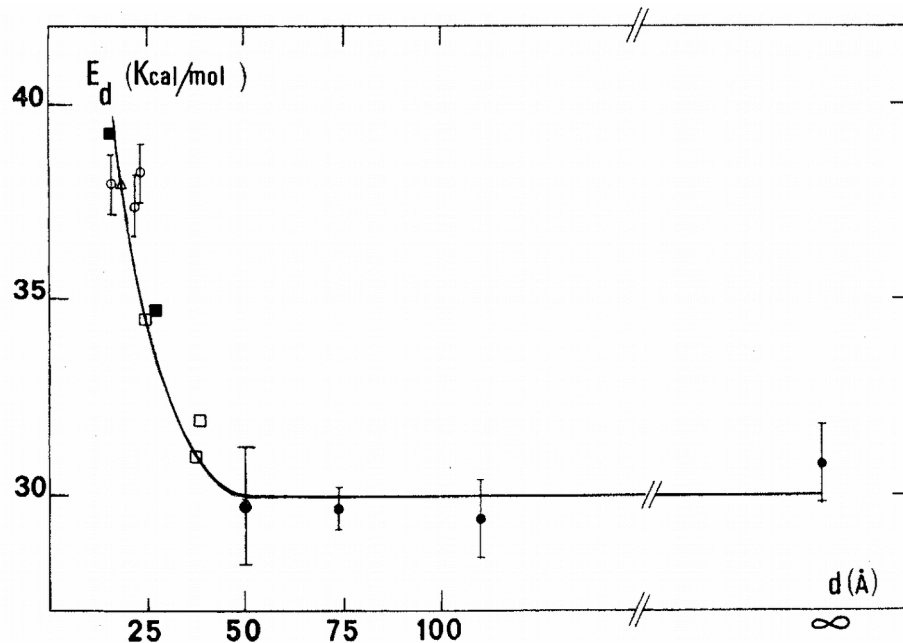
W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.



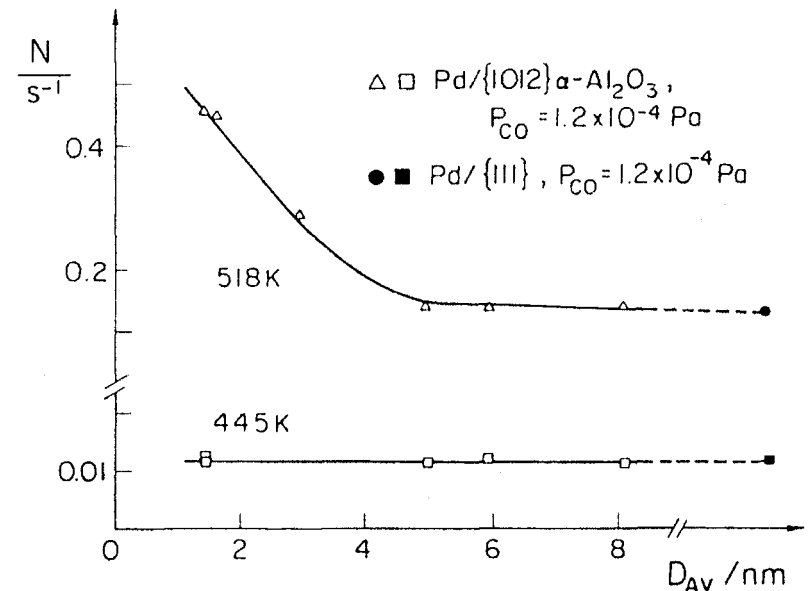
A. Perez, P. Mélinon, J. Lermé et J.-F. Brevet, *Agrégats et colloïdes*, dans: M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, éditeurs, *Les nanosciences: Nanotechnologie et nanophysique* (Belin, Paris, 2004) pp. 170-254.

Effet de taille sur le potentiel d'ionisation

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:

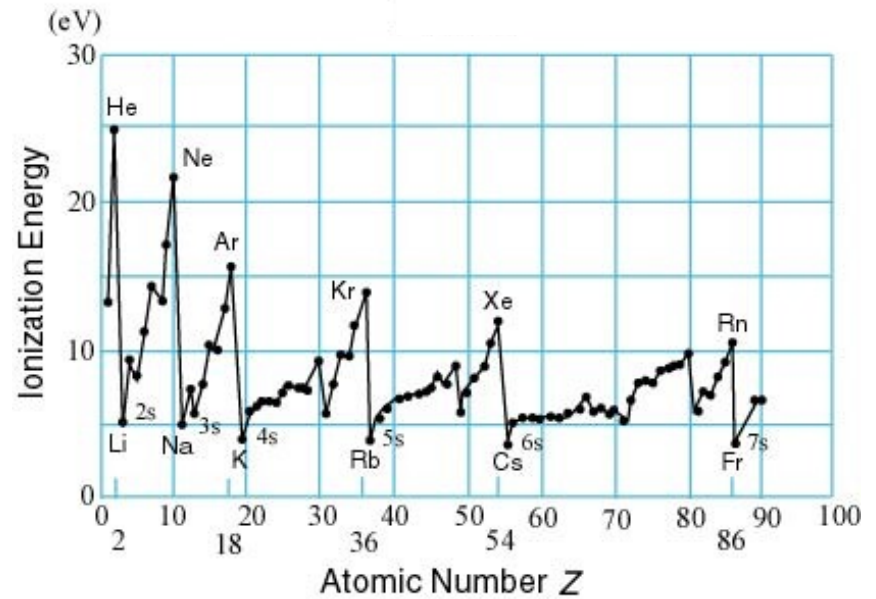
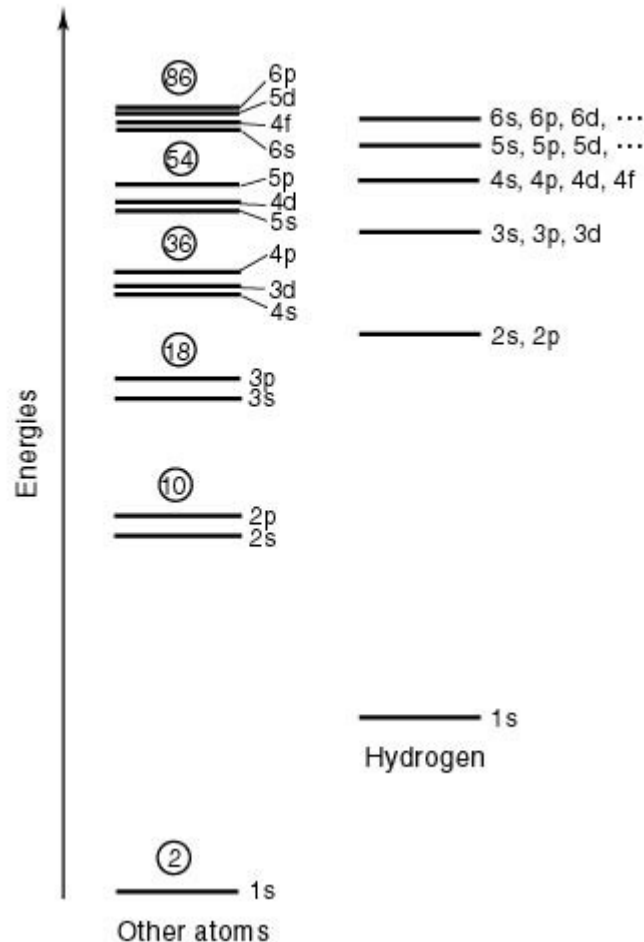
- atomes: tableau périodique
- noyaux: modèle en couches
- agrégats: couches et supercouches

