

# NANOPHYSIQUE

## INTRODUCTION PHYSIQUE AUX NANOSCIENCES

### *1. INTRODUCTION*

James Lutsko

2023-2024

# La but du cours

- **Pour-quoi l'échelle "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:** théorèmes 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'exercice: 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 leçon.
- Les exercices pour chaque leçon seront affichés sur mon site web bientôt apres chaque leçon.

James Lutsko

Batiment NO locale 2.O5.202

Email: [jlutsko@ulb.be](mailto:jlutsko@ulb.be)

# Introduction

- L'échelle nanometre
- Exemples 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**
- Exemples 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  $< 0,1 \text{ nm}$  .....?.....?.....?.....  $< 1 \text{ m}$ , 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 aperiodique » 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 l'ordre d'une dizaine d'atomes.*

**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  $\sim 0,1$  nm  $\sim 4\pi\epsilon_0 h^2 / m e^2$   
( $\sim$  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  $\sim 1-5$  eV (électron-Volt)

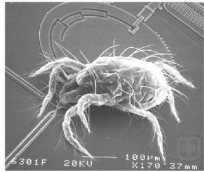
énergies de liaisons de van der Waals  $\sim 0,01$  eV  $< k_B T$

(N.B. :  $300$  K  $\sim 27$  C  $\sim 0.025$  eV)



# La taille des objets du nanomètre jusqu'à nous

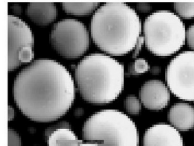
## Objets naturels



Acarien  
200  $\mu$ m



Fourmi  
~ 5 mm

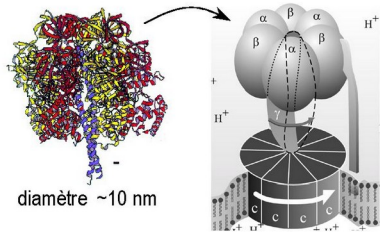
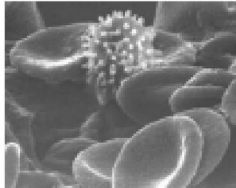


Grains de pollen  
~ 10-20  $\mu$ m



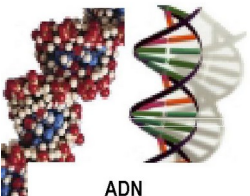
Cheveu humain  
diamètre ~ 60-120  $\mu$ m

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

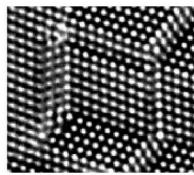


diamètre ~10 nm

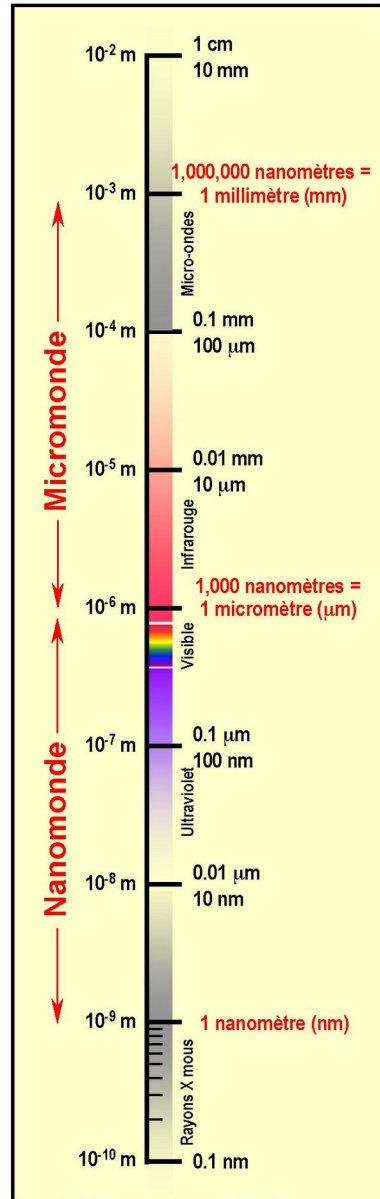
ATP synthase



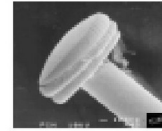
ADN  
diamètre ~2,5 nm



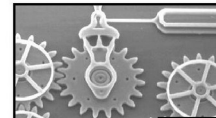
Atomes de silicium  
espacement ~ 0,3 nm



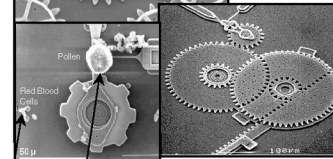
## Objets artificiels



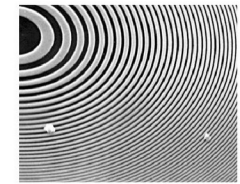
Tête d'épingle  
1-2 mm



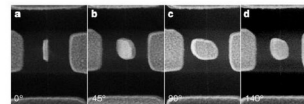
Système microélectromécanique (MEMS)  
10 -100  $\mu$ m



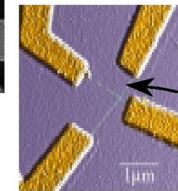
Grain de pollen  
Globule rouge



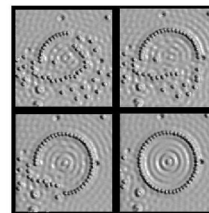
Lentille à rayons X  
espacement des anneaux externes ~35 nm



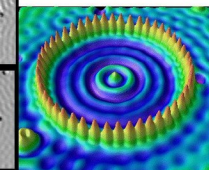
Moteur avec axe en nanotube  
barre d'échelle blanche de 300 nm



Electrode en nanotube



Arène quantique de 48 atomes de fer disposés un à un sur une surface de cuivre avec la pointe d'un STM  
diamètre de l'arène ~ 14 nm



Nanotube de carbone  
diamètre ~ 1,3 nm

C<sub>60</sub> ou fullerene  
diamètre ~ 1 nm

# Structures a toutes les echelles

## VUE TRADITIONNELLE:

- monde macroscopique:  
mètre = nous  
systèmes de  $6 \times 10^{23}$  molécules  
(gaz, liquides, solides)



- monde microscopique:  
 $10^{-10}$  mètre = 0.1 nm  
(atomes, molécules)

## NOUVELLE VISION DES NANOSCIENCES & DE LA BIOLOGIE MOLECULAIRE

*hiérarchies de structures depuis l'échelle du nanomètre*

- organismes pluricellulaires  $> 100 \mu\text{m}$
- cellules (procaryotes, eucaryotes) 10-100  $\mu\text{m}$
- organelles (mitochondries, chloroplastes) 1-10  $\mu\text{m}$
- virus 0.1  $\mu\text{m}$
- structures supramoléculaires (moteurs moléculaires,...) 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 ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$ ,...), nanotubes

amas atomiques ou moléculaires

sciences des surfaces: agrégats nanométriques

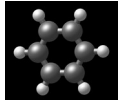
minéralogie: matériaux nanostructurés, filaments (chrysotile)

# Introduction

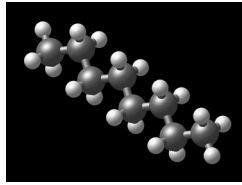
- L'échelle nanometre
- **Exemples des structures nanométrique**
- Observant l'échelle nanométrique: microscopie
- La réalité du monde nanométrique: l'hypothese atomique
- Dans et hors de l'equilibre
- Calcul à l'échelle nanométrique

# L'arbre des molécules a ses racines au nanometre

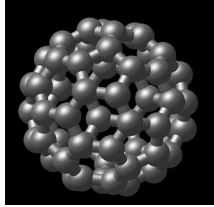
(1860)



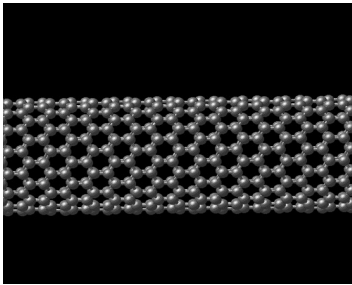
benzène  $C_6H_6$



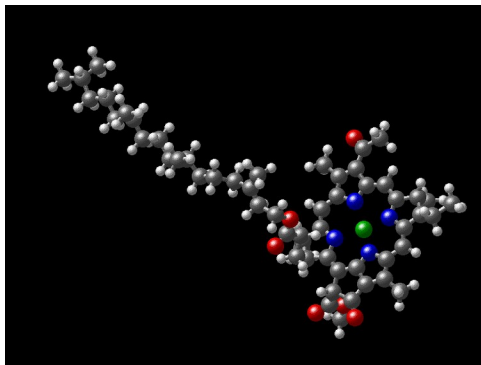
octane  $C_8H_{18}$



fullerène  $C_{60}$  (1985)



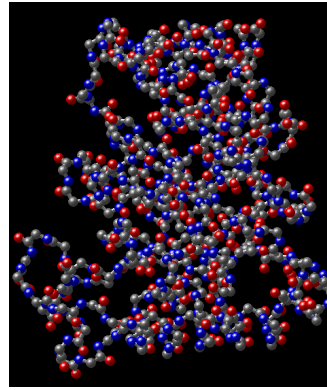
nanotubes de carbone (1991)



