# NANOPHYSIQUE INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

#### 1. INTRODUCTION

James Lutsko

2024-2025

## La but du cours

- Pour-quoi l'echelle "nanometric"?
  - Angstrom < nanometre < micrometre < ...
- Comment observer et manipuler des objets nanométriques ?
  - Optics, electron microscopy, AFM, light scattering, cryoTEM, X-ray diffraction, optical tweezers, ...
- Quelle est la différence dans les propriétés physiques des objets à l'échelle nanométrique par rapport à l'échelle macro et comment pouvons-nous les exploiter?
  - Nanoscale electronics, mechanical devices, artificial structures, ...
- Comment utiliser les descriptions d'objets fondamentaux (e.g. lois de Newton, équation de Schrödinger, de Dirac, ...) pour déterminer les propriétés d'objets nano-métriques (et plus grands) ?
  - e.g. une molécule de protéine peut contenir plus de 100 000 atomes.
- Quels sont actuellement les développements les plus intéressants, les plus en vogue, les plus importants ?
  - Protein folding, liquid-liquid phase separation, cold atoms, ...

## Introduction Physique aux Nanosciences: Contenu du cours

- Introduction (aujourd'hui):
- **techniques de microscopie:** Optique, STM, AFM, ...light scattering, ...
- **agrégats atomiques et moléculaires:** propriétés thermique et électronique; nucléation; crystal growth.
- **structures de carbone:** graphene, buckyballs, nanotubes
- nanosystèmes hors d'équilibre: théorêmes de fluctuations, stochastic models, transition pathways, rates, numerical methods.
- calcul des propriétés des nanosystèmes: Density Functional Theory (0K quantique; T>0 classique; dynamique).
- Protéines: modèles, thermodynamique, cristallisation, pliage.

## Organization du cours

- 12+ lectures de 2h
- 12h d'exercise: travailler ensemble, travail individuel, rencontre individuelle ou de groupe ...
- L'examen oral
- Toutes les diapositives seront disponibles sur mon site web http://www.lutsko.com (voir Teaching) bientôt apres chaque lecon.
- Les exercices pour chaque leçon seront affichés sur mon site web bientôt apres chaque lecon.

James Lutsko
Batiment NO locale 2.O5.202
Email: jlutsko@ulb.be

### Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

### Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

## **Approche historique**

physique microscopique < 0,1 nm .....?.... < 1 m, physique macroscopique

#### Les précurseurs:

- E. Schrödinger, Qu'est-ce que la vie? L'aspect physique de la cellule vivante, (1944), version française chez Chr. Bourgois Editeur (1986).
- La substance à la base de l'hérédité biologique est « une molécule exceptionnellement grosse qui doit être nécessairement un chef-d'œuvre d'un ordre très complexe et très élevé », une sorte de « solide apériodique » dont la stabilité est garantie par la mécanique quantique plutôt que par la mécanique classique. Chaque unité d'information occupe un volume d'un diamètre de <u>l'ordre d'une dizaine d'atomes</u>.
- **R. P. Feynman**, « *There's plenty of room at the bottom* » (exposé du 29 décembre 1959 à l'Institut Technologique de Californie) invitation aux nanotechnologies

http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html

**E. W. Müller**, invention des microscopes à émission de champ, électroniques et ioniques (1936~1951). C'était l'une des premières techniques pour la visualisation des atomes individuels.

## Pourquoi le nanomètre?

1 nanomètre = 1 nm = 1 milliardième de mètre =  $10^{-9}$  m diamètre d'un atome d'hydrogène ~ 0,1 nm ~  $4\pi\epsilon_0 h^2/$  m  $e^2$  (~ rayon de Bohr) atomes < molécules < structures supramoléculaires < ...

Le nanomètre est le point de branchement de la complexification de la matière.

Les nanosciences concernent la physique, la chimie, la biologie.

Énergies de liaisons covalentes ~ 1-5 eV (électron-Volt) énergies de liaisons de van der Waals ~ 0,01 eV  $< k_B T$  (N.B. : 300 K ~ 27C ~ 0.025 eV)

#### Structures a toutes les echelles

#### **VUE TRADITIONNELLE:**

• monde macroscopique: mètre = nous systèmes de 6x10<sup>23</sup> molécules (gaz, liquides, solides)

• monde microscopique: 10<sup>-10</sup> mètre = 0.1 nm (atomes, molécules)

## NOUVELLE VISION DES NANOSCIENCES & DE LA BIOLOGIE MOLECULAIRE

hiérarchies de structures depuis l'échelle du nanomètre

- organismes pluricellulaires >100 μm
- cellules (procaryotes, eucaryotes) 10-100 μm
- organelles (mitochondries, chloroplastes) 1-10 µm
- virus 0.1 μm
- structures supramoleculaires (moteurs moleculaires,...) 10-100 nm
- macromolécules (ADN, ARN, protéines) 1-10 nm
- petites molécules 0.1-1 nm
- atomes 0.1 nm

aussi dans le monde inorganique:

chimie: fullerènes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,...), nanotubes

amas atomiques ou moléculaires

sciences des surfaces: agrégats nanométriques

minéralogie: matériaux nanostructurés, filaments (chrysotile)

