

# NANOPHYSIQUE

INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

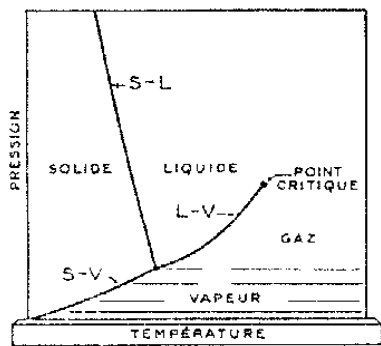
## *3. AMAS OU AGREGATS ATOMIQUES*

James Lutsko

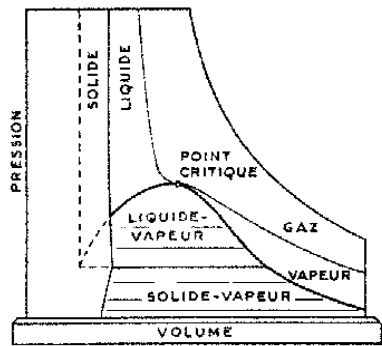
2018-2019

# *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

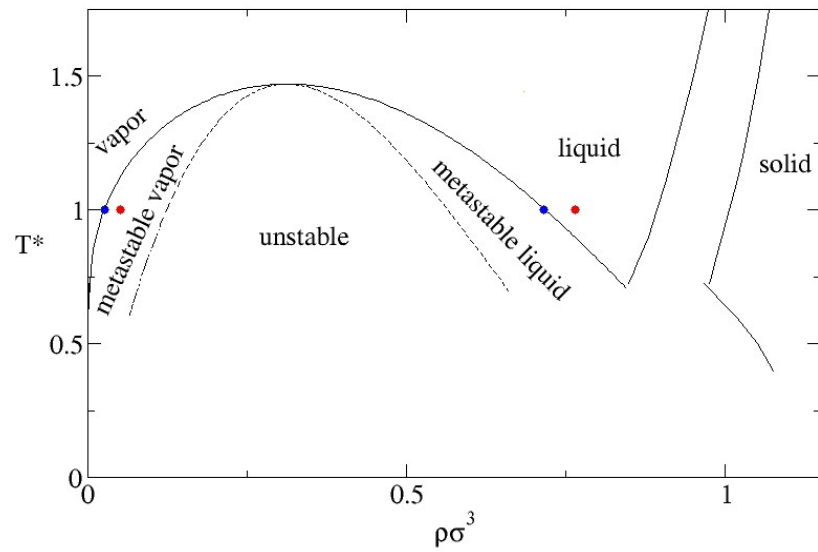
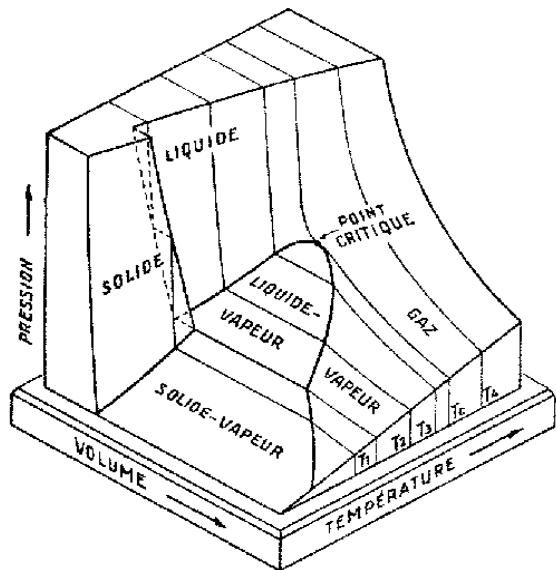


(a)



(b)

(c)



# Modele de l'Amas : “Capillary model”

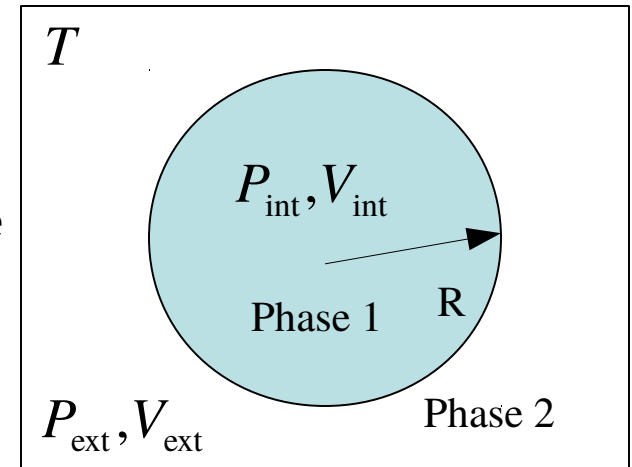
L'energie libre (ensemble généralisé)