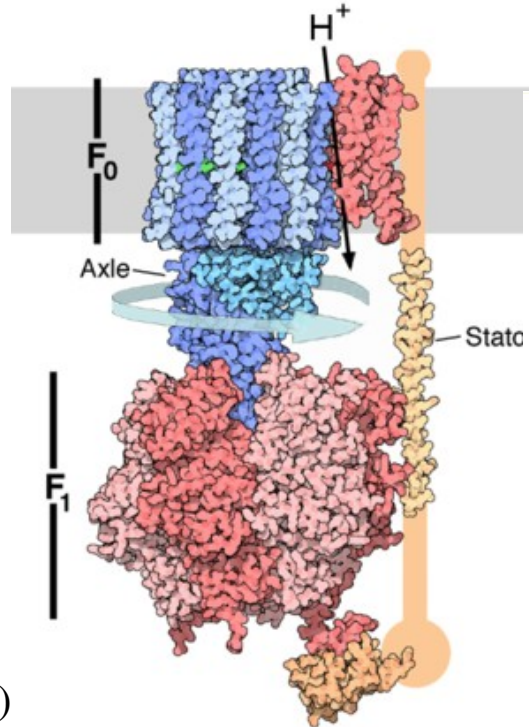
chlorophylle (140 atomes) (1920)



protéines

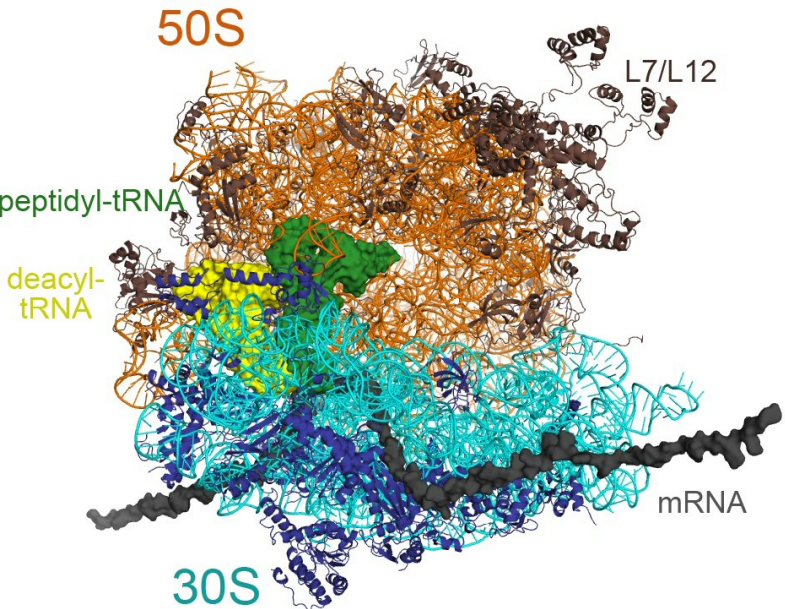
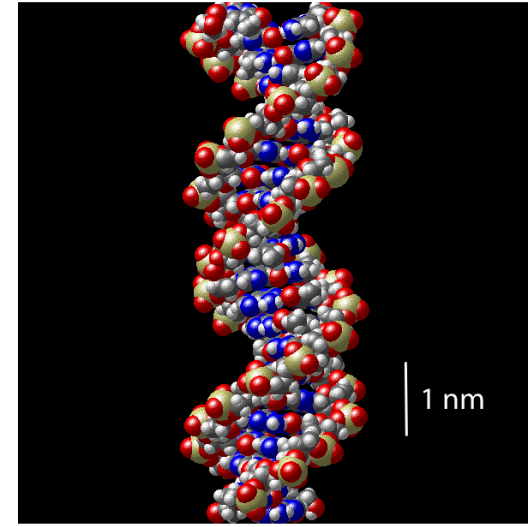


isomerase (988 atomes) (50's)



$F_0F_1$ -ATPase (10 nm) (90's)

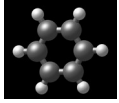
ADN (1953)



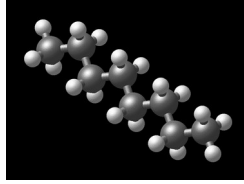
ribosome = protéines + ARN (20 nm) (2005)

# Molecules

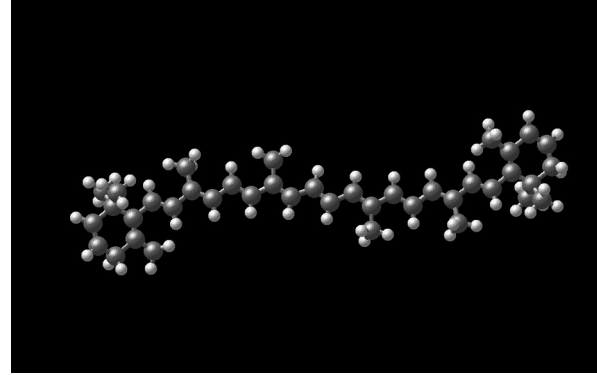
(1860)



benzène  $C_6H_6$

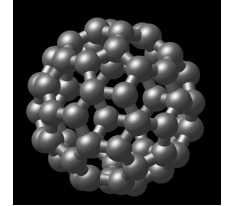


octane  $C_8H_{18}$

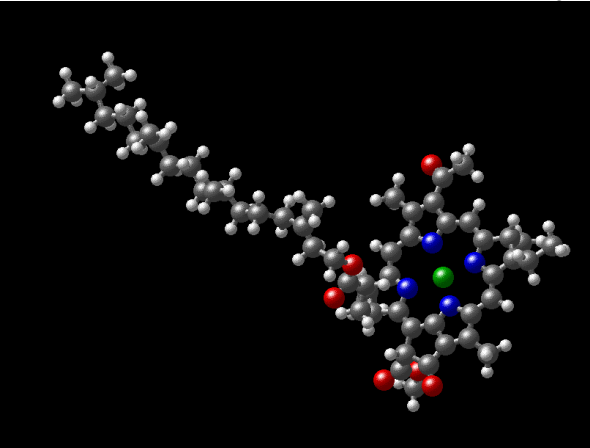


carotène (92 atomes)  $C_{40}H_{52}$

(1985)

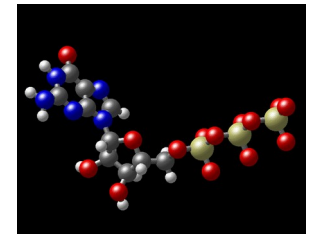
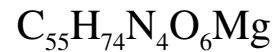


fullerène  $C_{60}$

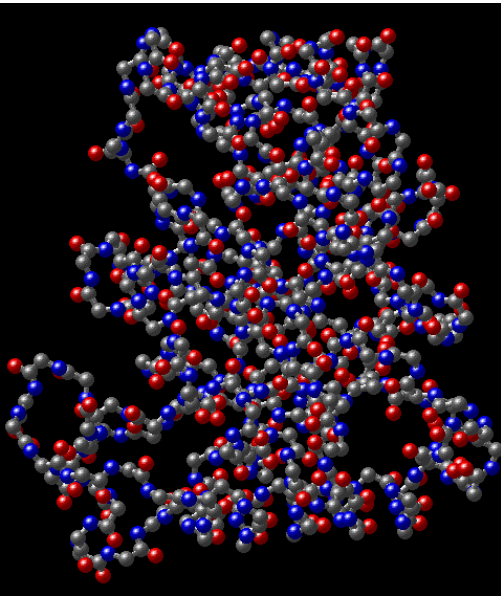
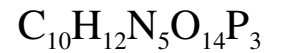


(1920)

chlorophylle (140 atomes)



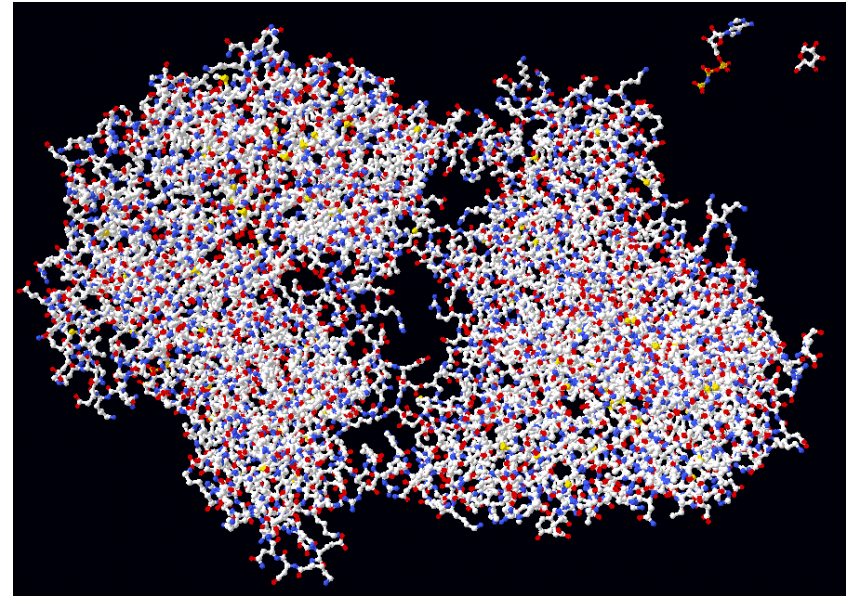
guanosine triphosphate



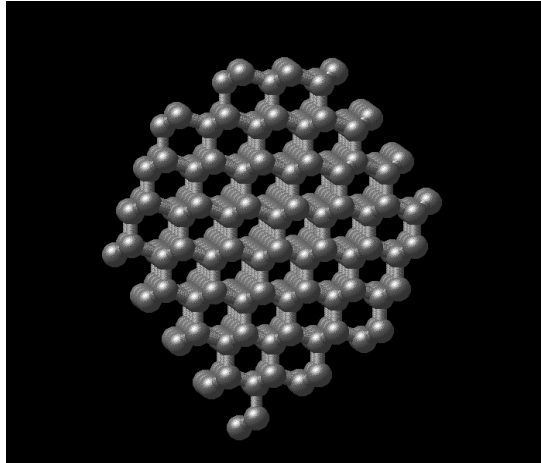
(1950)

protéine isomérase  
(988 atomes)

protéine hexokinase



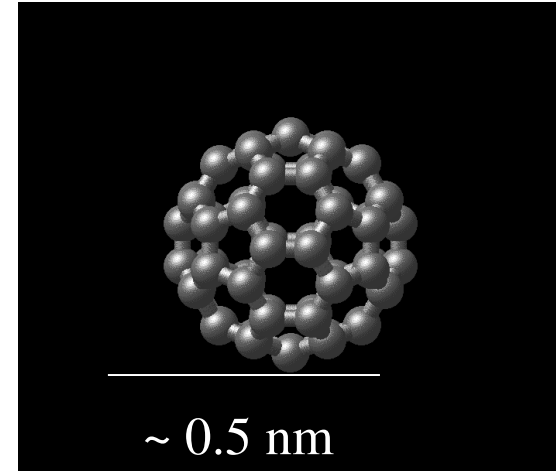
# Nanostructures de carbone



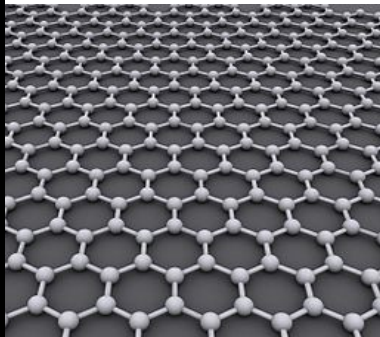
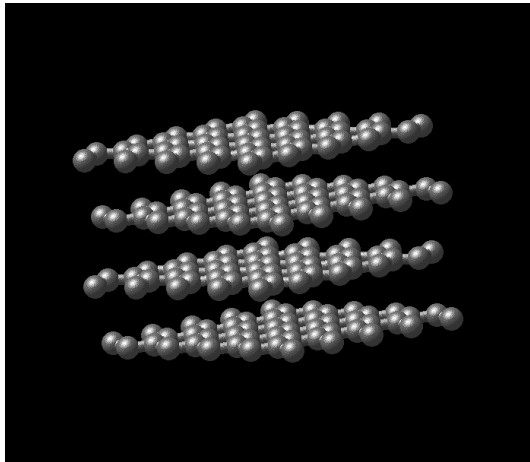
Diamant :  $D=3$