#### La taille des objets du nanomètre jusqu'à nous

#### **Objets naturels**



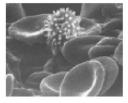
Acarien

200 μm



Cheveu humain diamètre ~ 60-120 μm

Cellules de sang: globules rouges avec un globule blanc  $\sim 2-5 \ \mu m$ 

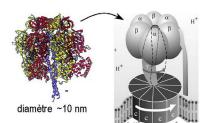


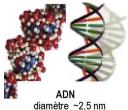
Fourmi

~ 5 mm

Grains de pollen

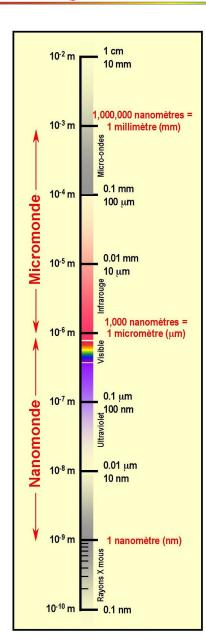
~ 10-20 µm





ATP synthase

Atomes de silicium espacement ~ 0,3 nm



#### **Objets artificiels**

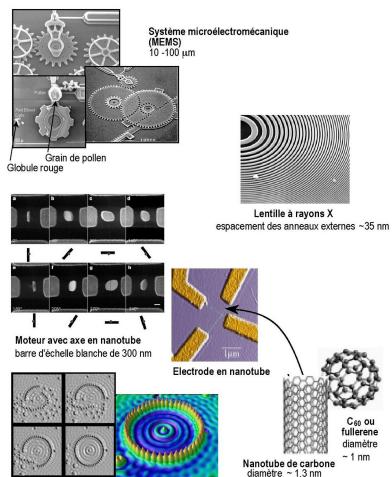


Tête d'épingle 1-2 mm

Arène quantique de 48 atomes de fer disposés un à un

diamètre de l'arène ~ 14 nm

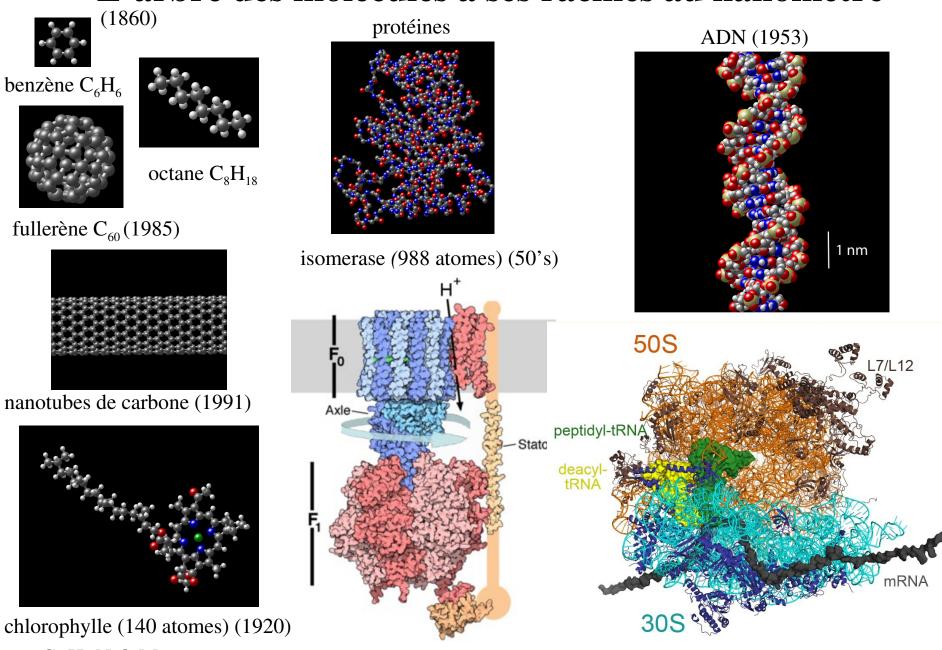
sur une surface de cuivre avec la pointe d'un STM



### Introduction

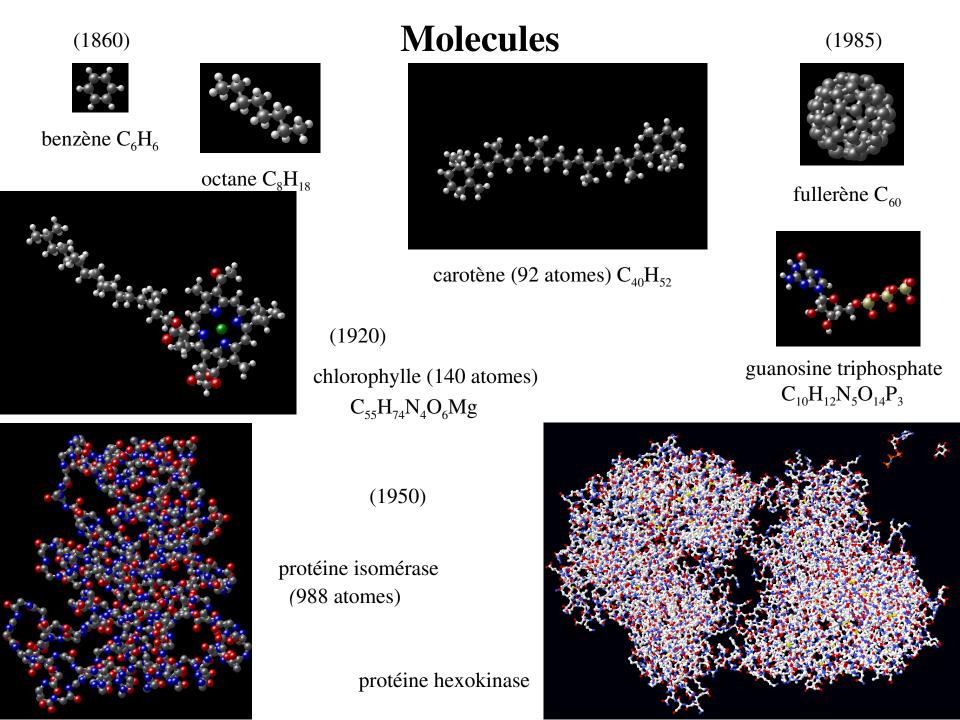
- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

#### L'arbre des molecules a ses racines au nanometre

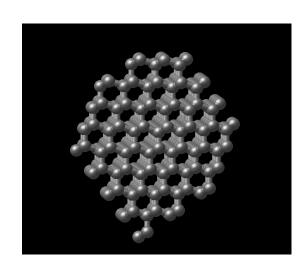


 $C_{55}H_{74}N_4O_6Mg$   $F_0F_1$ -ATPase (10 nm) (90's)

ribosome = protéines + ARN (20 nm) (2005)



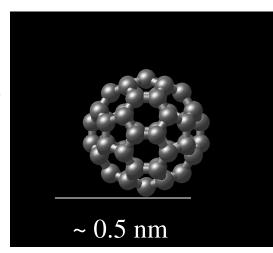
#### Nanostructures de carbone



Diamant: D=3

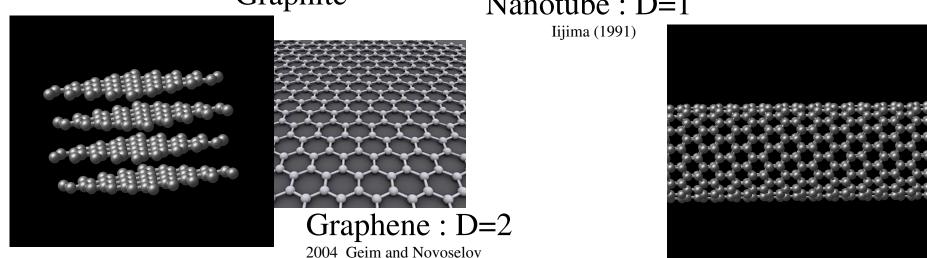
Fullerène C<sub>60</sub>:D=0

Kroto, Curl & Smalley (1985)