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

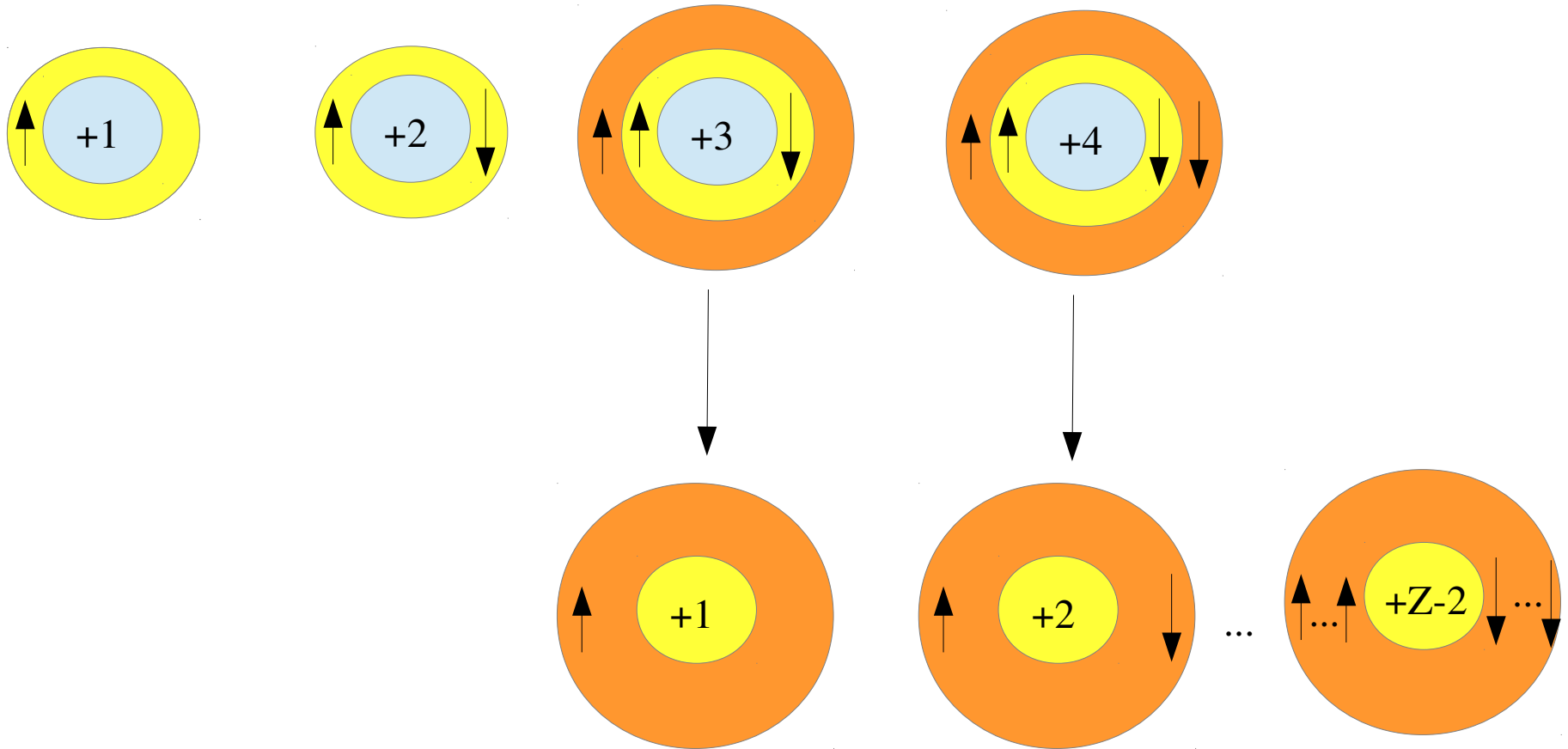
IA																		0	
1	H																	2	He
2	Li	Be																	Ne
3	Na	Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B	IB	IB	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110									

* Lanthanide Series

+ Actinide Series

58	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

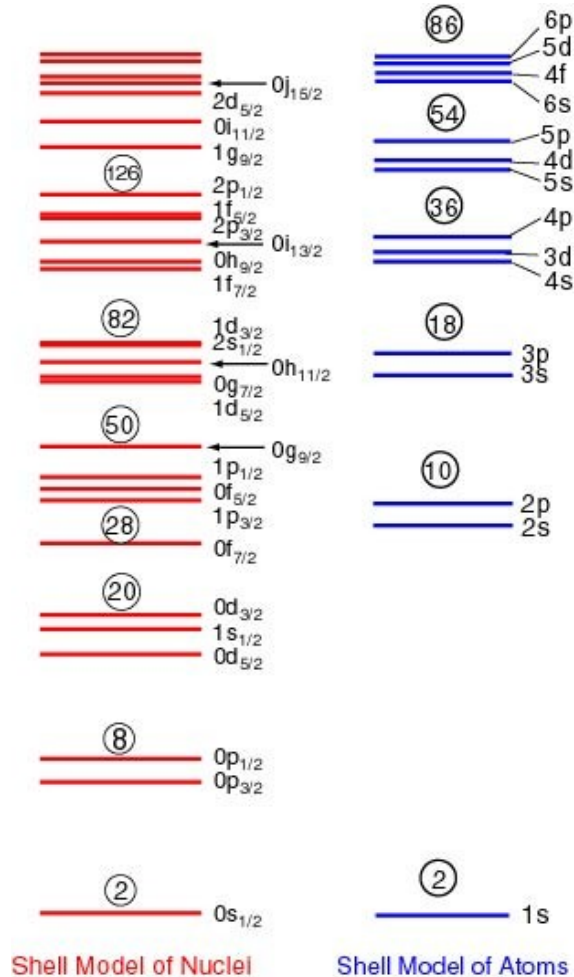
Couches dans les atomes



Couches dans les noyaux

Nombres magiques:

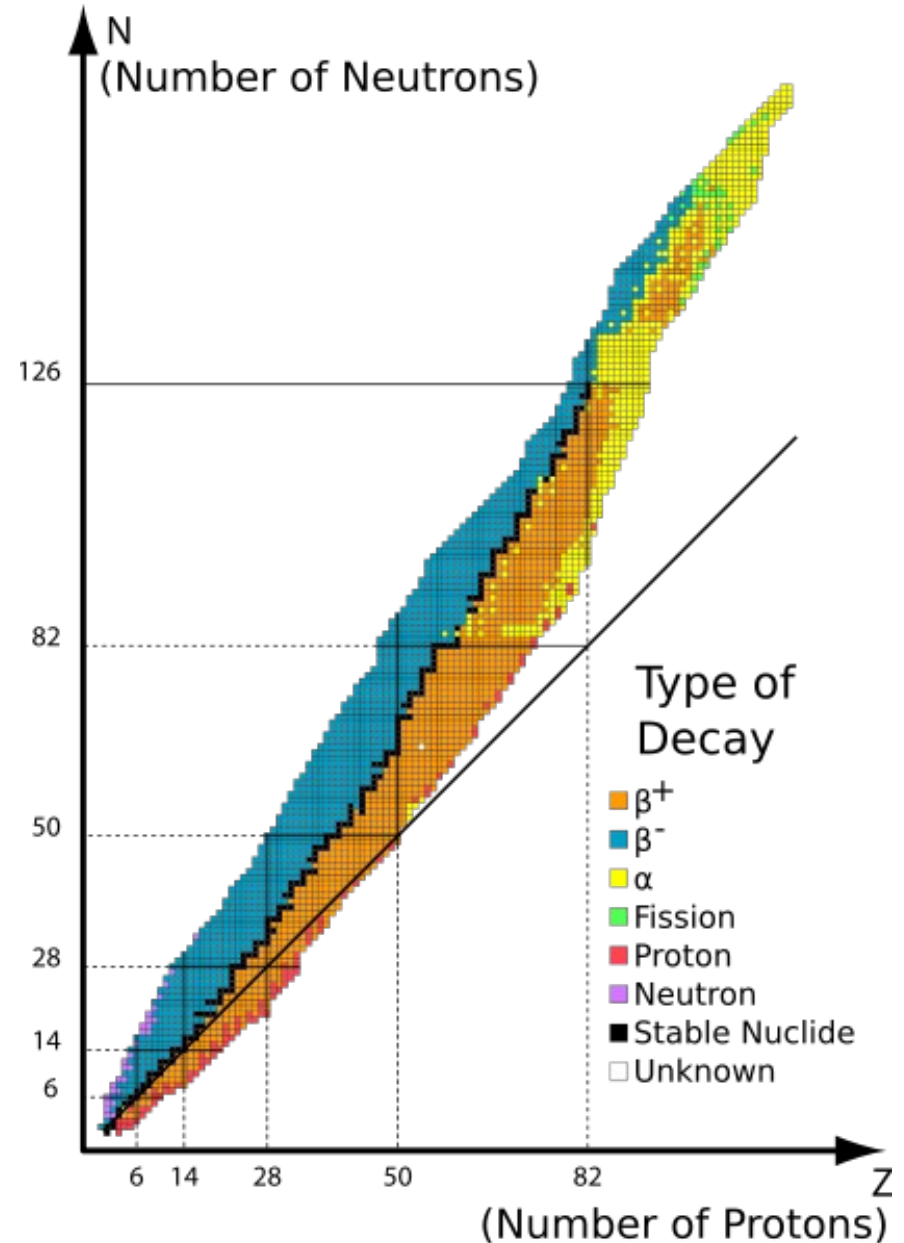
$N = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$



$$N_j = 2j + 1$$

$$j = l \pm 1/2$$

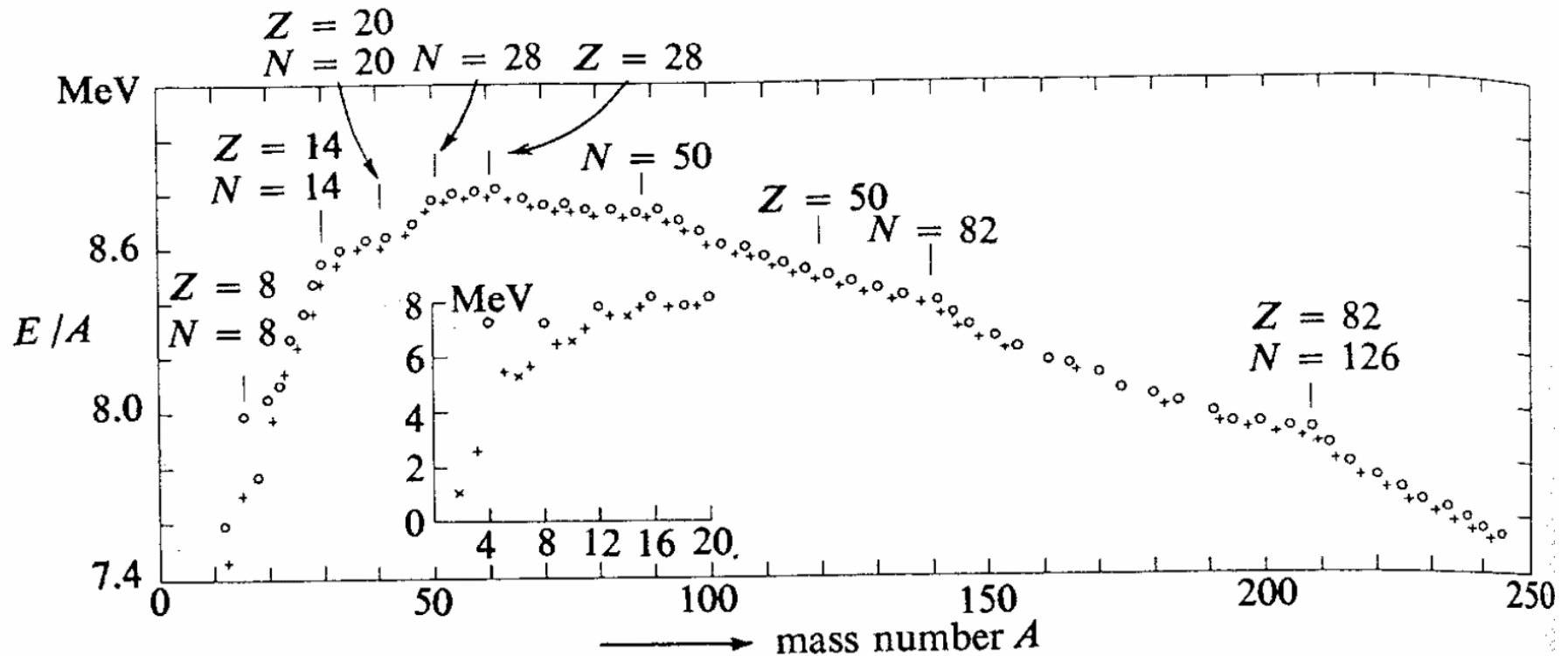
$$N_l = 2(2l + 1)$$



Couches dans les noyaux

Nombres magiques:

$N = 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126$



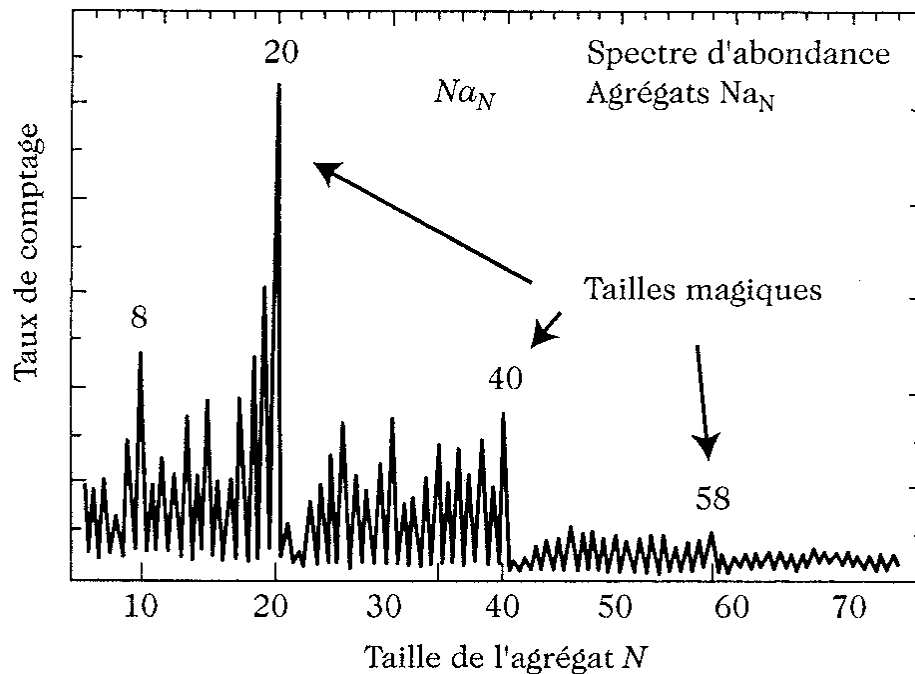
Energie de liaison par nucléon des isobares les plus beta-stables