Fullerène  $C_{60}$  :  $D=0$

Kroto, Curl & Smalley (1985)



Graphite

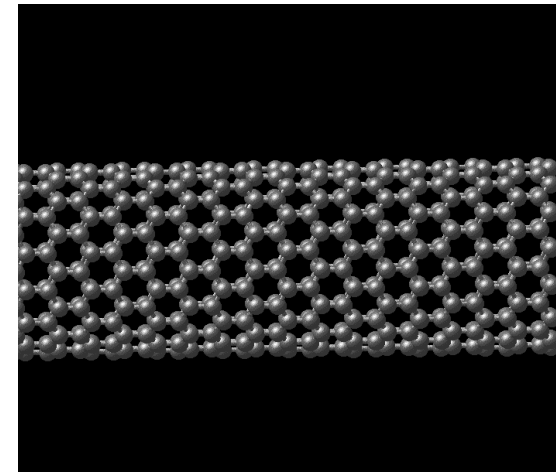


Graphene :  $D=2$

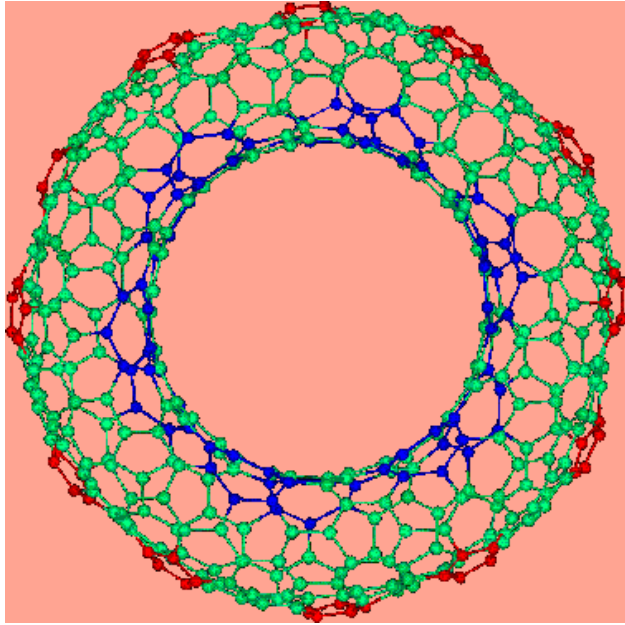
2004 Geim and Novoselov

Nanotube :  $D=1$

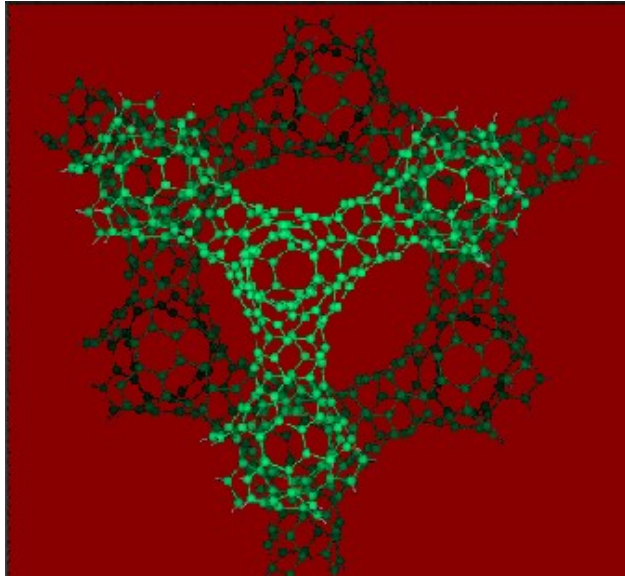
Iijima (1991)



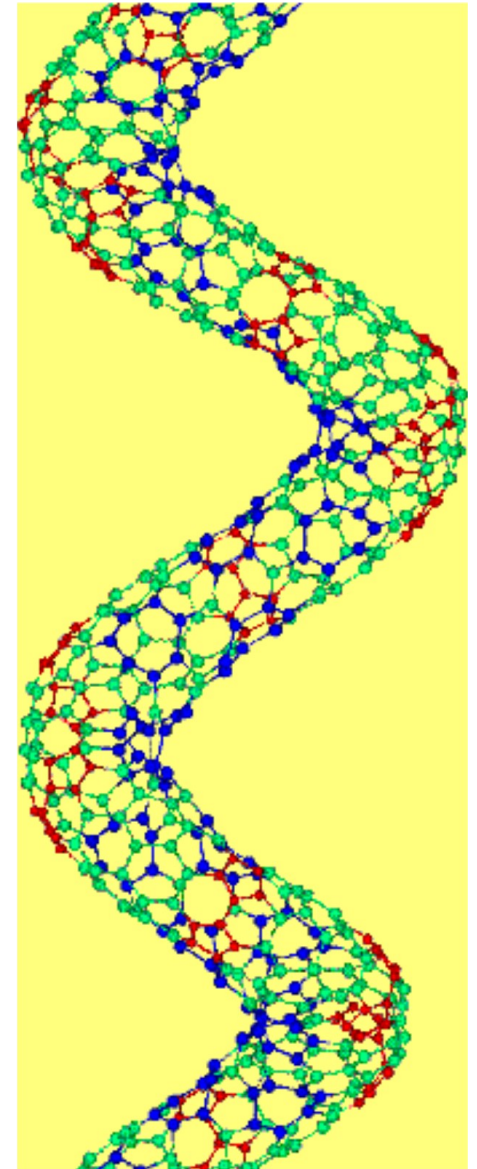
# Nanostructures de carbone



nanotube en anneau



structure en éponge

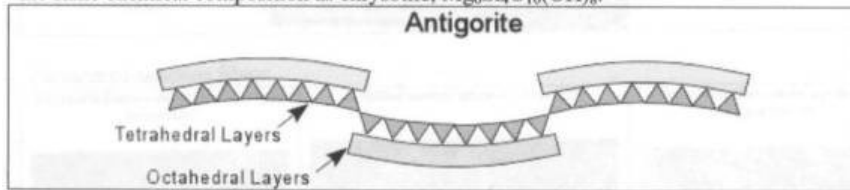


nanotube en hélice

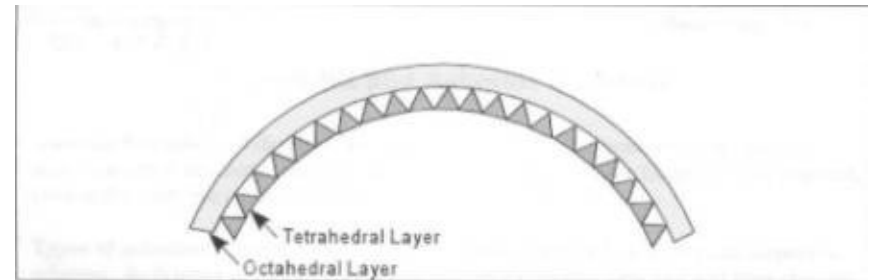
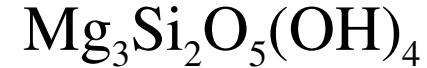
# Nanostructures minerales

## 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,  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ .

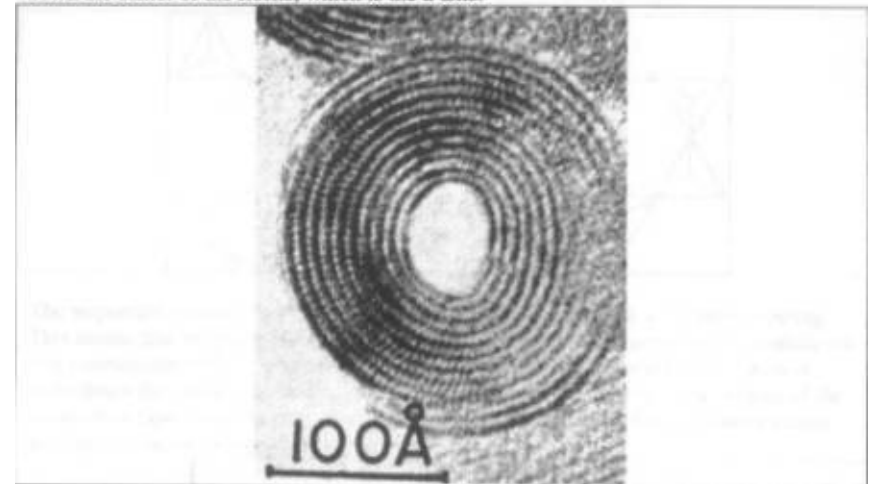
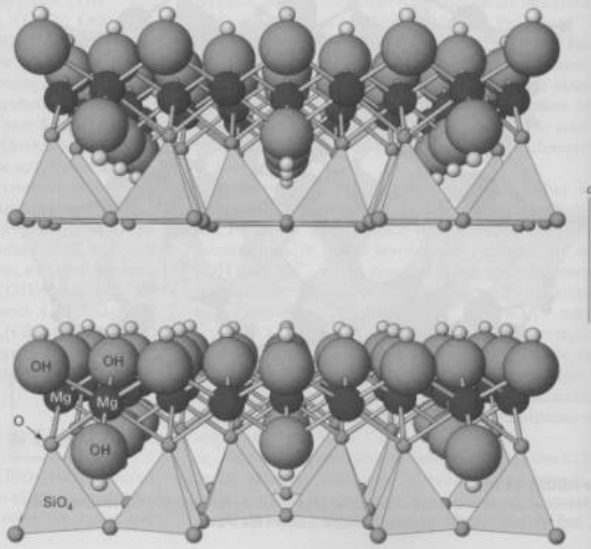


In Chrysotile the octahedral layer curves around the tetrahedral layer and forms concentric rings, creating long fibrils. This curvature compensates for the mismatch between the bigger Mg octahedral and the smaller Si tetrahedral sheets. The chrysotile structure is called a cylindrical lattice.