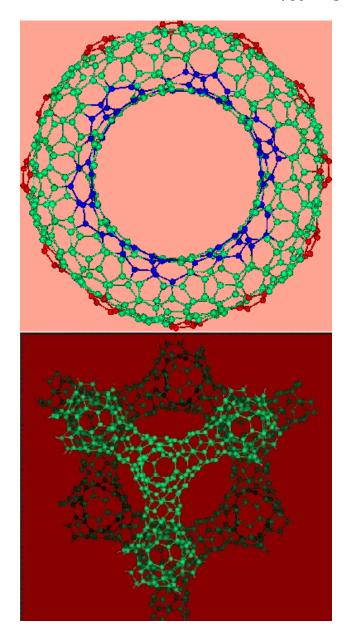




Nanotube: D=1

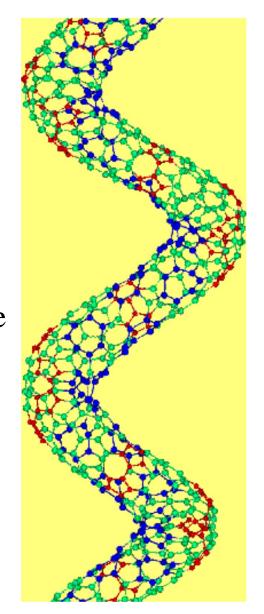


#### Nanostructures de carbone



nanotube en anneau

nanotube en hélice

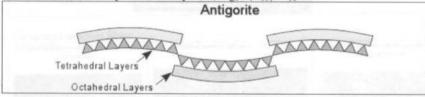


structure en éponge

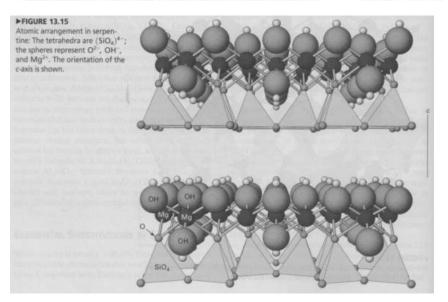
#### **Nanostructures minerales**

#### Serpentine: antigorite, chrysotile (amiante)

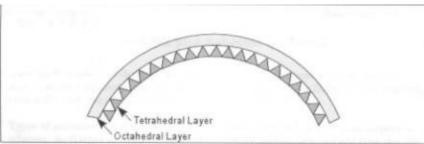
The serpentine asbestos is Chrysotile and it is a sheet silicate with a 1:1 sheet layering. This means that for every layer of silica tetrahedrons there is a layer of silica octahedrons that corresponds with it. The octahedrons are larger than the tetrahedrons so in most serpentines this causes the octahedral layer to alternate from the top to the bottom of the tetrahedron layer as in the case of antigorite and lizardite. Both of these minerals have the same chemical composition as chrysotile,  $Mg_6Si_4O_{10}(OH)_8$ .



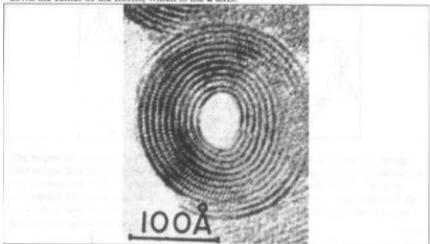
In Chrysotile the octahedral layer curves around the tetrahedral layer and forms concentric rings, creating long fibrils. This curvature compensates for the mismatch between the bigger Mg octahedral and the smaller Si tetrahedral sheets. The chrysotile structure is called a cylindrical lattice.



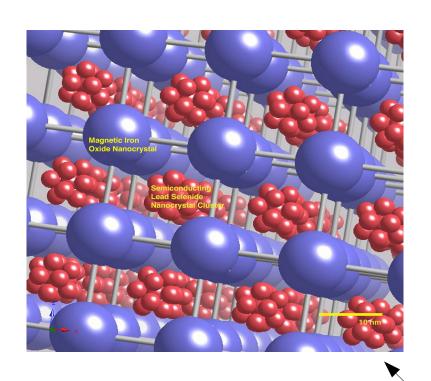
## $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$



These 1:1 layers in chrysotile come together to form tubes and these tubes continue to from around one another until an average diameter of about 176 angstroms. The chrysotile fibers are generally tightly packed and are oriented parallel to the axis that runs down the center of the fibrils, which is the a axis.



## Nanostructures artificielles : Superlattices



augmente conches des Les largeurs LaVO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Superlattice L. F. Kourkoutis, Y. Hotta, D. A. Muller, H. Y. Hwang

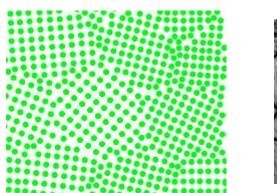
Sketch of a self-assembled bimodal superlattice of nanocrystals.

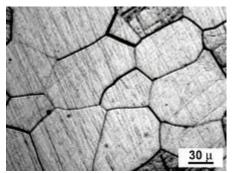
The superlattice is composed of superparamagnetic iron oxide nanocrystals (blue) in a cubic array, with an icosohedron of 13 semiconducting lead selenide crystals (red) at the center of each cube. (The thirteenth lead selenide nanocrystal is at the center of the icosohedron.)

Credit: Franz Redl, Kyung Sang Cho, Christopher B. Murray and Stephen O'Brien, IBM T.J. Watson Research Center and Columbia University MRSEC

## Les nanostructures au quotidien: Défauts dan les solides

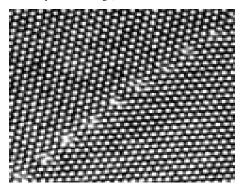
#### Grain boundaries





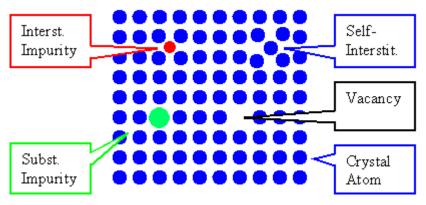
#### STM image of GB in Al

(Electron Microscopy Group, Department of Materials Science & Metallurgy, University of Cambridge)



#### Point defects

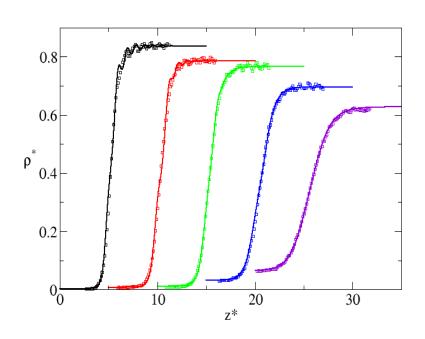
http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\_en/kap\_3/illustr/all\_diffusion\_cases.gif

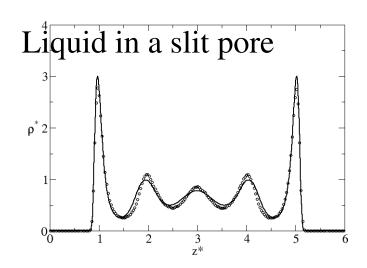


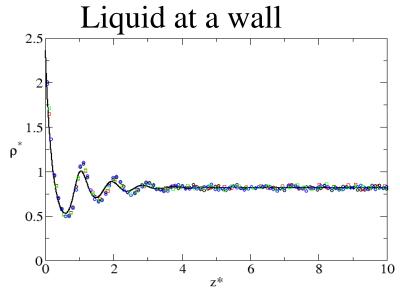
Les propriétés de nombreux systèmes sont contrôlés par leurs défauts nanométriques: (température de fusion, de la conductivité, les propriétés élastique, ...)