Modèle du jellium avec potentiel effectif auto-consistant

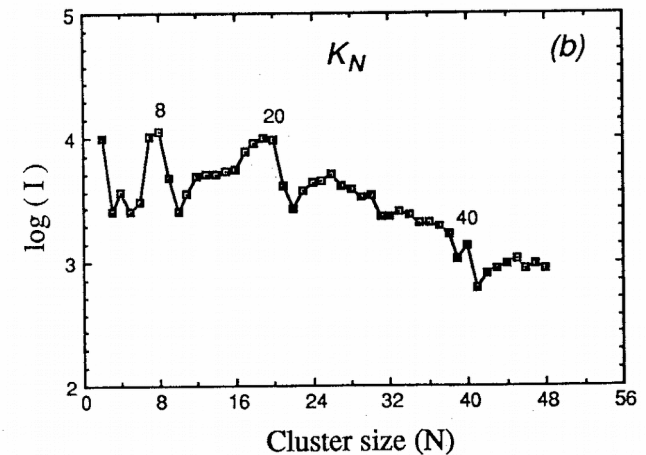
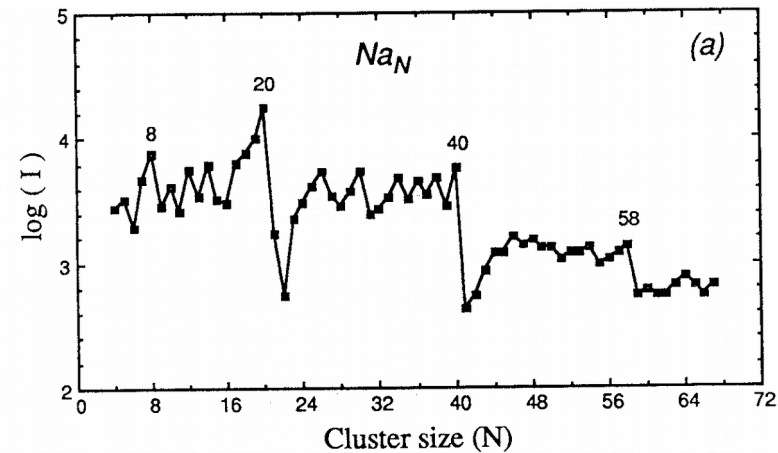
Agregats alcalins

Nombres magiques:

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



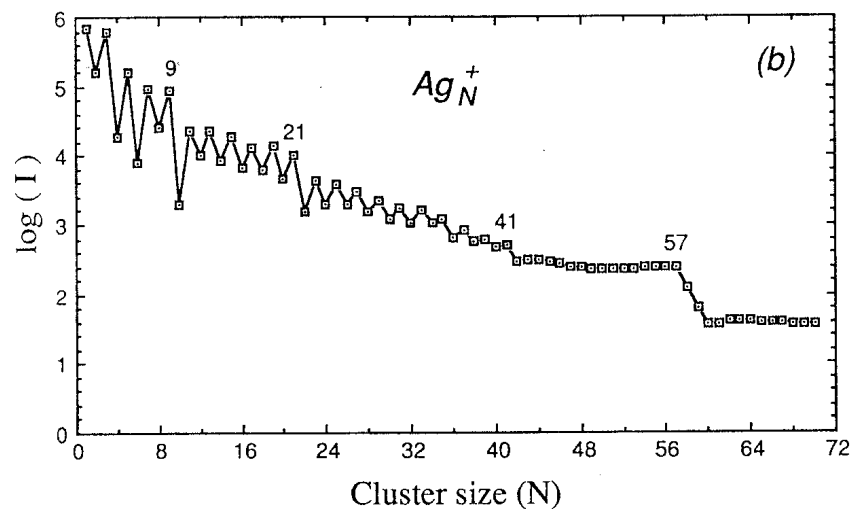
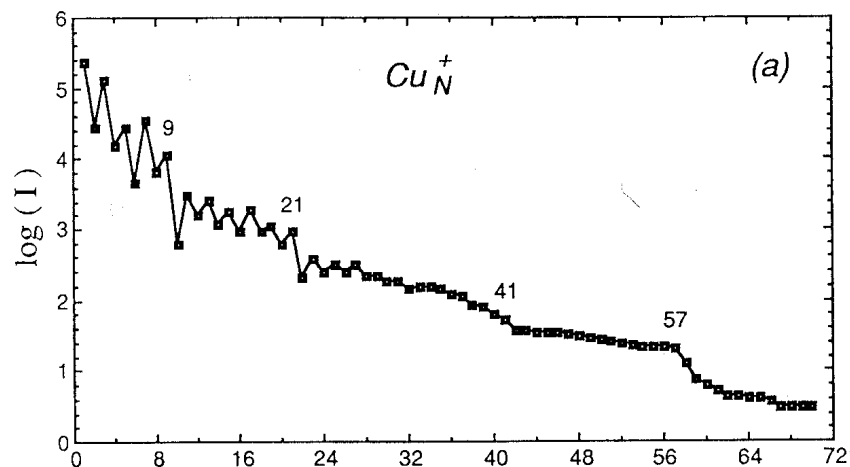
W. D. Knight et al., *Electronic shell structure and abundances of sodium clusters*, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 2141.



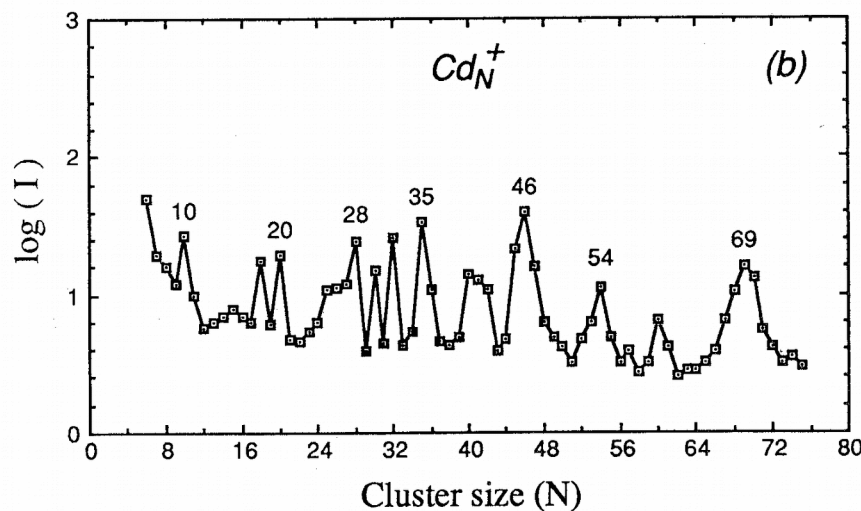
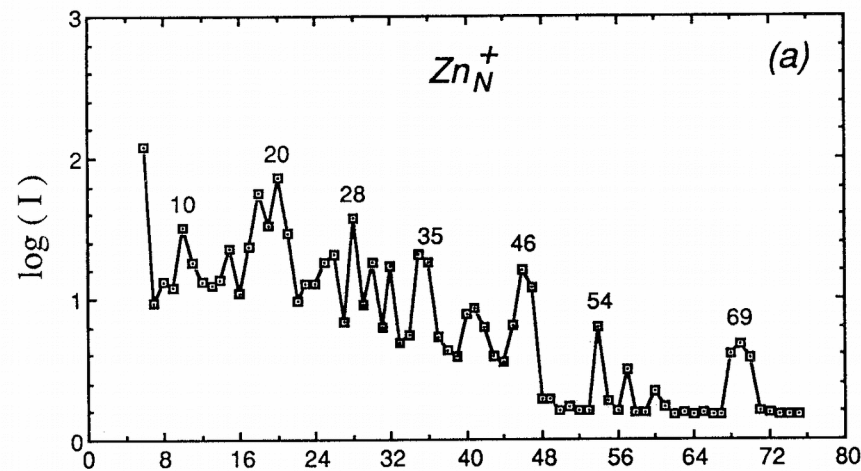
W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