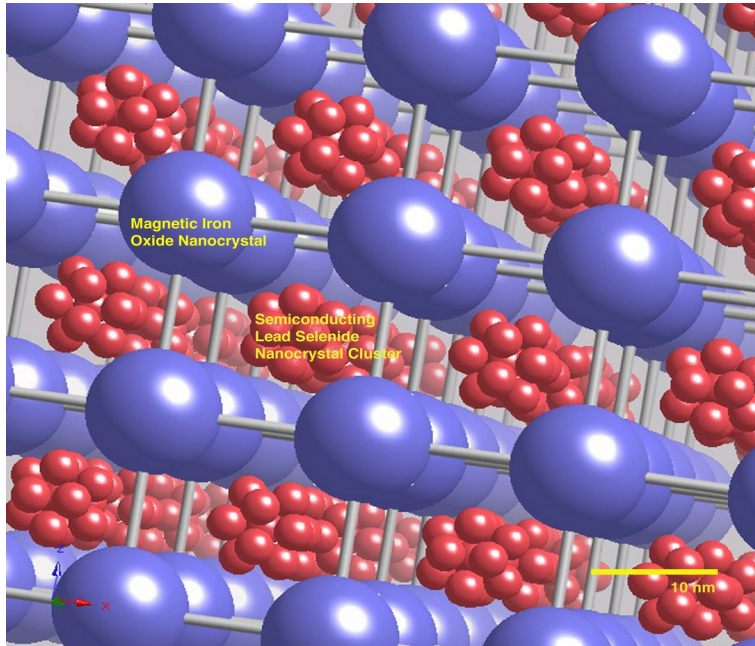
These 1:1 layers in chrysotile come together to form tubes and these tubes continue to form around one another until an average diameter of about 176 angstroms. The chrysotile fibers are generally tightly packed and are oriented parallel to the axis that runs down the center of the fibrils, which is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

**FIGURE 13.15**  
Atomic arrangement in serpentine: The tetrahedra are  $(SiO_4)^{4-}$ ; the spheres represent  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ , and  $Mg^{2+}$ . The orientation of the *c*-axis is shown.

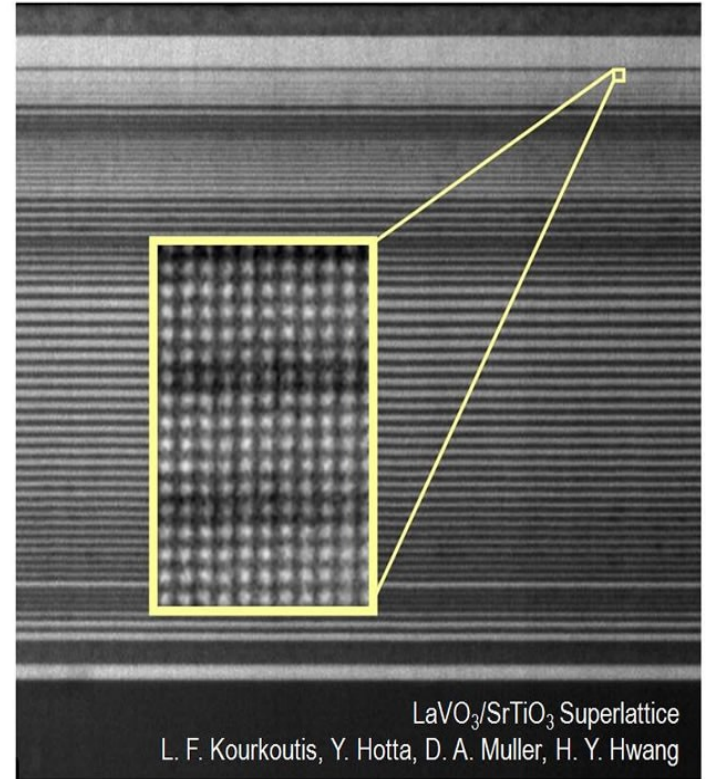




# Nanostructures artificielles : Superlattices



Les largeurs des couches augmente



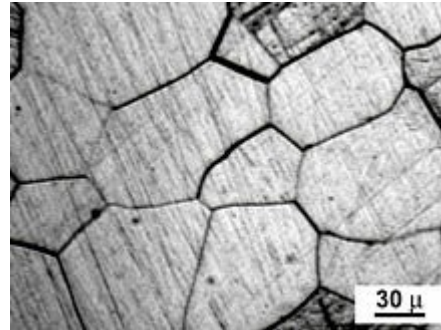
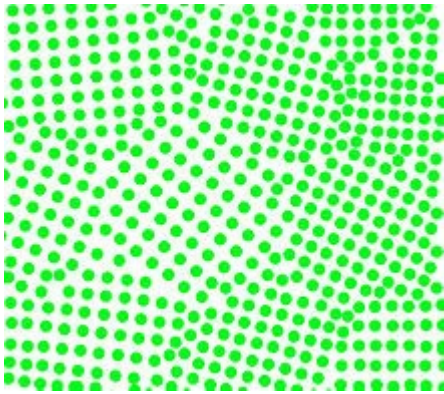
Sketch of a self-assembled bimodal superlattice of nanocrystals.

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

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



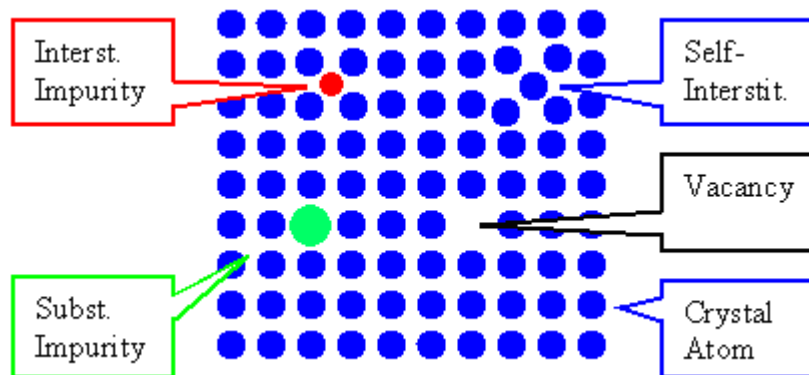
## STM image of GB in Al

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



## Point defects

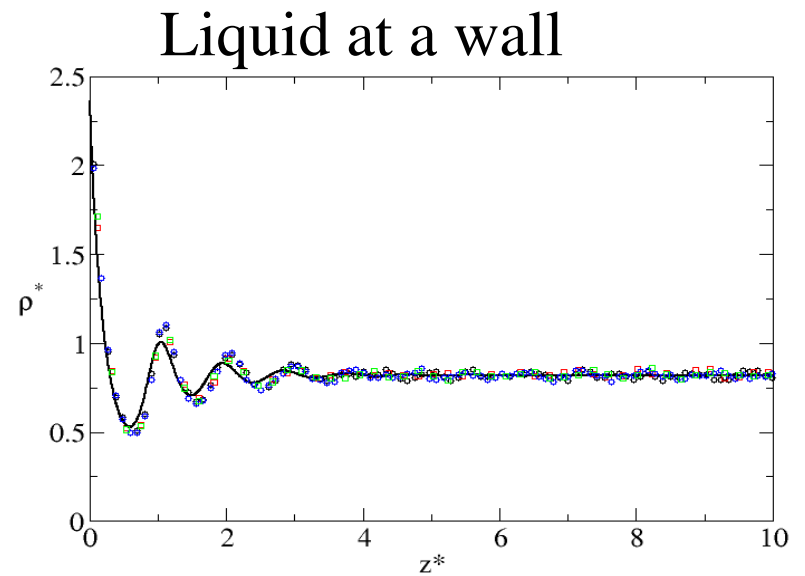
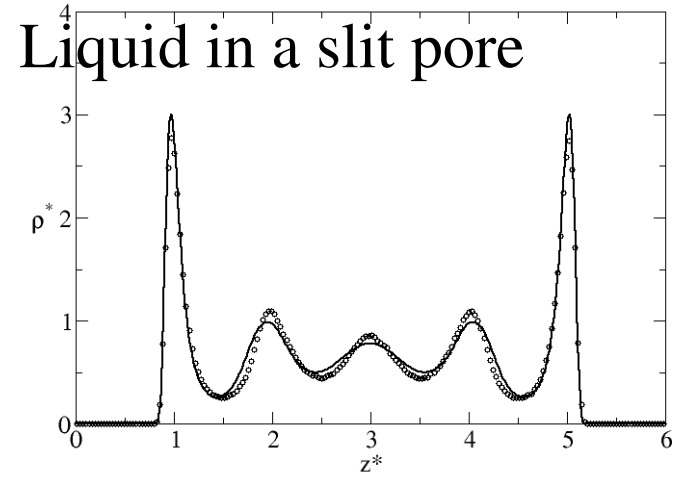
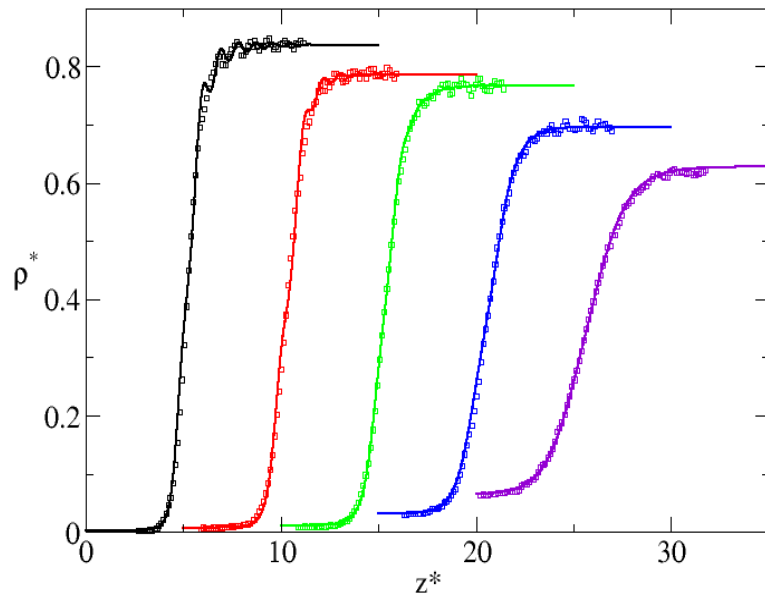
[http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_3/illustr/all\\_diffusion\\_cases.gif](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_3/illustr/all_diffusion_cases.gif)