# Les nanostructures au quotidien: interfaces and confinement

Liquid-vapor interface

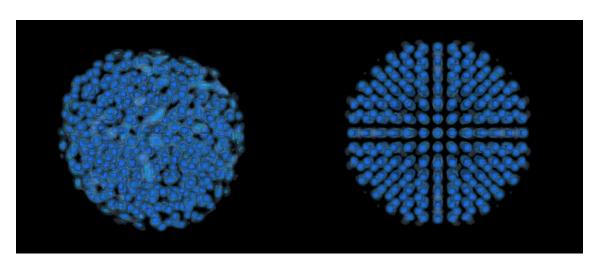






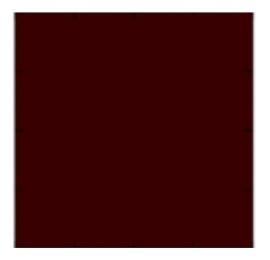
#### Formation de nanostructures

Glassy and crystalline structures from DFT calculations



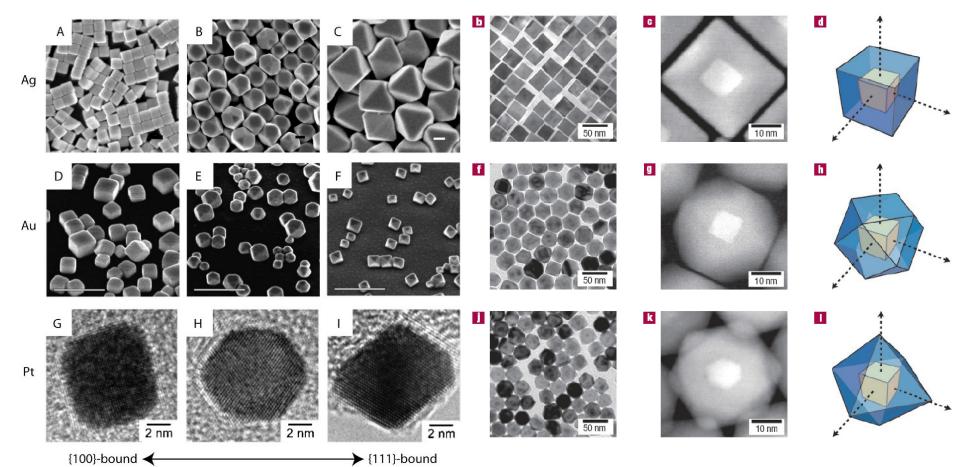
Crystal formation

J. Lam and J. F. Lutsko, Phys. Rev. E98, 12604 (2018)



#### Nanocristaux artificiels

Nanocristaux en Ag (barre 100 nm), Au (barre 1 µm), Pt (barre 2 nm). Nanocristaux bimétalliques: germes cubiques Pt croissance de l'extérieur en Pd avec ajout de NO<sub>2</sub>



A. R. Tao, S. Habas & P. Yang, Small 4 (2008) 310.

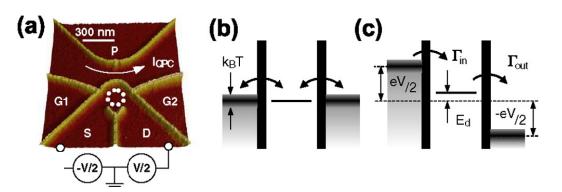
# Nanostructures d'ingénierie : circuits electroniques semiconducteurs

Longueur d'onde quantique de Broglie:  $\lambda = h/(mv)$ Les électrons sont plus légers que les noyaux ->

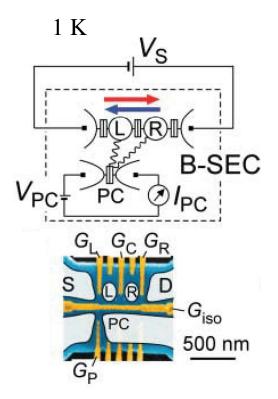
Les effets quantiques sont importants en électronique

plot quantique GaAs-GaAlAs avec un contact quantique (QPC)

S: source D: drain



S. Gustavsson et al., Phys. Rev. Lett. 96, 076605 (2006).



T. Fujisawa et al., Science **312**, 1634 (2006).

### Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

## Microscopie Nanometrique

- Optical Microscopy
- Transmission Electron Microscope (TEM)
  - L'Électrons fonctionner comme la lumière, avec lentilles, etc
  - Depuis 1930's. Resolution: 10nm (1940) < 0.1 nm (2010). Vide, L'échantillons minces

#### Scanning EM

- Images surface
- Depuis 1930's (1960's instrument commercial) Resolution: 1-10nm.

#### Scanning tunneling microscope

- Images surface
- Depuis 1981 (Binnig et Roher, IBM). Resolution 0.1nm (largeur), 0.01nm (hauteur)

#### • Atomic force microscope (AFM)

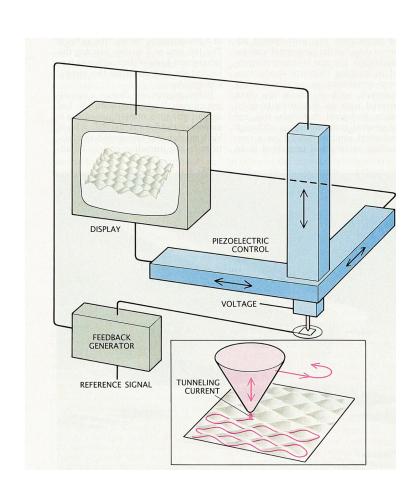
- Images surface
- Depuis 1986 (Binnig, Quate, Gerber, IBM). Resolution <0.1nm.</li>
- Pas de vide, pas de projection, pas de conductivité de l'échantillon
- CrytoTEM, Optical Tweezers, Light Scattering ...

H. Rohrer & G. Binnig, laboratoire IBM, Zurich (1981)

Contrôle de la pointe avec des piézoélectriques:

- balayage de la surface
- distance entre la pointe et la surface



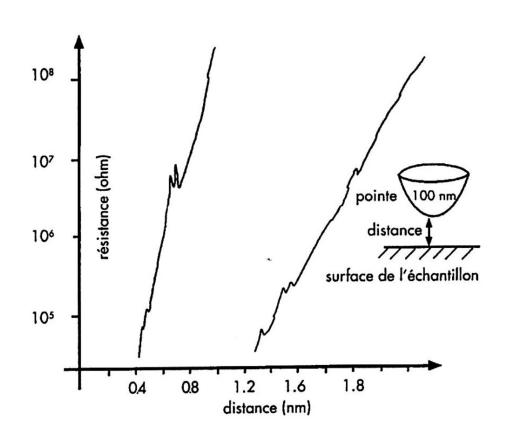


H. K. Wickramasinghe, Sci. Amer. (octobre 1989) p. 98.

Effet tunnel: effet quantique

courant électrique dans le vide entre la pointe et la surface

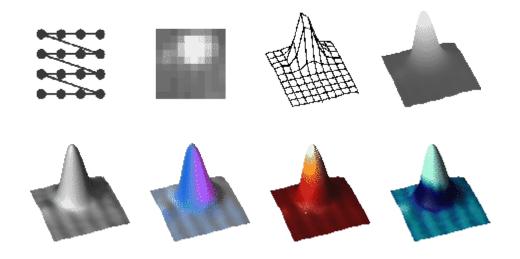
augmentation exponentielle de la résistance électrique avec la distance



P. Hawkes, *Electrons et microscopes: Vers les nanosciences* (Belin, Paris, 1995).

G. Binnig et al., Appl. Phys. Lett. **40** (1982) 178.

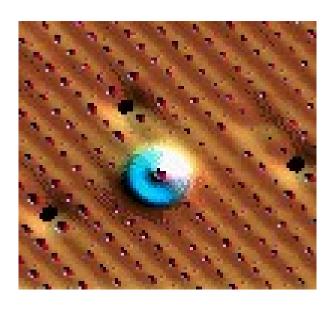
Le processus d'interprétation n'est pas simple ...



IBM Almaden, USA

Surface de silicium

Adatomes de xénon sur une surface de Ni



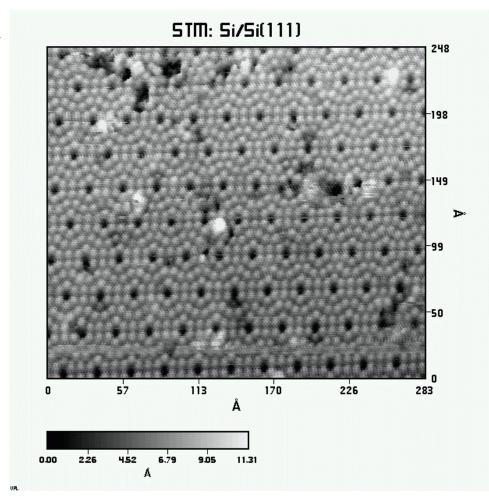
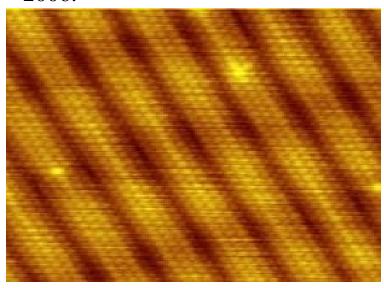
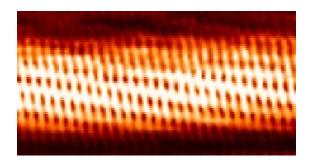


Image of reconstruction on a clean Gold(100) surface Erwin Rossen, Technical University Eindhoven, 2006.