Autre agregats

Groupe IB: métaux nobles

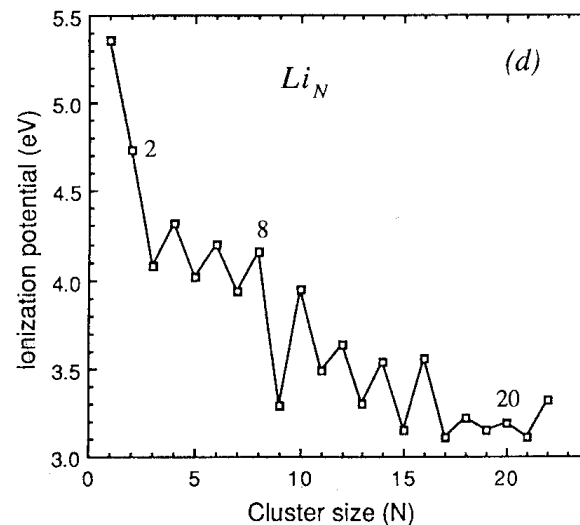
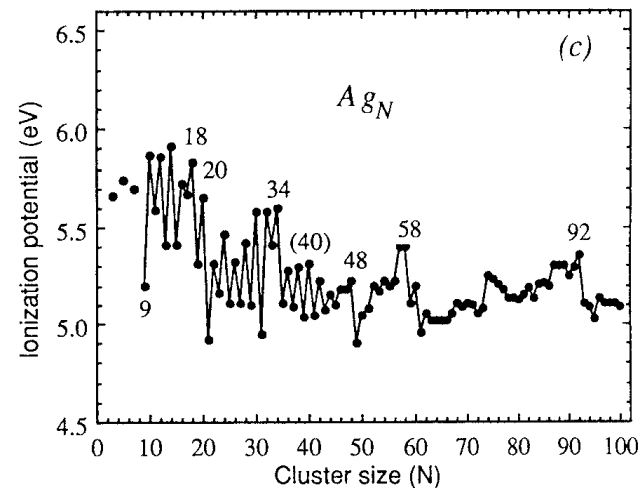
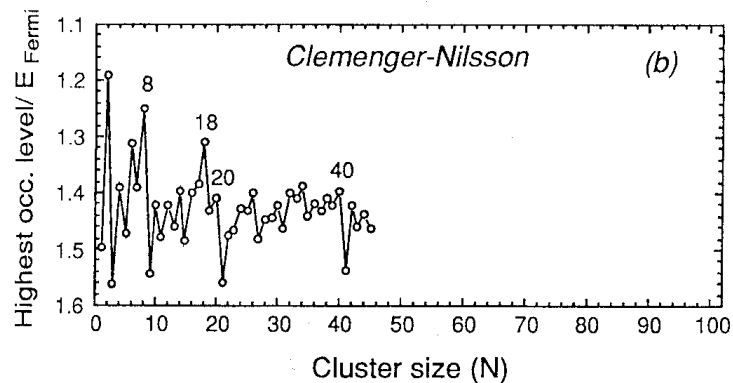
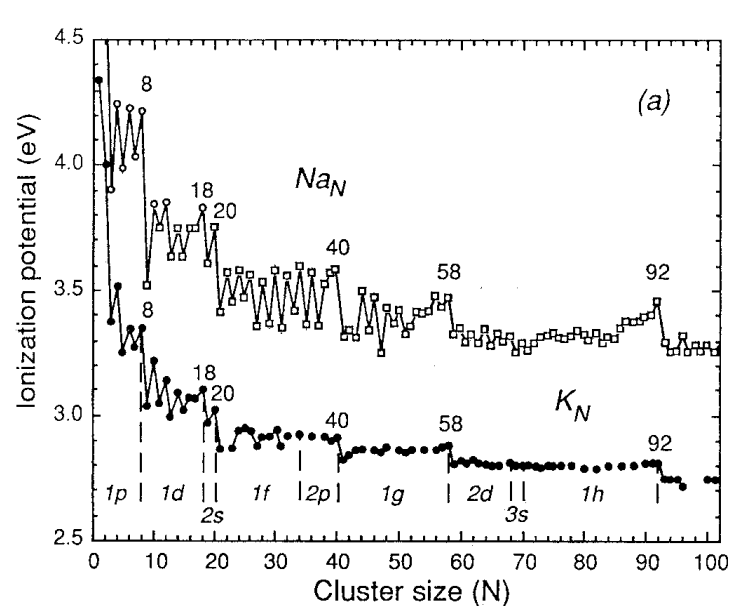


Groupe IIB



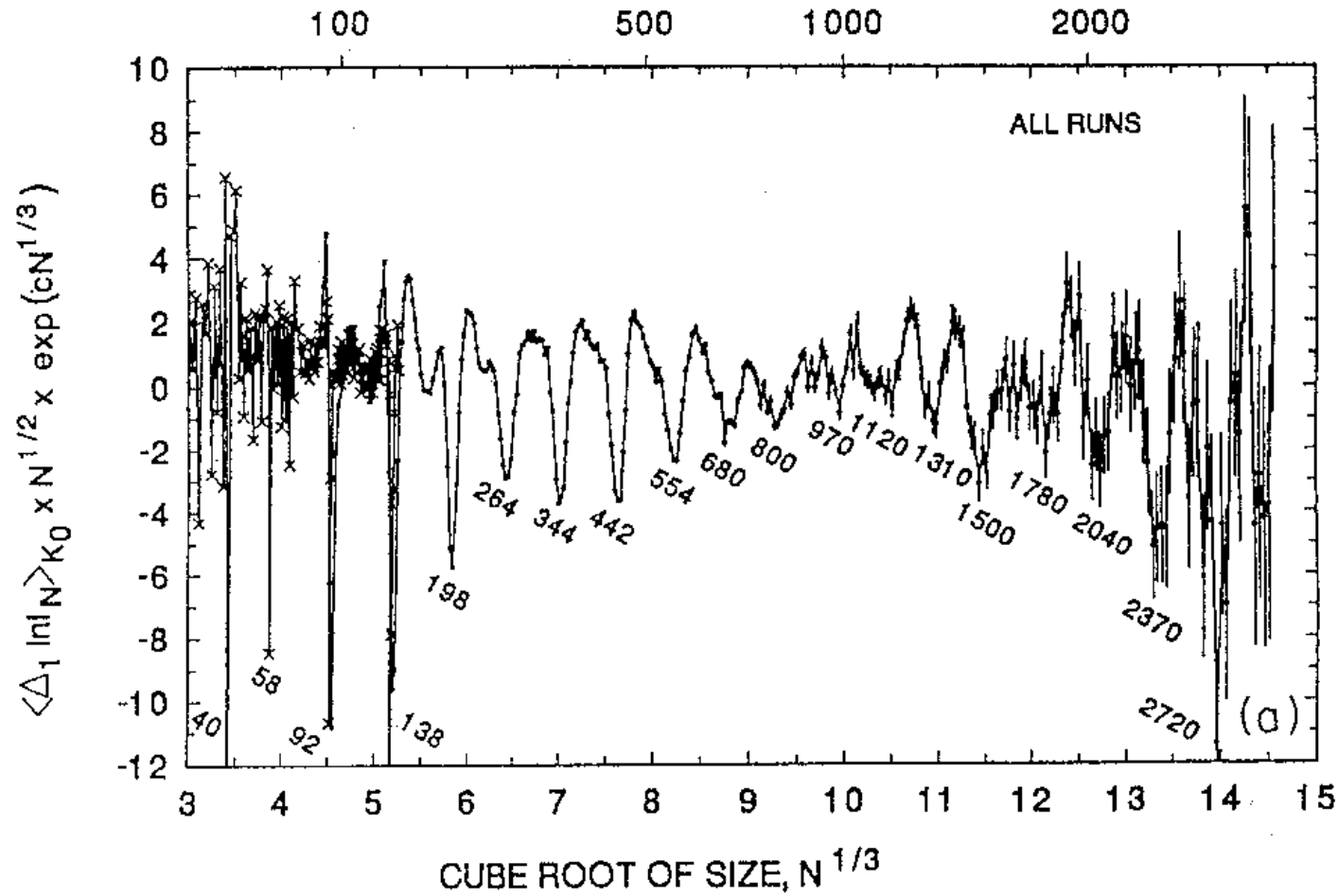
W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