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

$\omega$  est l'energie volumique par unite de volume,  $\gamma$  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:

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \rightarrow \frac{\partial \omega(\rho_i)}{\partial \rho_i} = 0 \quad \text{Rappelez-vous que } \omega(\rho) = f(\rho) - \mu\rho \rightarrow \omega'(\rho) = f'(\rho) - \mu$$

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:

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

# 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  $R$ :

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

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

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

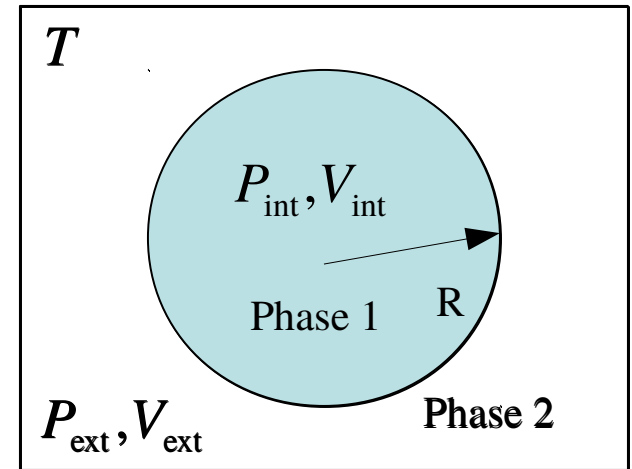
Minimize par rapport à la premiere densitie:

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

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

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:

$$\Omega_1 - \Omega_2 = (\Omega_1 - \mu N) - (\Omega_2 - \mu N) = F_1 - F_2$$

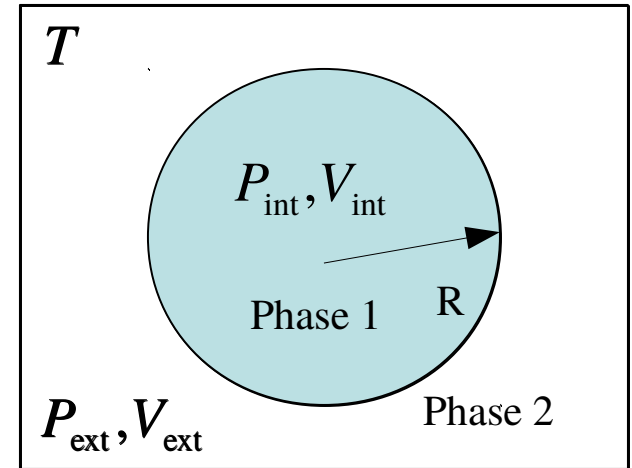
*Où se trouve l'hypothèse que le système est infini?*

# Modele de l'Amas : “Capillary model”

Par ailleurs, un methode 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):