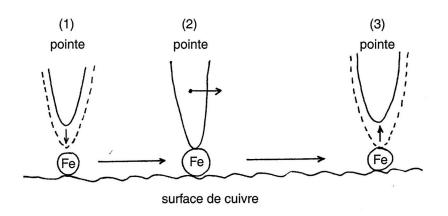
An STM image of a single-walled carbon nanotube (Taner Yildirim, The National Institute of Standards and Technology - NIST)

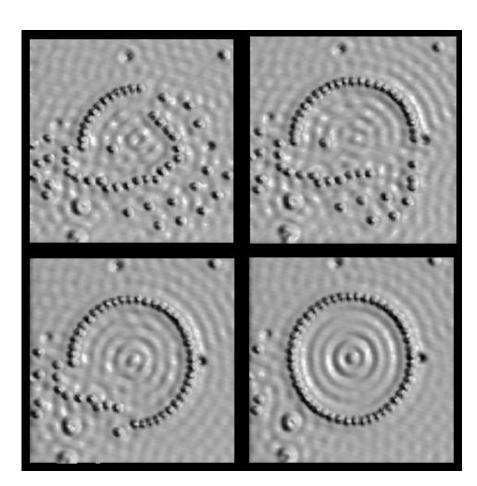


## Manipulation d'atomes sur une surface

Déplacement des atomes avec la pointe d'un microscope à effet tunnel électronique (STM)

adatomes de fer sur une surface de cuivre





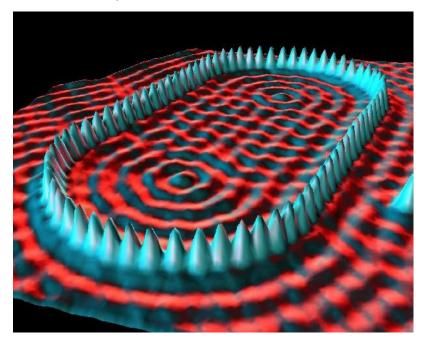
IBM Almaden, USA

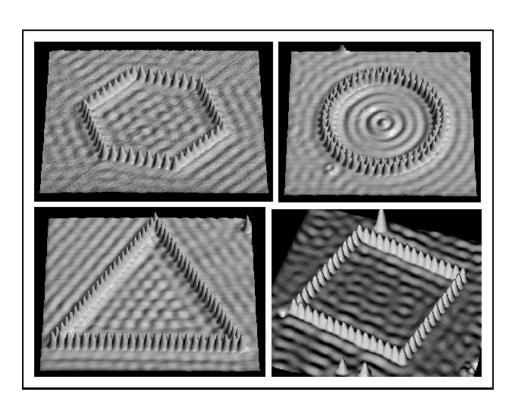
## Manipulation d'atomes sur une surface

#### Arènes quantiques:

l'ondes électroniques de surface sont quantifié car ils sont limité.

IBM Almaden, USA

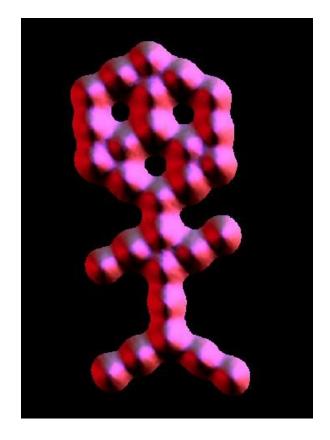




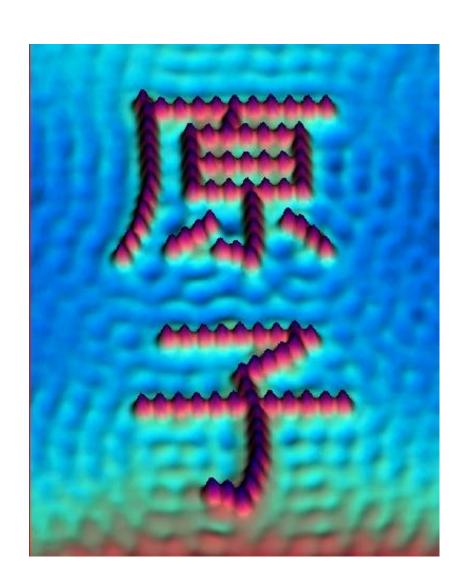
adatomes de fer sur une surface de cuivre

## Manipulation d'atomes sur une surface

#### Ecriture nanométrique



IBM Almaden, USA

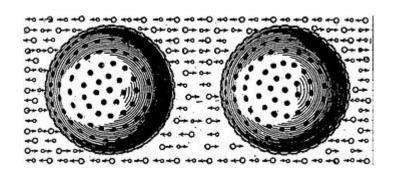


### Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

## Theorie cinetique moleculaire de la chaleur

Fatio(1690)-Le Sage(1748) theory of gravity as being due to a sea of small particles: a kinetic theory



of gravity. Huygens, Leibnitz, Jakob & Daniel Bernoulli, Euler, Maxwell ... knew of and commented on the theory (favorably and unfavorably).

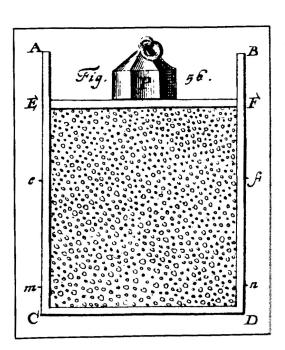
Daniel Bernoulli, *Hydrodynamica* (1738): The pressure of a gas is due to collisions of particles on the walls.

Amedeo Avogadro (1811):

Equal volumes of gas at the

Same pressure and temperature contain equal numbers of gas molecules.

« Avogadro's hypothesis of particle number»



## Theorie cinetique moleculaire de la chaleur

Daniel Bernoulli, *Hydrodynamica* (1738):

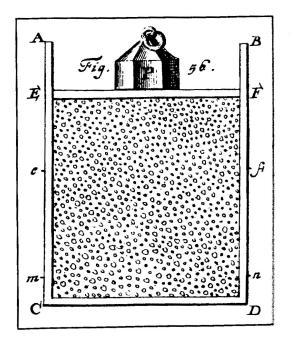
The pressure of a gas is due to collisions of particles on the walls.

Amedeo Avogadro (1811):

Equal volumes of gas at the

Same pressure and temperature contain equal numbers of gas molecules.

« Avogadro's hypothesis of particle number»



#### Théorie cinétique de la chaleur:

La chaleur est l'énergie cinétique du mouvement des atomes dans la matière.

- R. Clausius (1850): Libre parcours moyen des particules qui s'entrechoquent.
- J.C. Maxwell (1850): Distribution de probabilité des vitesses des particules.