Effet des couches sur le potentiel d'ionisation



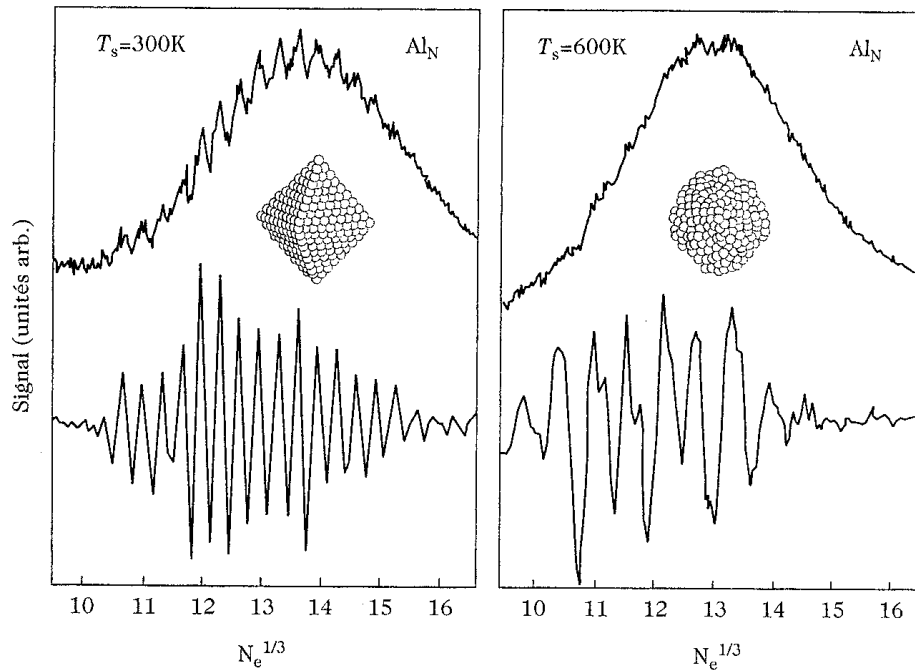
W. A. de Heer, *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 611.