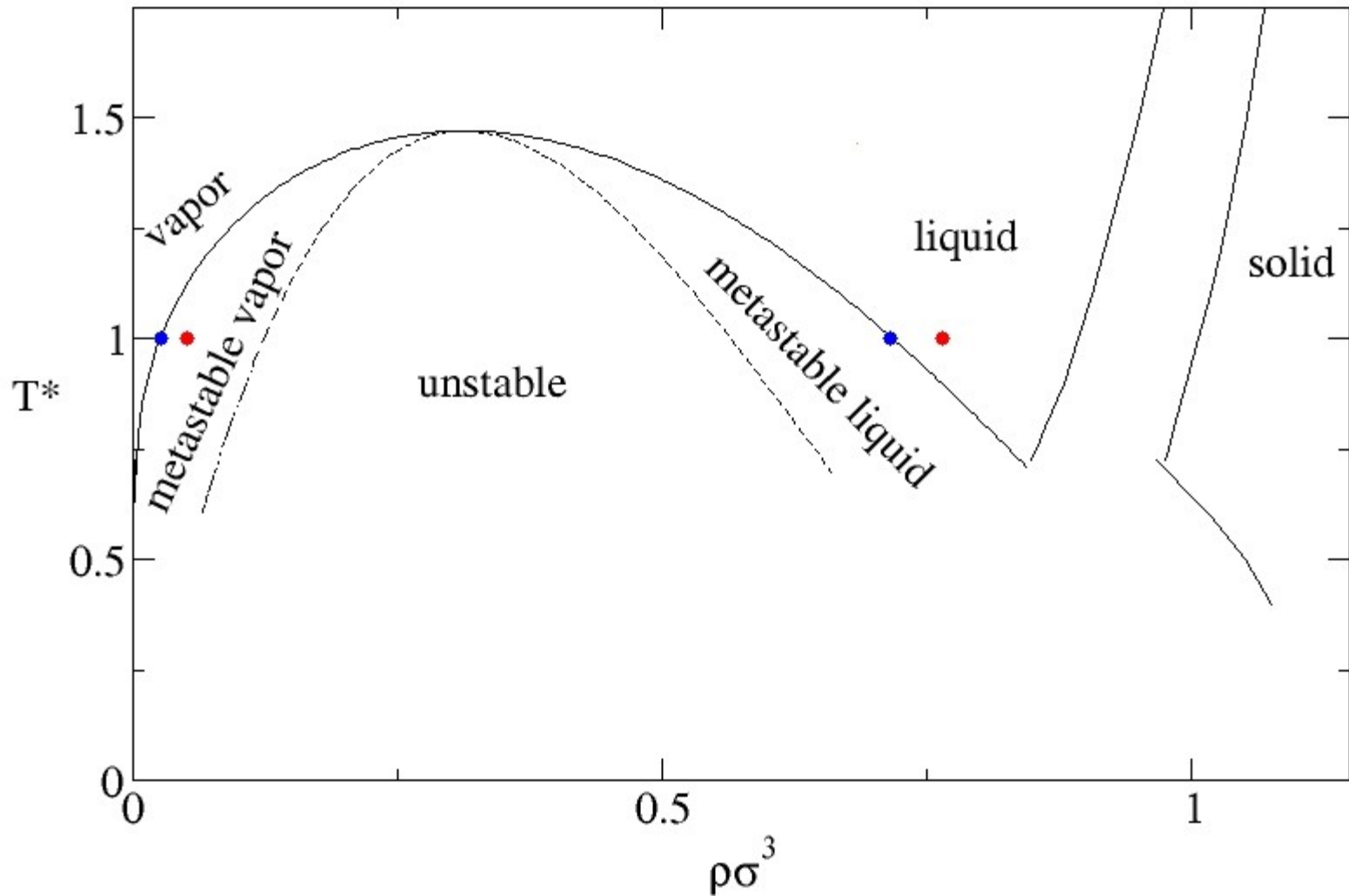
$$\beta f_{hs}(\rho; T) = \beta f_{id}(\rho; T) + \rho \eta \frac{4 - 3\eta}{(1 - 2\eta)^2}, \quad \eta = \frac{4\pi}{3} (d/2)^3 \rho = \frac{\pi}{6} \rho d^3$$

Champ moyenne (van der Waals):

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

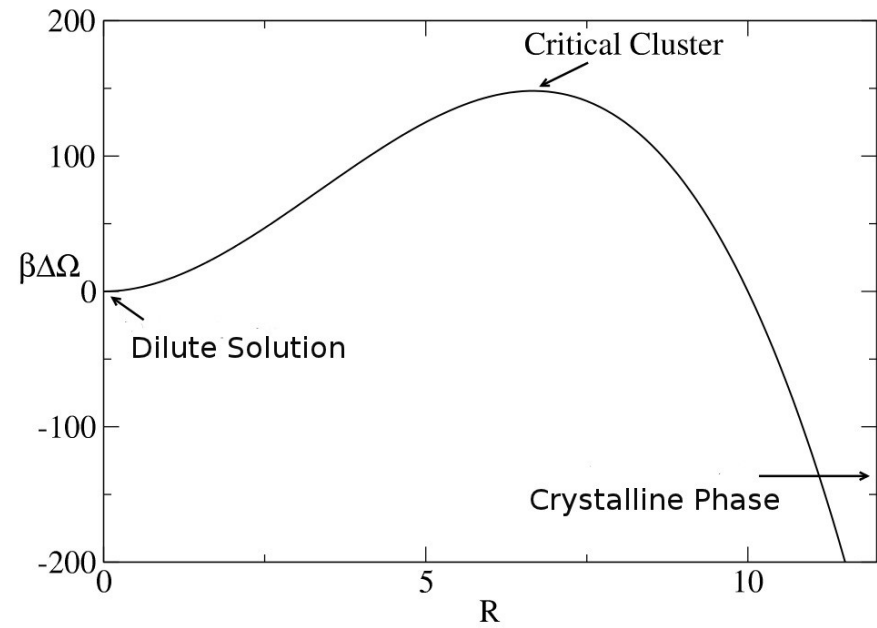
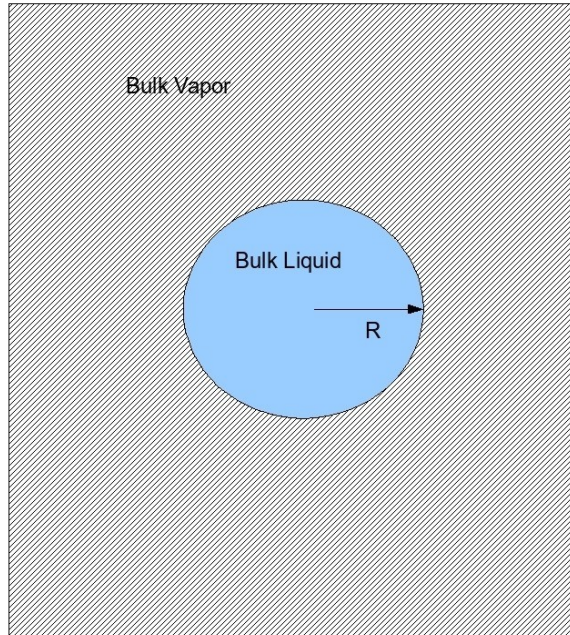