Viscosité des gaz

J. Loschmidt (1865), van der Waals (1873):

Estimation du diamètre des molécules et du nombre d'Avogadro

L. Boltzmann (18??): Interpretation statistique de l'entropie

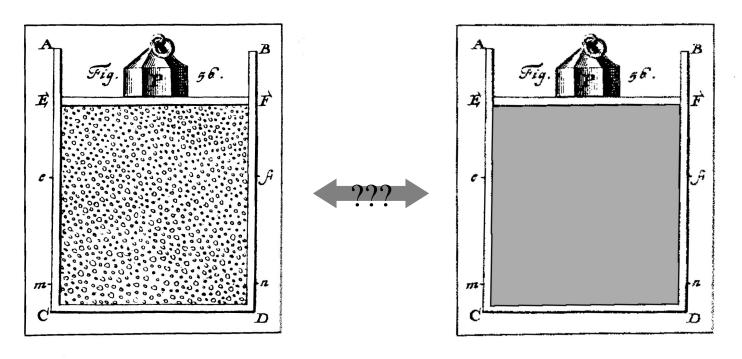
## L'hypothese atomique : Évidence de l'atome

- Dalton (1808): "law of multiple proportions"==> theorie atomique
  - Elements are made of atoms of identical size, shape, mass, ...
  - Atoms are indivisible, indestructable
  - Chemistry: combination of atoms in whole-number ratios

#### Law of Multiple Proportions Demonstrated with Oxygen and 1.00 gram of Nitrogen

Compound	Mass of Nitrogen	Mass of Oxygen	
N <sub>2</sub> O	1.00 grams	0.571 grams	
NO	1.00 grams	1.14 grams	
NO <sub>2</sub>	1.00 grams	2.28 grams	
NO4	1.00 grams	4.57 grams	
Ratio of Compounds	Ratio of Masses	Ratio	Ratio Small Number
NO4:NO2	4.57:2.28	2:1	2
NO4:NO	4.57:1.14	4:1	4
NO4:N2O	4.57:0.571	8:1	8
NO2:NO	2.28:1.14	2:1	2
NO2:N2O	2.28:0.571	4:1	4
NO:N2O	1.14:0.571	2:1	2
NO4:NO2:NO:N2O	4.57:2.28:1.14:0.571	8:4:2:1	1

#### For or against the atomic hypothesis?



Fantasy or reality?

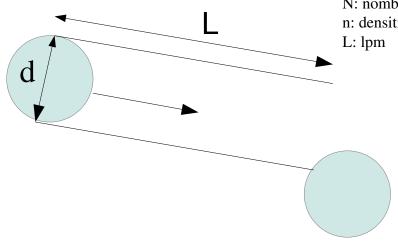
#### Article on Brownian motion:

« Sur le mouvement de petites particules suspendues dans des liquides au repos d'après la théorie cinétique moléculaire de la chaleur »

reçu le 11 mai 1905 pour publication dans Annalen der Physik 17 (1905) 549-560

## L'hypothese atomique : Mesurer l'atome

- **Avogadro**: nombre d'atomes dans un volume donné de gaz à une température donnée est la même pour tous les gaz
  - Il a introduit la distinction entre atomes et molécules: expliquer pourquoi le changement de volume est discontinue lors du chauffage
- Loschmidt: première détermination de la taille des molécules



N: nombre des molecules n: densitie des molecules 1. Dans le gaz, libre parcours moyenne est determineé de  $\pi (d/2)^2 L n = 1$ ainsi, la volume total est  $V_a = (N/n) = N \pi (d/2)^2 L$ 

2. Dans la liquide, chaque molecule a une volume  $(4\pi/3)(d/2)^3$  ainsi la volume total est

$$V_1 = N(4\pi/3)(d/2)^3$$

(L determinéé à partir de la viscosite apres Maxwell:

3.  $V_a/V_l = (3L/2d)L \Rightarrow d = (3L/2)(V_l/V_a)$ 

$$v = (1/2)u_{\text{rms}}L$$
 and  $(1/2)Mu_{\text{rms}}^2 = (3/2)RT$ 

Loschmidt: d ~ 1nm

## La vie a l'eschelles nanometre : Universalite des fluctuations thermiques

concept encore incompris chez Boltzmann (1895) ou même Planck (1900)

entrevu par Gibbs (1902)

pleinement compris à partir des travaux d'Einstein (1905)

Einstein (1906): Mouvement brownien de rotation

Einstein (1907): Fluctuations thermiques du voltage

dans un condensateur électrique

-> Johnson (1928), Nyquist (1928)

Einstein (1910): Opalescence au point critique d'un fluide

#### Mouvement brownien

Robert BROWN, botaniste britannique 1827

Robert BROWN, Existence of active molecules in organic and inorganic bodies, Philosophical Magazine **4** (1828) 161-173

Microscope optique 1000x

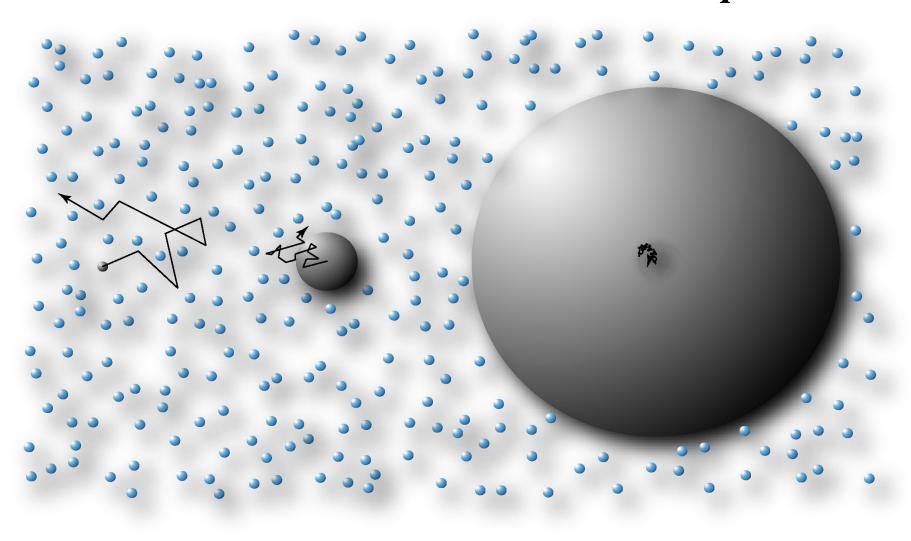
Mouvement brownien filmé dans une goutte de lait Auteurs: M. Fermigier & J. Treiner

http://www.cndp.fr/themadoc/einstein/filmsenstock.htm

Mouvement brownien de particules de graisse de lait dans de l'eau Tailles de 0,5 à 3 µm (Auteur : Dave Walker)

http://www.microscopy-uk.org.uk/dww/home/hombrown.htm

# Einstein (1905) Universalite des fluctuations thermiques



0,1-1 nm

1 μm microscope optique

1 cm œil nu

# Travaux de physique statistique par Albert Einstein en 1905

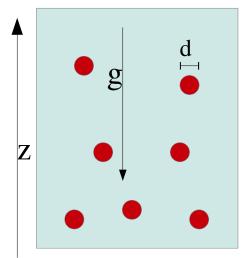
#### 1. Thèse de doctorat:

« Sur une nouvelle détermination des dimensions moléculaires » terminée le 30 avril 1905 soumise à l'Université de Zurich le 20 juillet 1905 et acceptée le 24 juillet publiée dans Annalen der Physik **19** (1906) 289-306; corrections **34** (1911) 591-592

#### 2. Article sur le mouvement brownien:

« Sur le mouvement de petites particules suspendues dans des liquides au repos d'après la théorie cinétique moléculaire de la chaleur » reçu le 11 mai 1905 pour publication dans Annalen der Physik **17** (1905) 549-560

#### La méthode de Einstein



L'idée : L'équilibre dynamique.