Supercouches dans les agregats de sodium

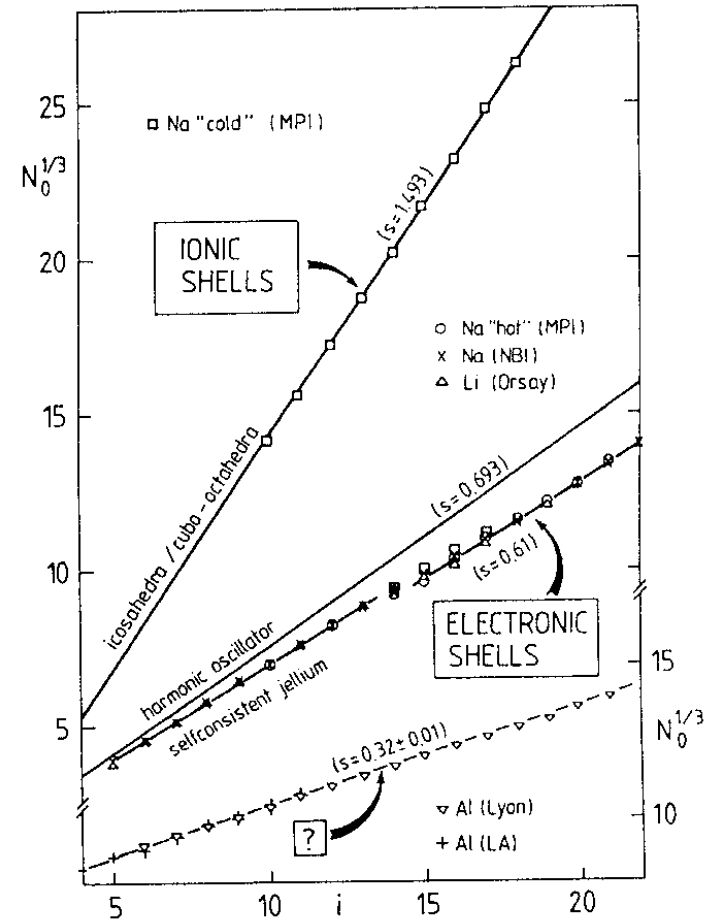


J. Pedersen et al., Nature **353** (1991) 733.

Couches atomiques/electroniques



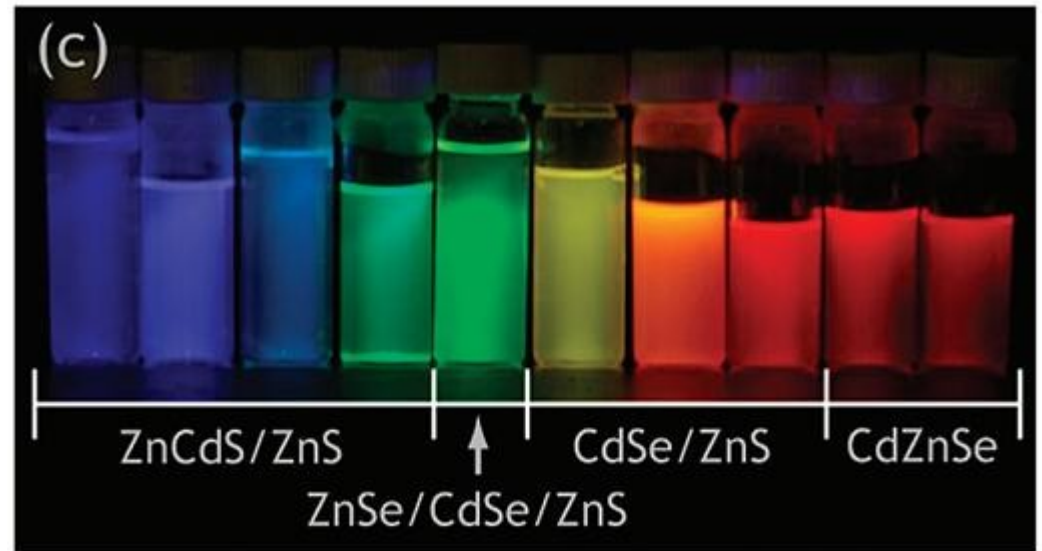
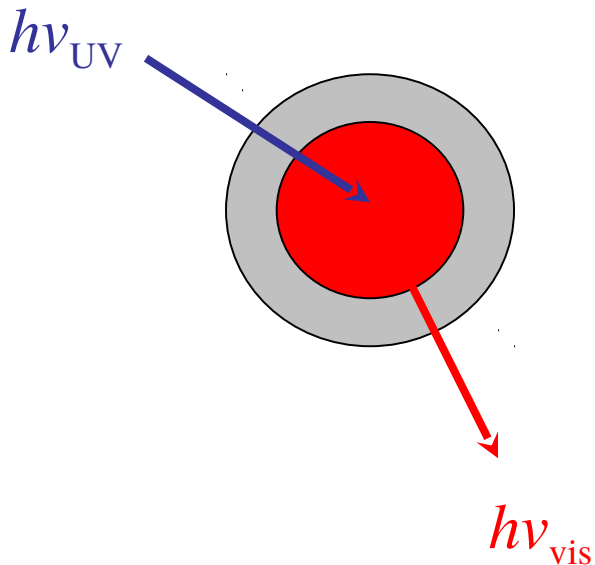
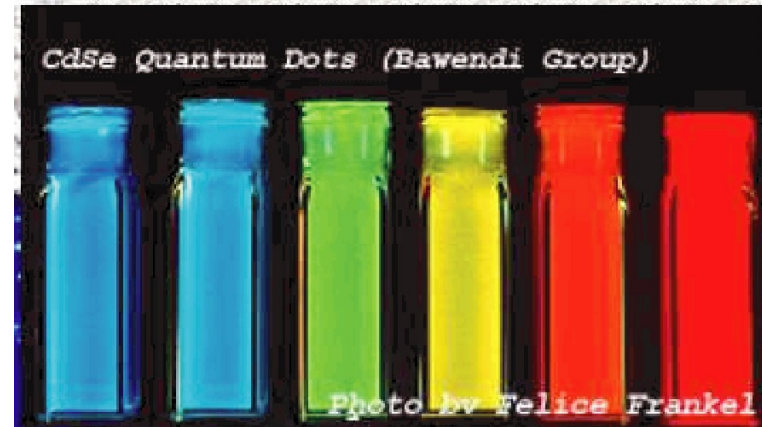
A. Perez, P. Mélinon, J. Lermé et J.-F. Brevet, *Agrégats et colloïdes*, dans: M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, éditeurs, *Les nanosciences: Nanotechnologie et nanophysique* (Belin, Paris, 2004) pp. 170-254.



M. Brack, *The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches*, Rev. Mod. Phys. **65** (1993) 677.

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.

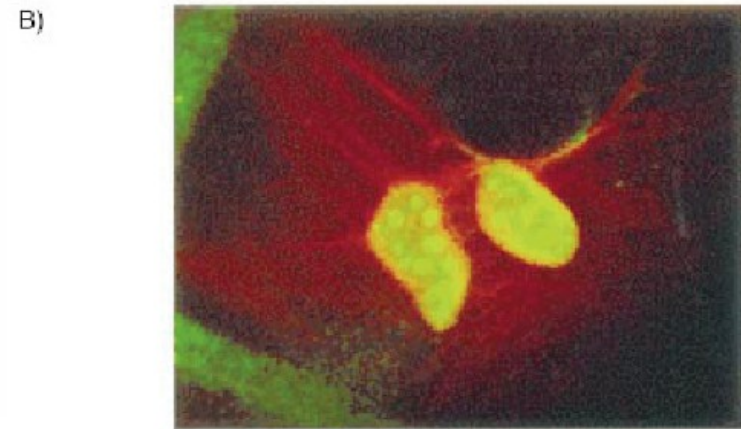
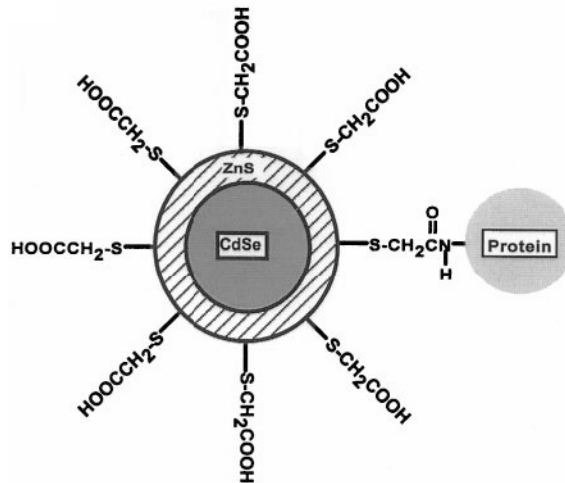
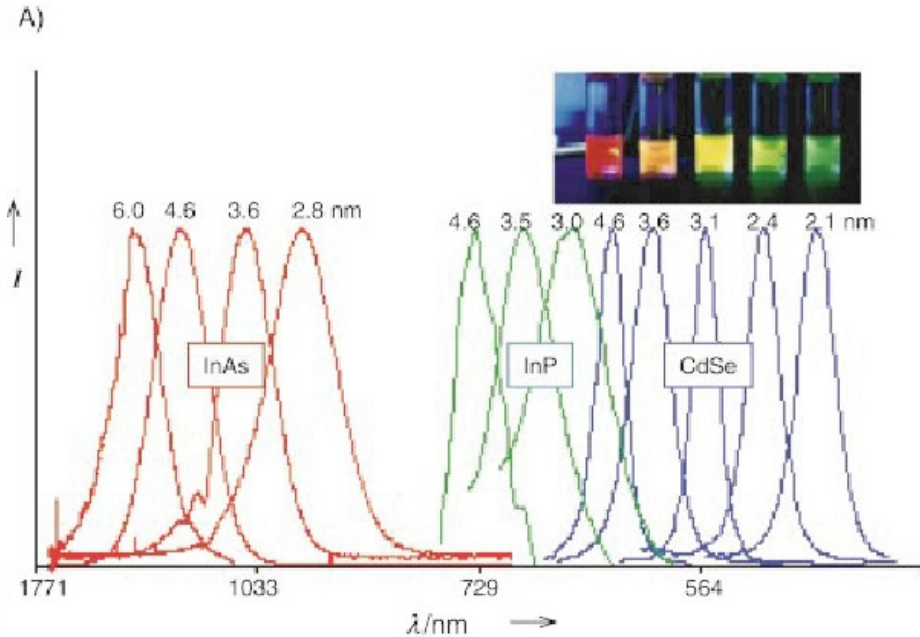


Plots quantiques semiconducteurs

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).