# Les transitions de phase

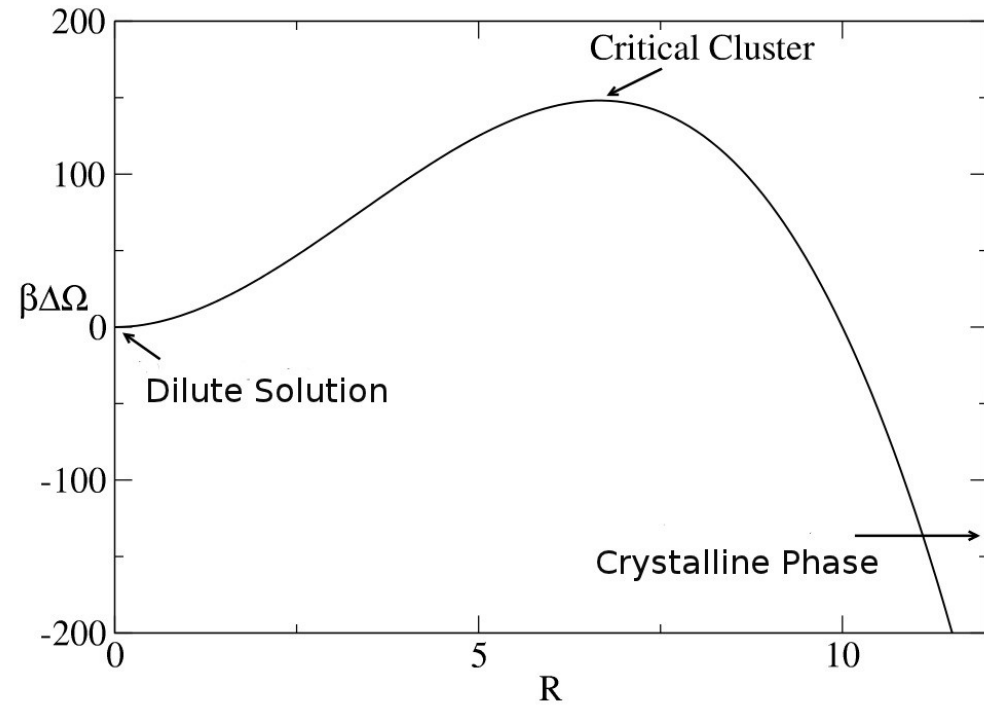
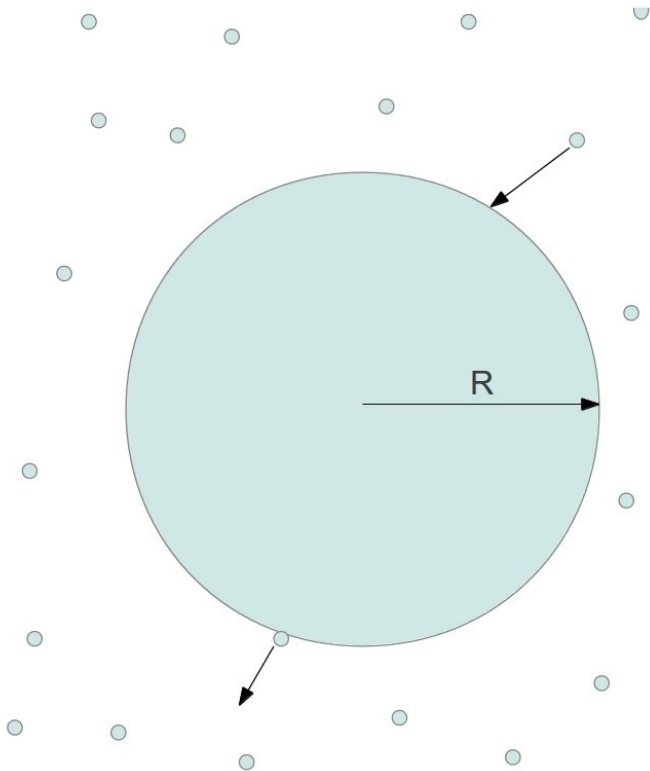