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

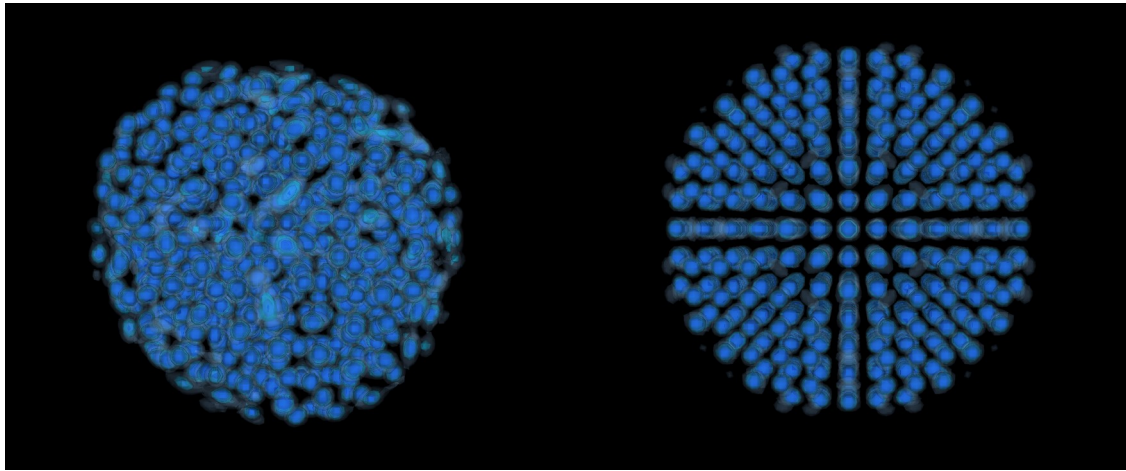
# Les nanostructures au quotidien: interfaces and confinement

## 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)

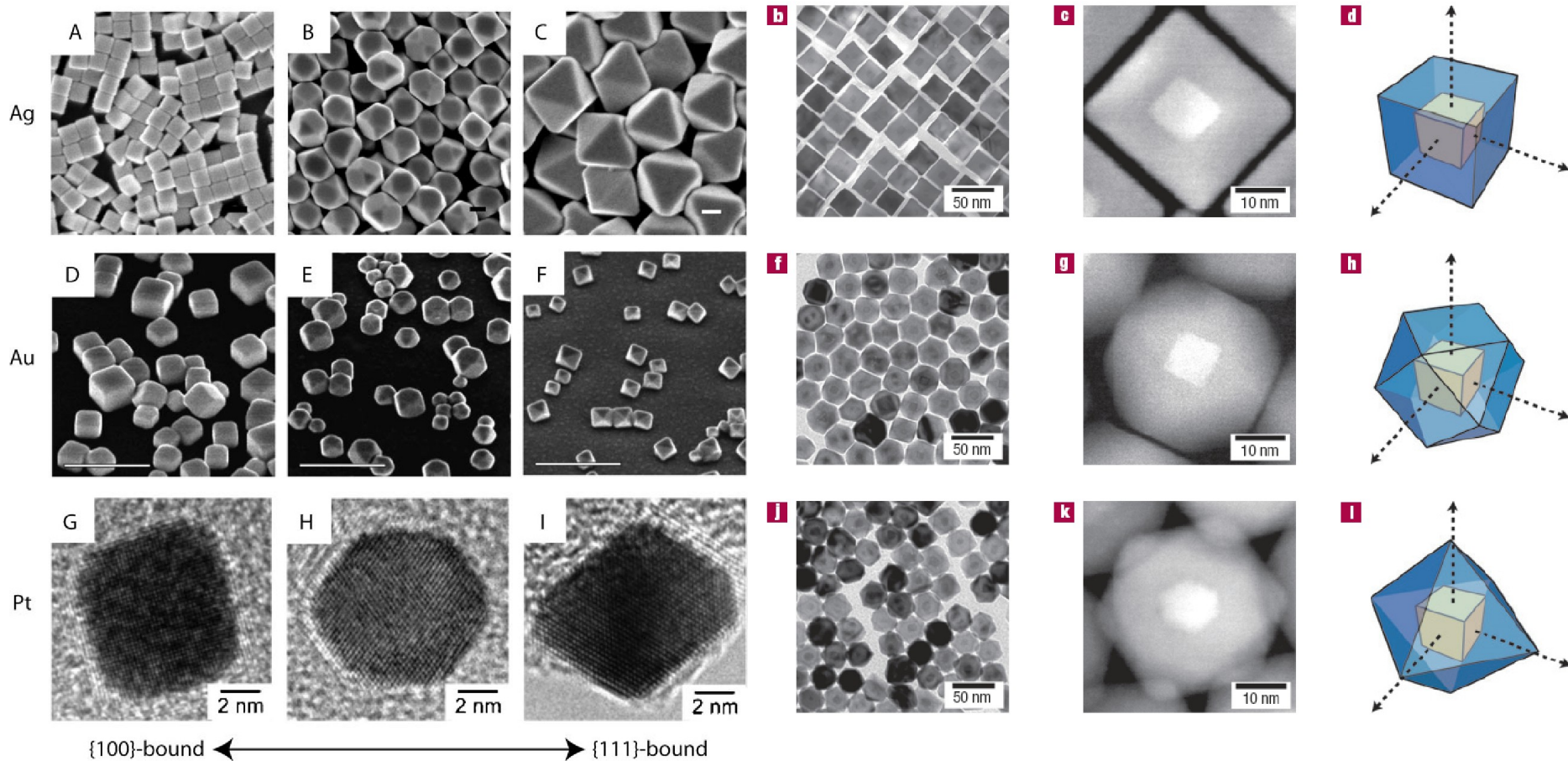
J. F. Lutsko, Science Advances, 5, eaav7399 (2019)



# Nanocristaux artificiels

Nanocristaux en  
Ag (barre 100 nm),  
Au (barre 1  $\mu\text{m}$ ),  
Pt (barre 2 nm).

Nanocristaux bimétalliques:  
germes cubiques Pt  
croissance de l'extérieur en Pd  
avec ajout de  $\text{NO}_2$



# Nanostructures d'ingénierie : circuits électroniques semiconducteurs

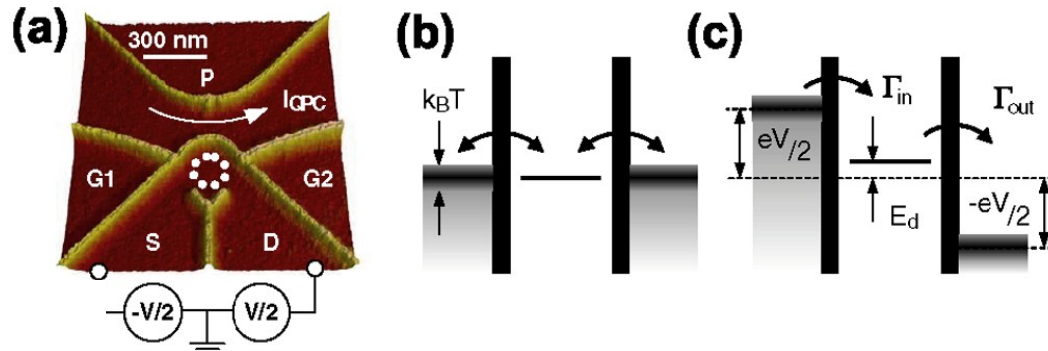
Longueur d'onde quantique de Broglie:  $\lambda = h/(mv)$

Les électrons sont plus légers que les noyaux ->

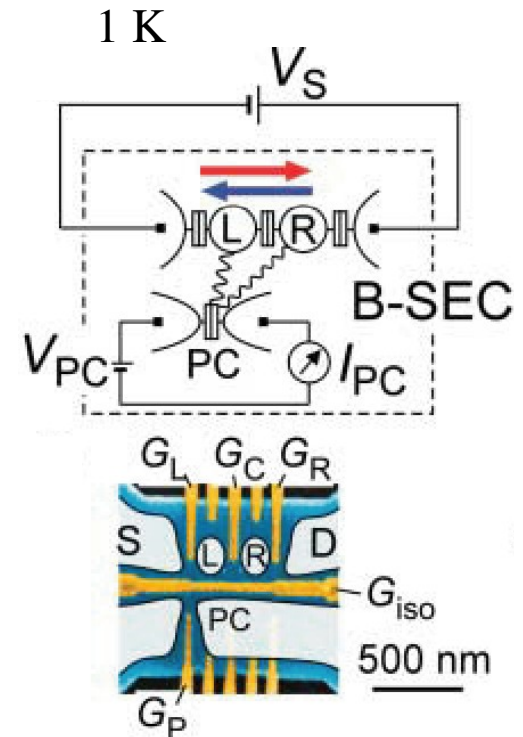
Les effets quantiques sont importants en électronique

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
- Exemples 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 Nanométrique

- **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  $< 0.1$ nm.
  - Pas de vide, pas de projection, pas de conductivité de l'échantillon

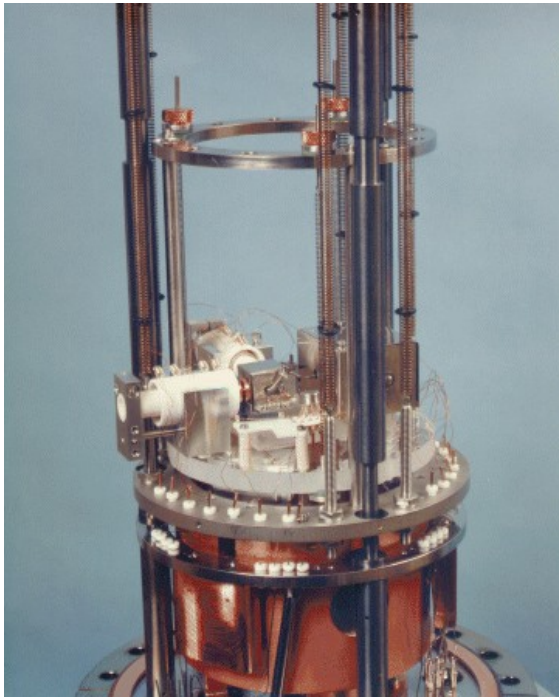


# Microscope à effet tunnel électronique

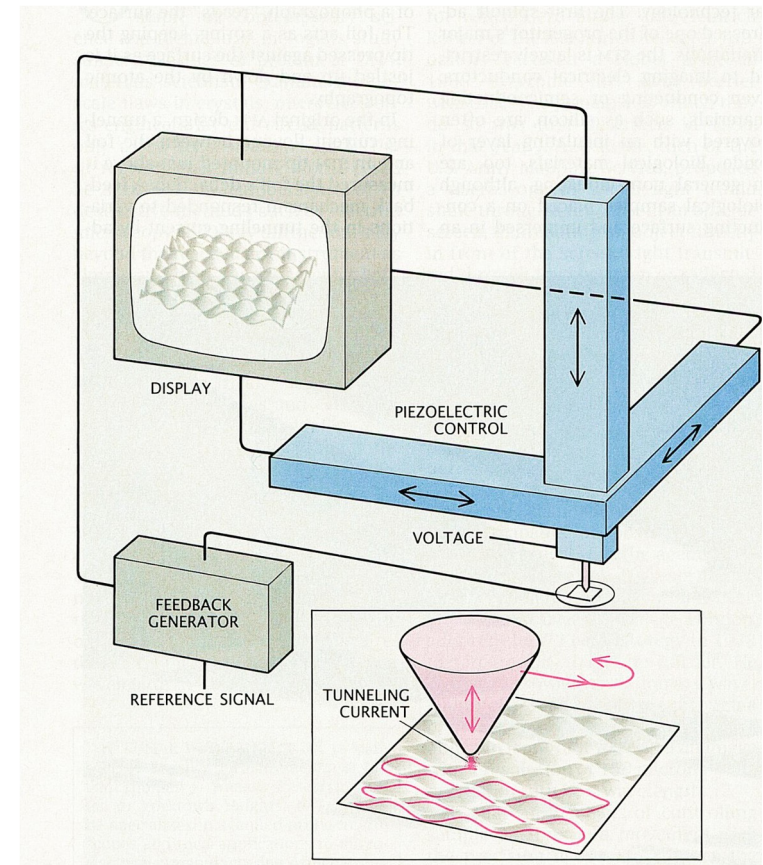
H. Rohrer & G. Binnig, laboratoire IBM, Zurich (1981)