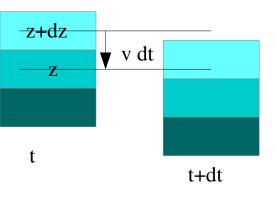
Les particules se déplacent vers le haut en raison de l'action de diffusion et vers le fond du récipient en raison de la force de gravitation.

1. Thermodynamique (équilibre): Density  $n(z)=n_0e^{-\beta gz}$ 

#### 2. L'équilibre dynamique:

a. L'action de Diffusion: 
$$\frac{\partial n(z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

b. L'action de la gravité sur sur chaque balle:  $v=\mu F = \mu m g$ 

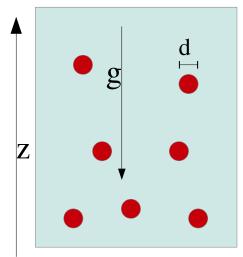


$$n(z,t+dt) = n(z+vdt,t)$$

$$n(z,t) + \frac{\partial n(z,t)}{\partial t}dt + O(dt)^{2} = n(z,t) + \frac{\partial n(z,t)}{\partial z}vdt + O(dt)^{2}$$

$$\frac{\partial n(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial n(z,t)}{\partial z}v + O(dt)$$

#### La méthode de Einstein



L'idée : L'équilibre dynamique.

Les particules se déplacent vers le haut en raison de l'action de diffusion et vers le fond du récipient en raison de la force de gravitation.

1. Thermodynamique (équilibre): Density  $n(z)=n_0e^{-\beta mgz}$ 

2. L'équilibre dynamique:

a. L'action de Diffusion: 
$$\frac{\partial n(z)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}$$

b. L'action de la gravité sur sur chaque balle:  $v = \mu F = \mu m g$   $\frac{\partial n}{\partial t} = v \frac{\partial n}{\partial z}$ 

Equilibre: 
$$0 = v \frac{\partial n}{\partial z} + D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \rightarrow \mu = D\beta$$

3. Stokes:  $\mu = 1/(6\pi \eta \mathbf{d})$   $D = k_B T/(6\pi \eta \mathbf{d})$ 

"Stokes-Einstein relation"

#### La realite des atomes (1908)

Valeurs du nombre d'Avogadro observées dans différents phénomènes:

```
viscosité des gaz (van der Waals 1873)
                                                           6,2\ 10^{23}
                                                           6,4\ 10^{23}
spectre du corps noir (Planck 1901)
mouvement brownien (Perrin 1908):
         répartition de grains
                                                           6.83 \ 10^{23}
          déplacements
                                                           6,88 10<sup>23</sup>
                                                           6.9 \ 10^{23}
          diffusion
         rotations
                                                           6.5 \ 10^{23}
opalescence critique (1910)
                                                           7,5 \ 10^{23}
                                                           6,0\ 10^{23}
bleu du ciel (1910)
charge de sphérules dans un gaz (Millikan 1911)
                                                           5,9 \ 10^{23}
radioactivité (Dewar, Boltwood, Rutherford):
                                                           6,25\ 10^{23}
         charges projetées
                                                           6,4\ 10^{23}
          hélium engendré
                                                           7,1\ 10^{23}
         radium disparu
          énergie rayonnée
                                                           6.0 \ 10^{23}
                                                           6,0221367(36)\ 10^{23}
valeur actuelle (diffraction de rayons X)
(depuis 1961: nombre d'atomes de carbone dans 12 g de carbone 12)
```

J. Perrin, Les atomes (PUF, Paris, 1970)

#### Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

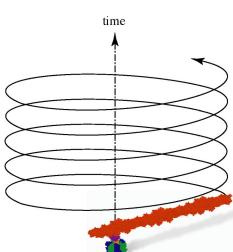
# Nanostyemes a l'equilibre ou hors d'equilibre : quelle sont les differences ?

# A L'EQUILIBRE: structure dans l'espace 3D

- courant nul  $\langle J_g \rangle = 0$
- pas de production d'entropie  $\frac{d_i S}{dt} = 0$
- pas d'énergie à fournir
- isolé ou en contact avec un seul réservoir
- Exemples:
  - amas atomiques ou moléculaires dans le vide
  - biomolécules en solution
  - nanoparticule en solution
  - agrégats sur une surface

# HORS D'EQUILIBRE: dynamique dans l'espace-temps 4D:

- courant non-nul  $\langle J_g \rangle \neq 0$
- production d'entropie  $\frac{d_i S}{dt} > 0$
- énergie à fournir
- en contact avec plusieurs réservoirs ou sous l'effet d'une force dépendant du temps
- Exemples:
  - circuits électroniques
  - catalyse hétérogène
  - moteurs moléculaires
  - ribosomes
  - ARN polymérase



## Relation entre les propriétés d'équilibre et de non-équilibre à l'échelle nanométrique: d'Théorêmes de fluctuations

Pour la changement de l'état, A, avec l'energie libre  $F_A$  a l'état B avec l'energie libre  $F_B$ , effectueé par le changement de l'hamiltonian  $H_A$ -> $H_B$ :

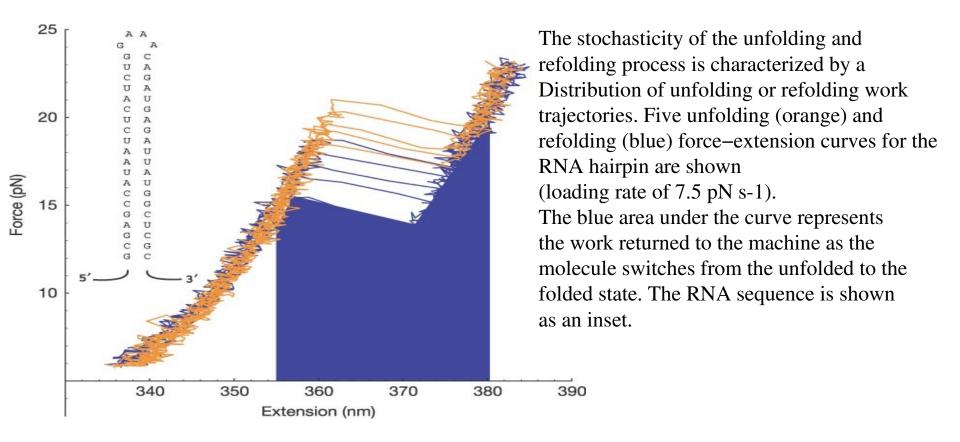
Jarzynski equality (1997):

$$e^{-\Delta F/k_BT} = \langle e^{-W/k_BT} \rangle$$
,  $W = H_B - H_A$ 

Crook's fluctuation theorem (1999):