Coexistence de deux phase:  $p_1 = p_2$ ,  $f_1 = f_2$

# Les transitions de phase : le processus

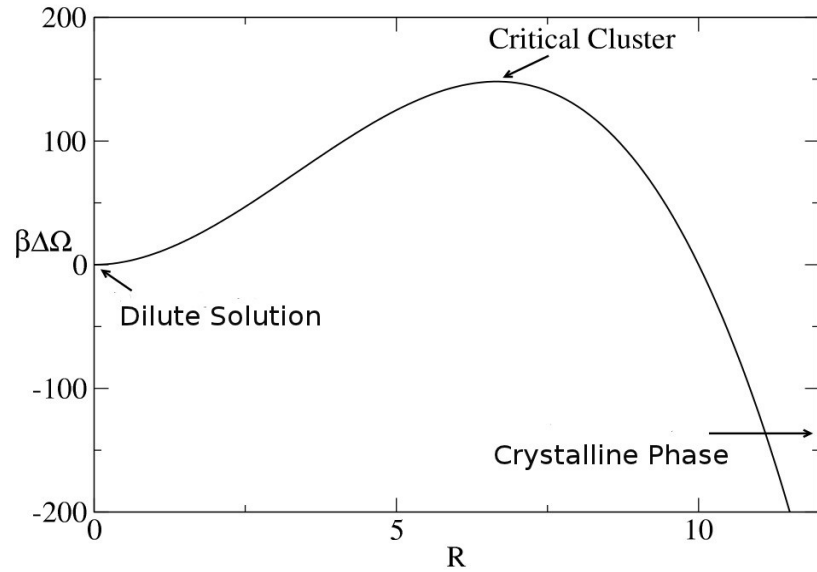
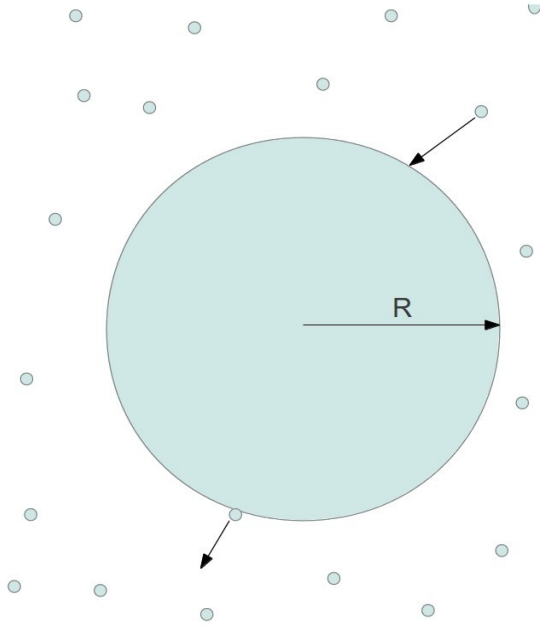


# Classical Nucleation Theory (CNT) : Thermodynamics



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

# Classical Nucleation Theory (CNT) : Dynamics



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

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

$f_n, g_n$  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.

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

etc. on 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-Deering 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

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

one 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 nucléé 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:

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

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

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

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

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:

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

Un évaluation par “steepest descent” donne le resultat

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



# 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,

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

## Monomer attachment frequency: Diffusion-limited growth

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 un état stationnaire, le nombre total des monomères dans le volume total est constant:

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \int_V c_1(r; t) d\mathbf{r} = D \int_V \nabla^2 c_1 d\mathbf{r}$$
$$\rightarrow 0 = D \left( S(R_{max}) c'_1(R_{max}) - S(R) c'_1(R) \right)$$

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

$$f_n = f(R(n))$$
$$= D 4 \pi R^2(n) c'_1(R)$$
$$= D 4 \pi R(n) c_1(\infty)$$

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