Contrôle de la pointe  
avec des piézoélectriques:

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



NIST, USA



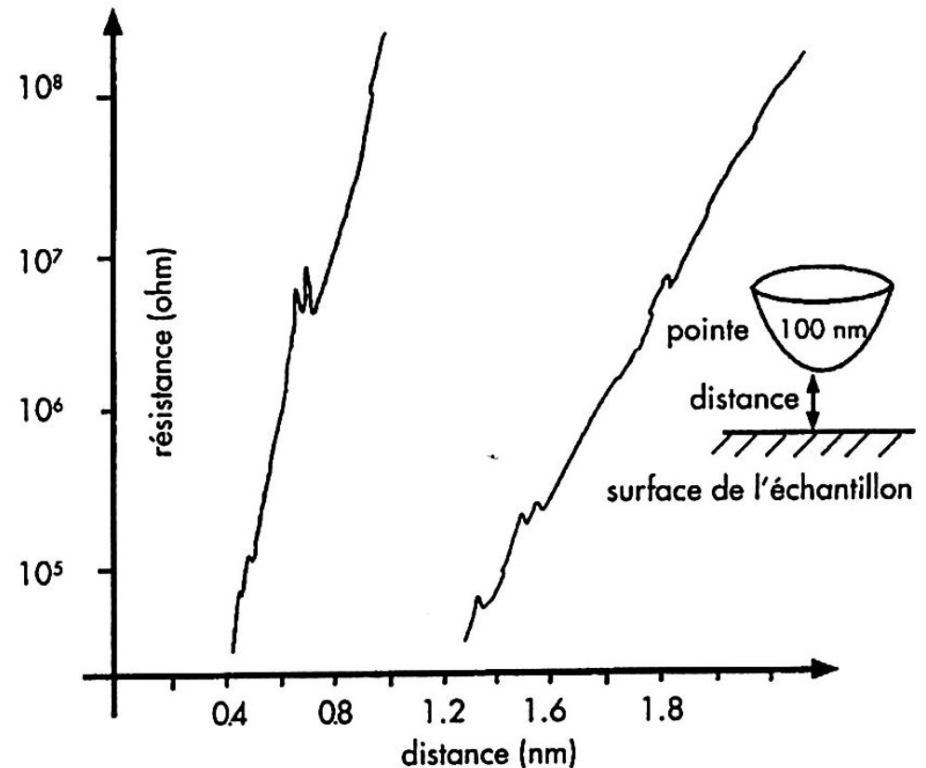
H. K. Wickramasinghe, Sci. Amer. (octobre 1989) p. 98.

# Microscope à effet tunnel électronique

Effet tunnel: effet quantique

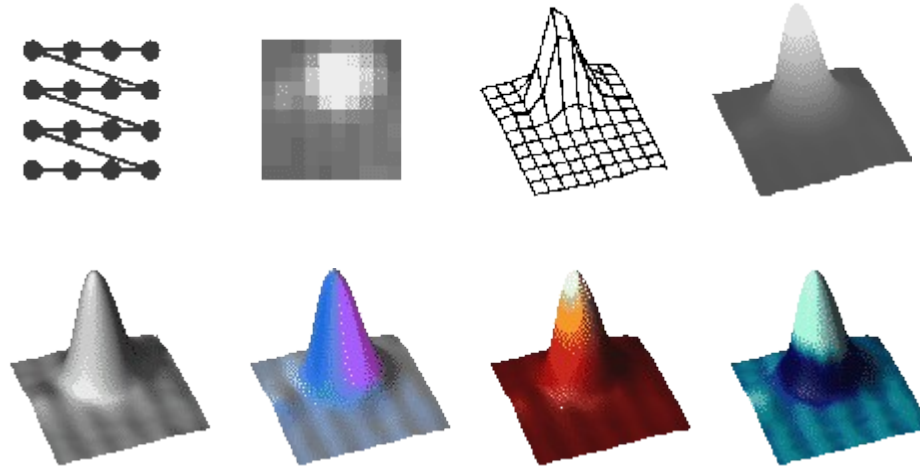
courant électrique dans le vide  
entre la pointe et la surface

augmentation exponentielle  
de la résistance électrique avec  
la distance



# Microscope à effet tunnel électronique

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

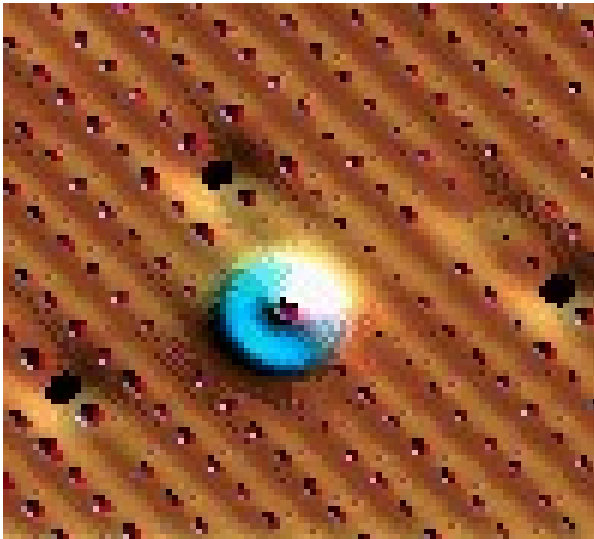


IBM Almaden, USA

# Microscope à effet tunnel électronique

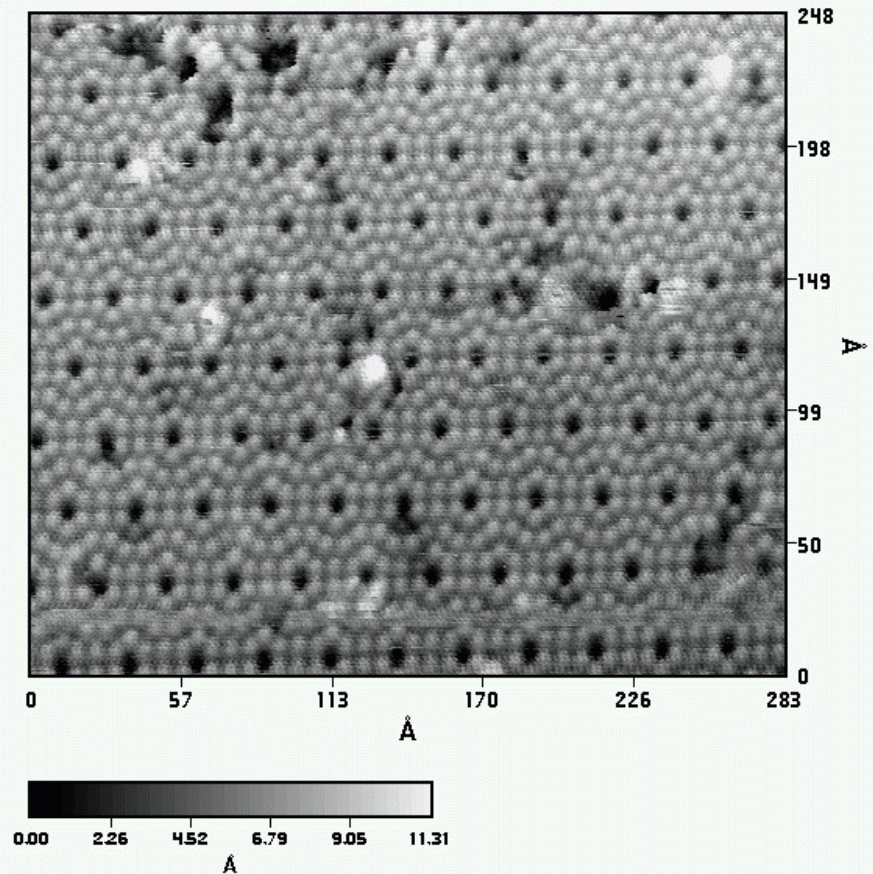
Surface de silicium

Adatomes de xénon sur  
une surface de Ni



IBM Almaden, USA

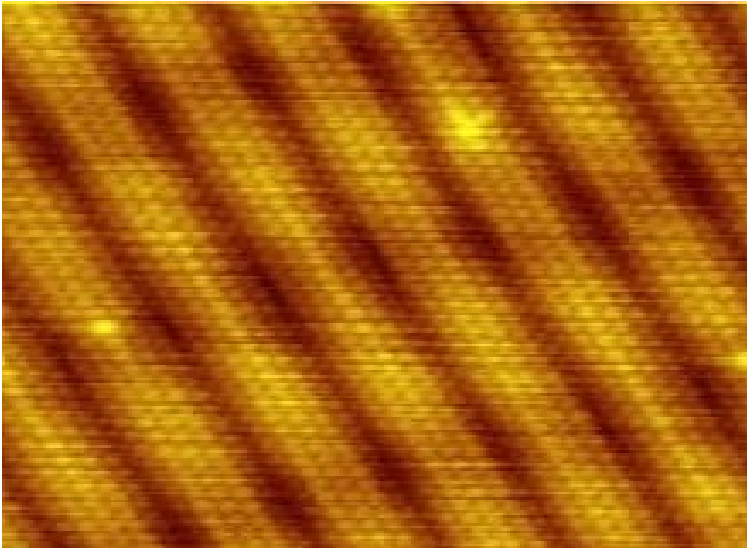
STM: Si/Si(111)