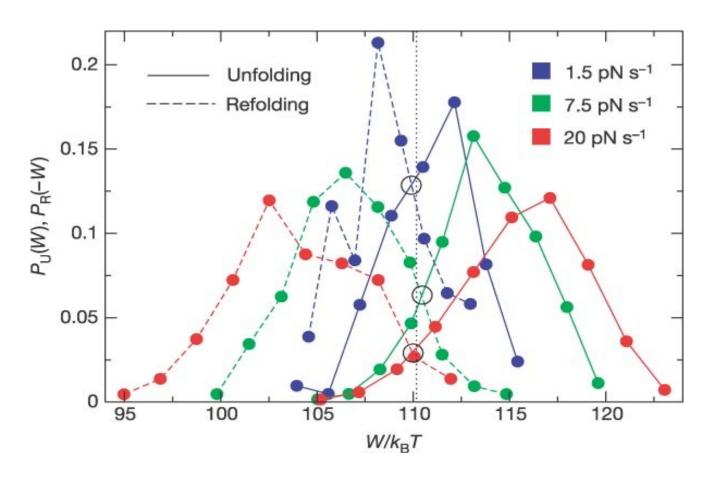
$$P_{A \to B}(W) = e^{(W - \Delta F)/k_B T} P_{B \to A}(-W)$$

#### Théorêmes de fluctuations



"Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies" D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, Jr and C. Bustamante Nature 437, 231-234 (8 September 2005)

#### Théorêmes de fluctuations



"Verification of the Crooks fluctuation theorem and recovery of RNA folding free energies" D. Collin, F. Ritort, C. Jarzynski, S. B. Smith, I. Tinoco, Jr and C. Bustamante Nature 437, 231-234 (8 September 2005)

# Introduction

- L'échelle nanometre
- Examples des structures nanométrique
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

# Calculs à l'échelle nanométrique: théorie fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

Theorem de Hohenberg–Kohn (1964): > 19,000 citations

Theorem de Mermin (1964): > 1,000 citations

Kohn-Sham method (1965): > 24,000 citations

Perdew, Burke and Emzerhof (1996): > 46,000 citations

## **Density Functional Theory**

#### Theorem de Hohenberg–Kohn (1964)

1) L'energie quantique a 0K est un fonctionalle <u>unique</u> de la densité locale des electrons,

$$n(\mathbf{r}) = N \int \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N$$

- 2) La densité de l'état fondamental est determineé par minimization fonctionalle de l'energie:  $\delta E[n]/\delta n(\mathbf{r})|_{n_{(a)}(\mathbf{r})} = 0$
- 3) L'energie fondamental est  $E_q = E[n_{(q)}]$

#### Theorem de Mermin (1964), Ebner et al (1976)

- 1)L'energie libre (quantique ou classique) a tout temperature est un fonctionalle <u>unique</u> de le densité locale des electrons, (cas quantique) ou du nombre (cas classique).
- 2)La densité equlibre est determineé par minimization fonctionalle de l'energie:

$$\delta\Omega[n]/\delta n(\mathbf{r})|_{n_{eq}(\mathbf{r})}=0$$

3)L'energie libre est  $\Omega[n_{eq}]$ 

## Fonctionalle du densitie quantique (0K)

**Kohn-Sham** (1965): 
$$(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

where the effective potential is  $v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) - e \phi(\mathbf{r}) + v_{exch}(\mathbf{r})$ 

with Coulomb term 
$$\phi(\mathbf{r}) = -e \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$$

and "exchange" term 
$$v_{exch}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{exch}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}$$

"Local density approximation" 
$$E_{exch}[n] \approx \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{exch}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

where e(n) is the exchange energy of an ideal electron gas at constant density n

#### Fonctionalle de la densité classique

$$\Omega[n] = F[n] + \int n(\mathbf{r})(\phi(\mathbf{r}) - \mu) d\mathbf{r}$$

Ideal gas (exact): 
$$F_{id}[n] = k_B T \int (n(\mathbf{r}) \ln(n(\mathbf{r}) \Lambda^D) - n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

Hard rods (in D=1 with length d):

$$F[n] = F_{id}[n] - k_B T \int \frac{1}{2} (n(x+d/2) - n(x-d/2)) \ln(1 - \int_{-d/2}^{d/2} n(x+y) \, dy) \, dx$$

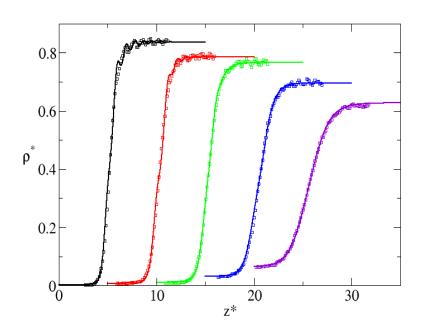
van der Waals model:

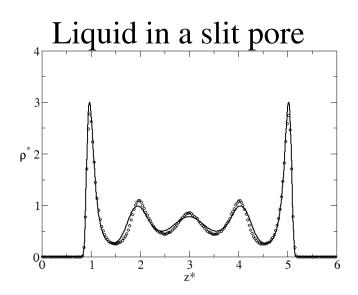
$$F[n] = \int (f(n(\mathbf{r})) + \frac{1}{2}K(\nabla n(\mathbf{r}))^2) d\mathbf{r}$$

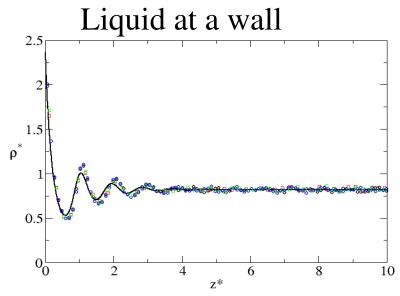
where f(n) is the free energy per unit volume of a uniform system.

## **DFT: Fluid interfaces**

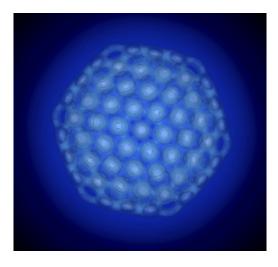
#### Liquid-vapor interface

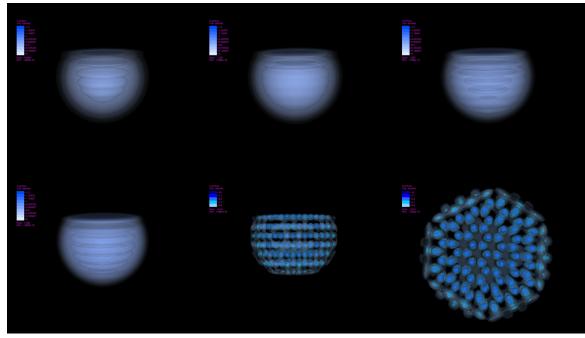






# **DFT: Crystalline clusters**





# Example: a comprehensive understanding of nucleation

- \*Observation (AFM, cryo-TEM, light scattering ...)
- Simulation (rare event techniques)
- Theory:
  - \*Connection micro- to macro-
  - Properties of small clusters
  - Stochastic models (Langevin equation, path probabilities)
  - Density Functional Theory

## Introduction Physique aux Nanosciences: Contenu du cours

- Introduction (aujourd'hui):
- **techniques de microscopie:** Optique, STM, AFM, ...light scattering, ..., optical tweezers, cryoTEM
- **agrégats atomiques et moléculaires:** propriétés thermique et électronique; nucléation, crystal growth.
- **structures de carbone:** graphene, buckyballs, nanotubes
- nanosystèmes hors d'équilibre: théorêmes de fluctuations, stochastic models, transition pathways, rates, numerical methods.
- calcul des propriétés des nanosystèmes: Density Functional Theory (0K quantique; T>0 classique; dynamique).
- **Protéines:** modèles, thermodynamique, cristallisation, pliage.
- Cold atoms