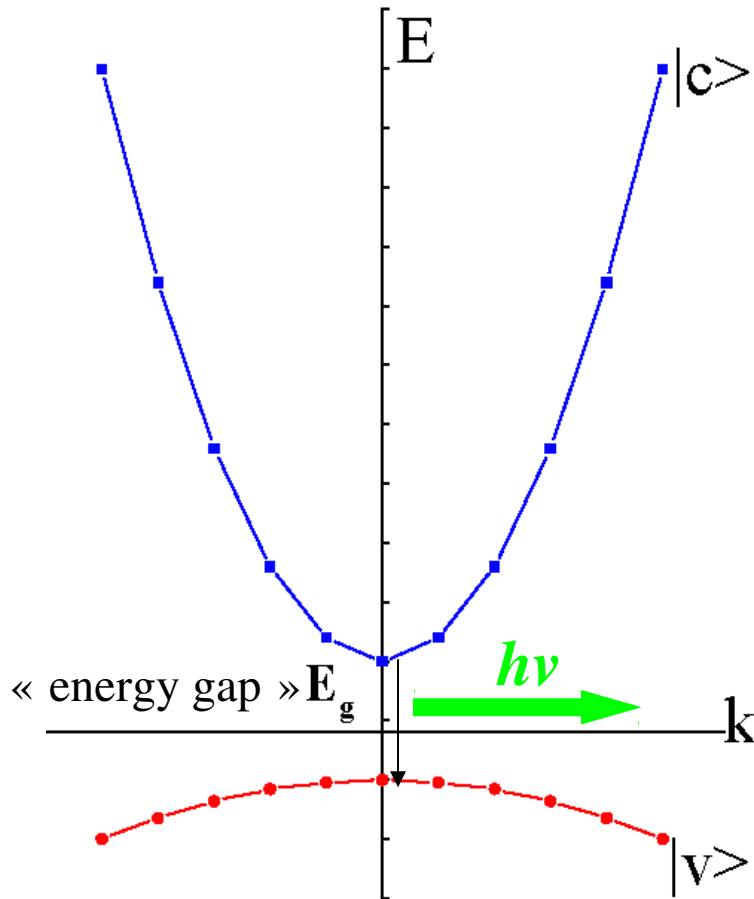


M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss & A. P. Alivisatos, Science **281** (1998) 2013
W. C. W. Chan & S. Nie, Science **281** (1998) 2016

Effet de taille sur la fluorescence

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

bande conductrice (électrons e^-)



bande de valence (trous h^+)

visible:

400 nm - 3,1 eV

750 nm - 1,65 eV

CdSe

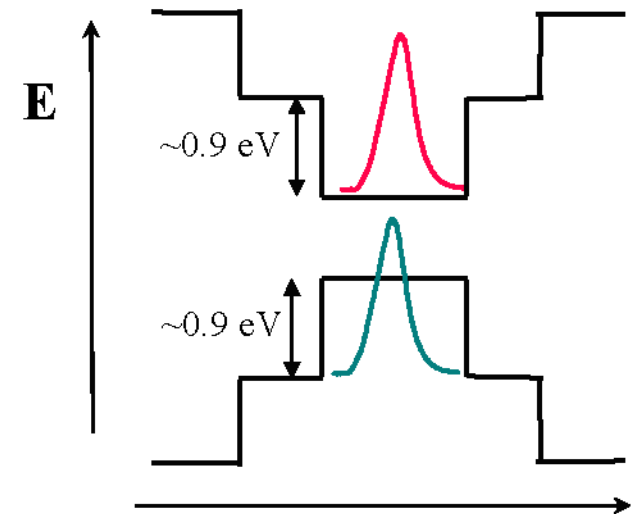
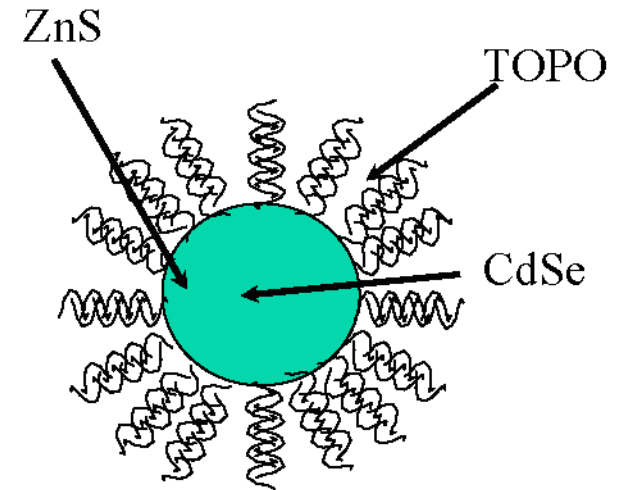
$E_g = 1,73$ eV

CdS

$E_g = 2,58$ eV

$m_e = 0,19 m_{e0}$

$m_h = 0,8 m_{e0}$



Spatial Coordinate

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^-)

hamiltonien pour l'électron et le trou:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|}$$

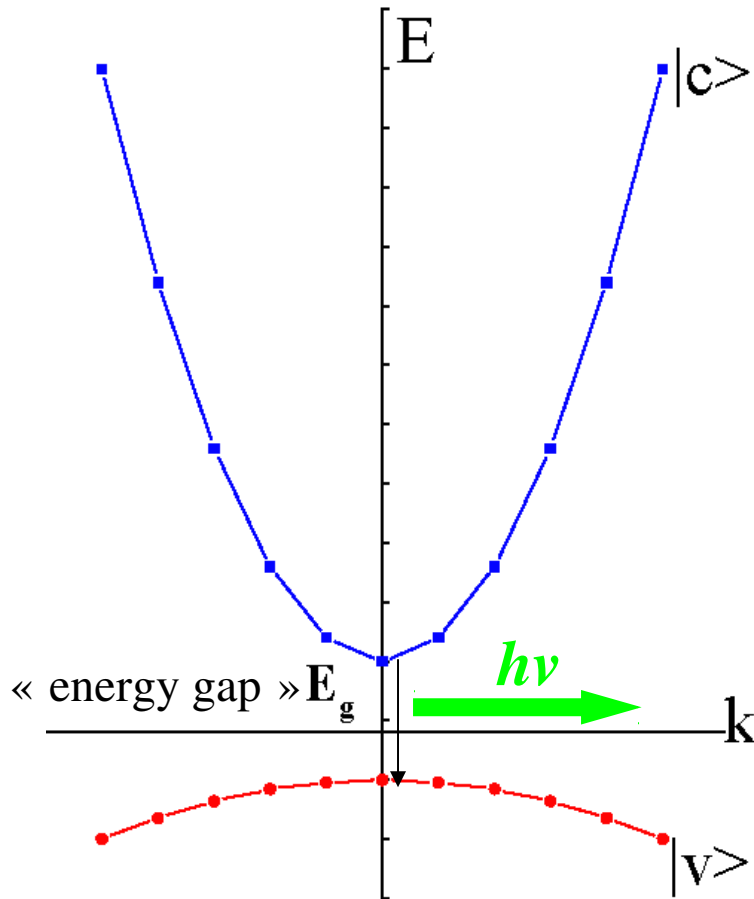
fonction d'onde approchée:

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

$$\psi_0(\mathbf{r}) = N \frac{1}{r} \sin\left(\frac{\pi r}{R}\right)$$

$$E_0^{e,h} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{e,h} R^2} = \frac{h^2 \pi^2}{8m_{e,h} R^2}$$

$$E \approx E_g + \frac{h^2 \pi^2}{8m_e R^2} + \frac{h^2 \pi^2}{8m_h R^2} - \frac{1.8 e^2}{\epsilon R}$$



bande de valence (trous h^+)

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