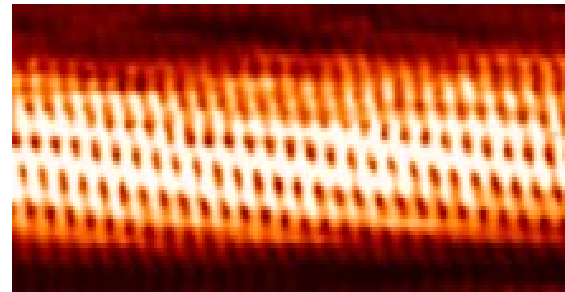
URL

# Microscope à effet tunnel électronique

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



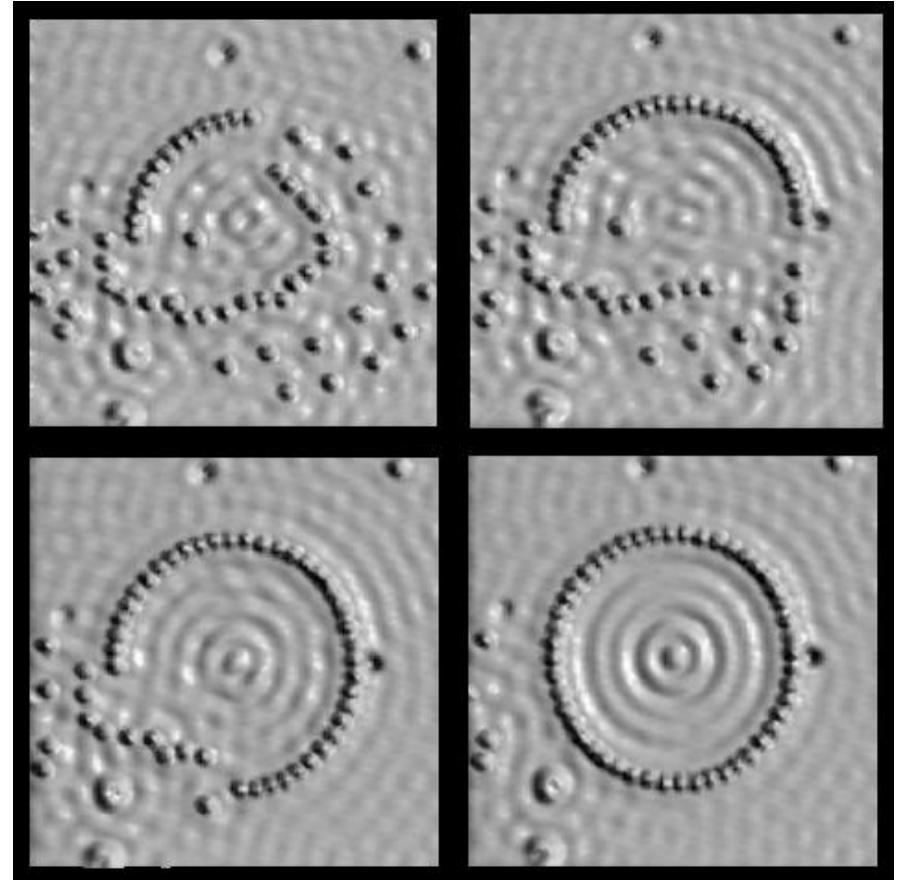
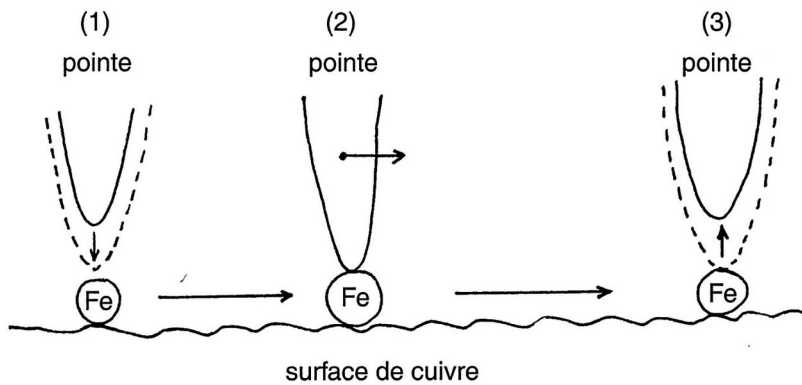
An STM image of a single-walled carbon nanotube (Taner Yildirim, The National Institute of Standards and Technology - NIST)



# Manipulation d'atomes sur une surface

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

adatoms de fer  
sur une surface de cuivre

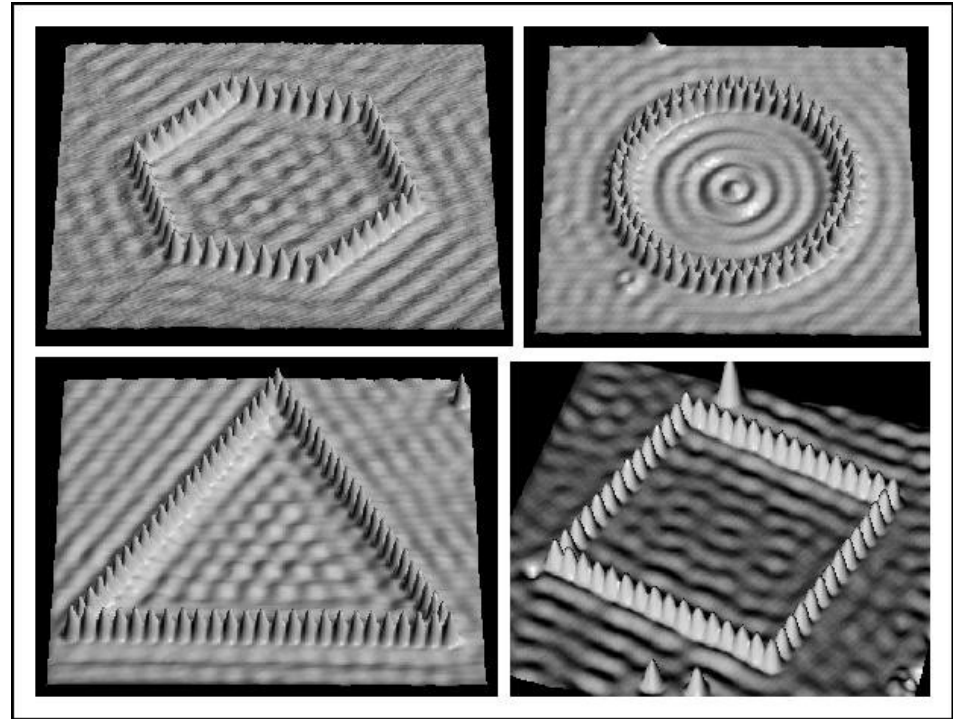
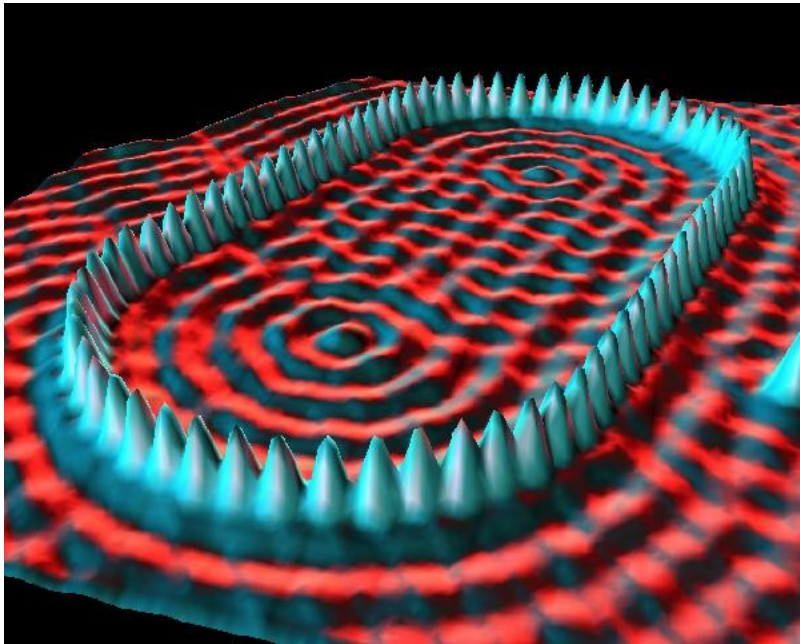


# Manipulation d'atomes sur une surface

Arènes quantiques:

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

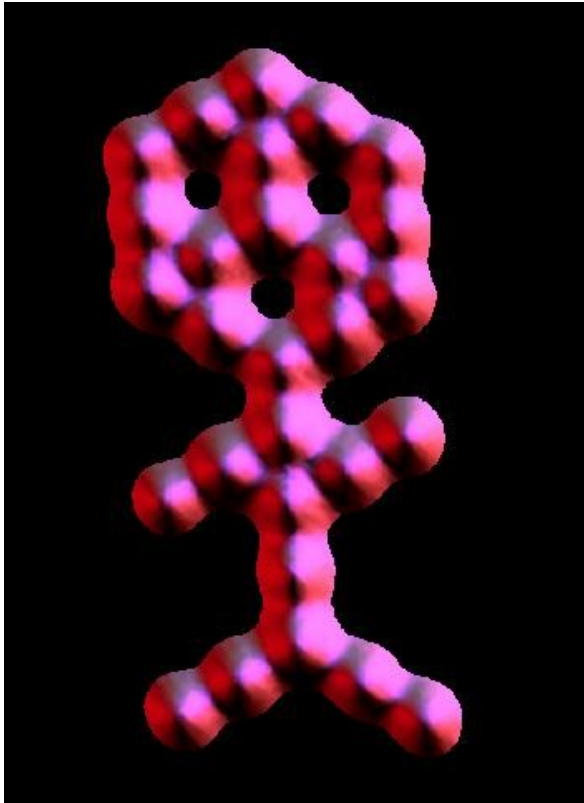
IBM Almaden, USA



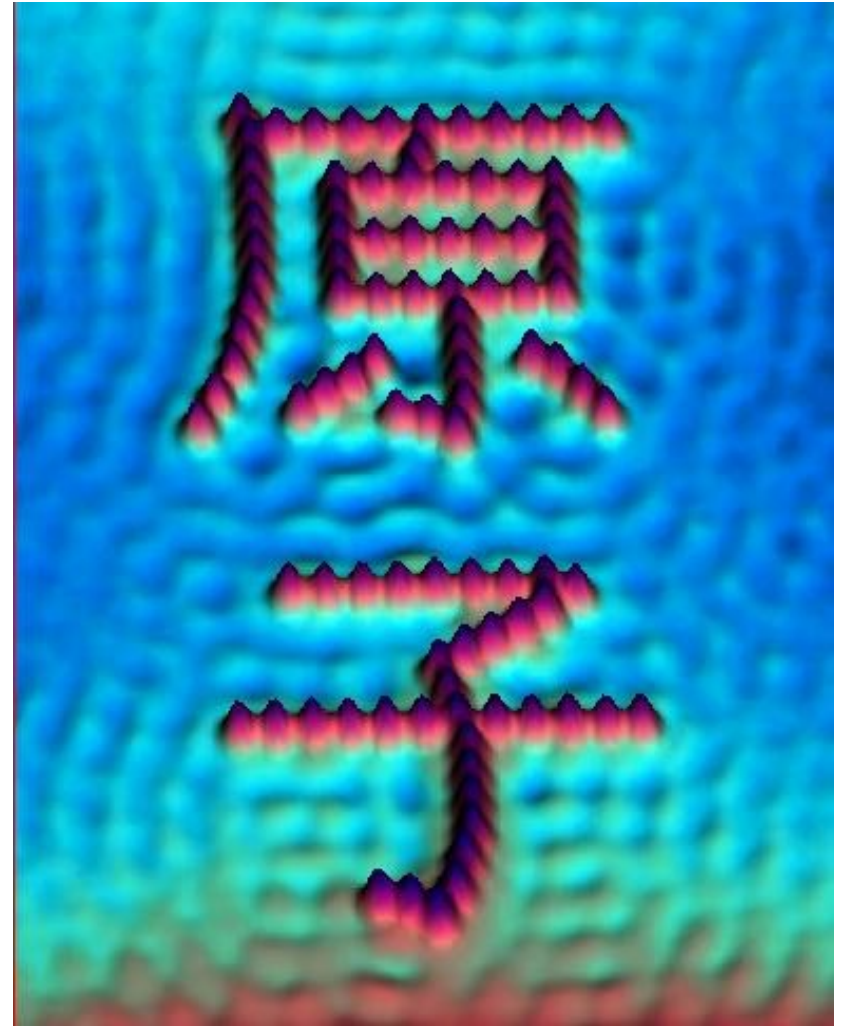
adatomes de fer  
sur une surface de cuivre

# Manipulation d'atomes sur une surface

Écriture nanométrique



IBM Almaden, USA

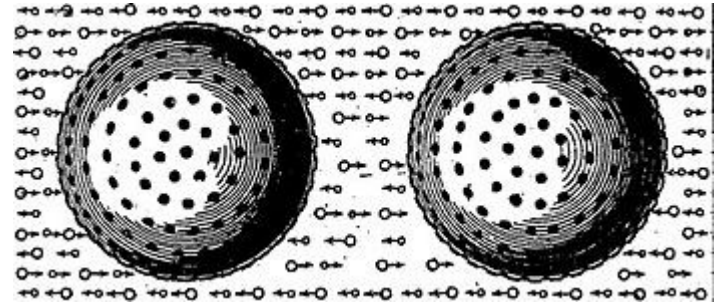




# Introduction

- L'échelle nanometre
- Exemples 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).

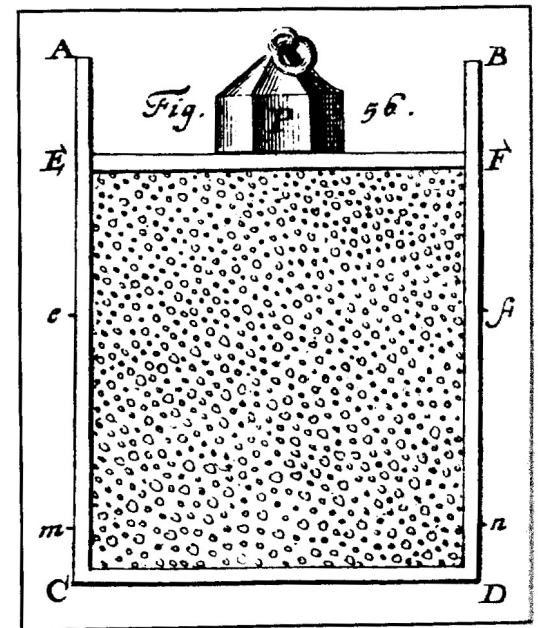
Daniel Bernoulli, *Hydrodynamica* (1738):

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 cinétique moleculaire de la chaleur

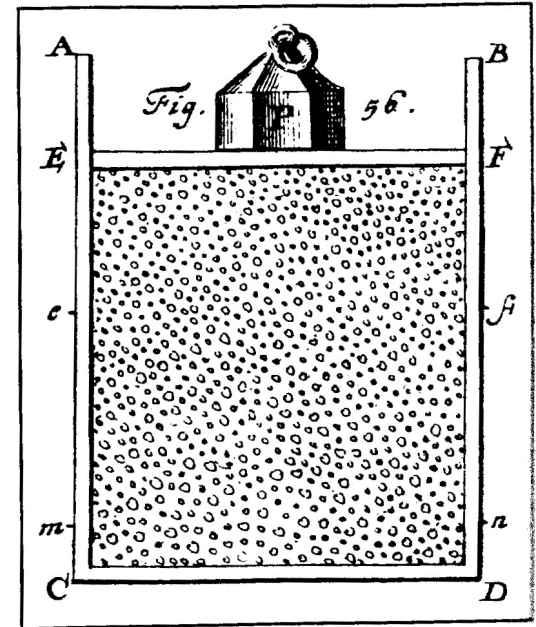
Daniel Bernoulli, *Hydrodynamica* (1738):

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

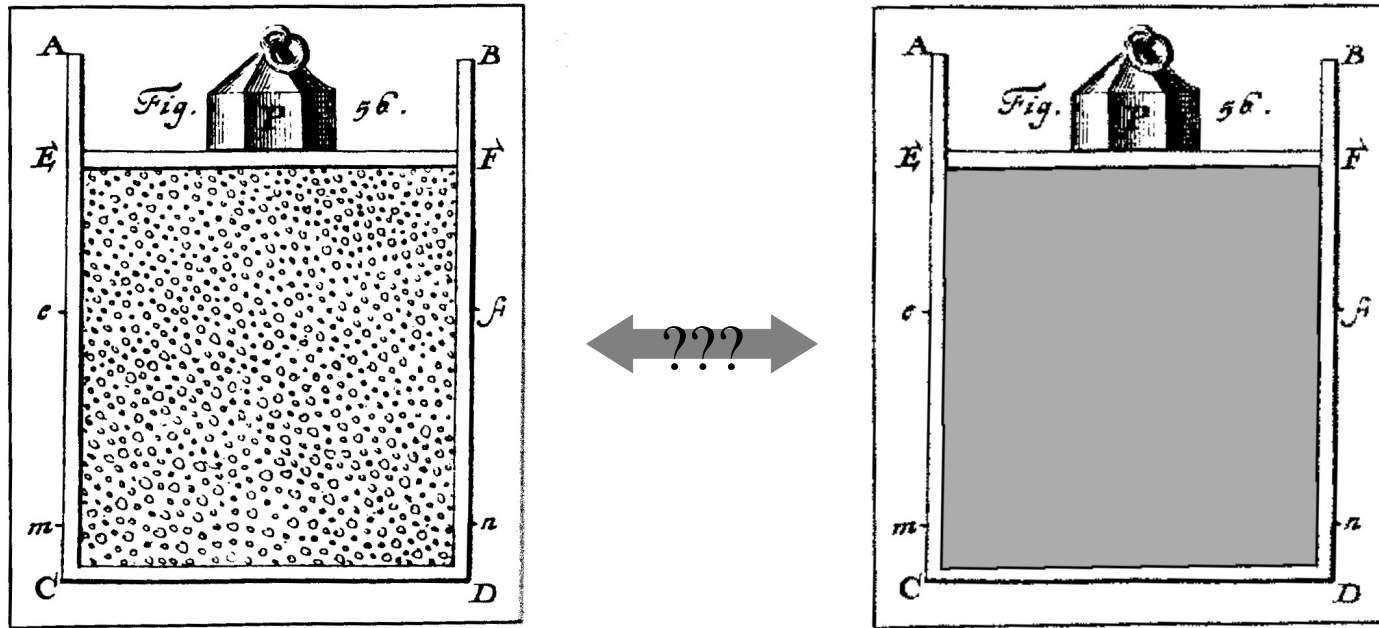
# L'hypothese atomique : Évidence de l'atome

- Dalton (1808): “law of multiple proportions” $\implies$  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**

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

# For or against the atomic hypothesis?



Fantasy or reality ?

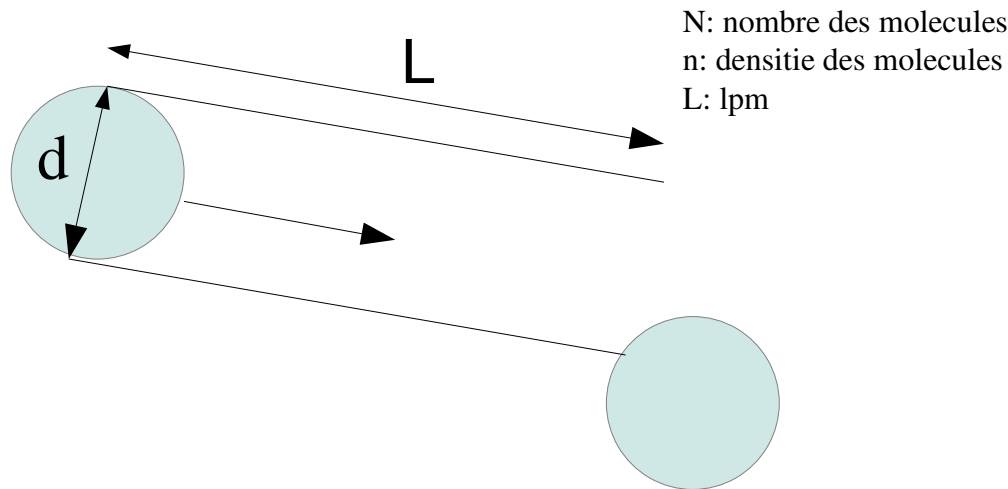
Article on Brownian motion:

*« 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



1. Dans le gaz, libre parcours moyenne est déterminé de

$$\pi (d/2)^2 L n = 1$$

ainsi, la volume total est

$$V_g = (N/n) = N \pi (d/2)^2 L$$

2. Dans la liquide, chaque molecule a une volume

$$(4 \pi/3) (d/2)^3$$

ainsi la volume total est

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

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

(L déterminé à partir de la viscosité après Maxwell:

$$v = (1/2) u_{\text{rms}} L \quad \text{and} \quad (1/2) M u_{\text{rms}}^2 = (3/2) R T \quad )$$

Loschmidt:  $d \sim 1 \text{ nm}$

# 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 vie à l'échelle nanomètre : Universalité 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

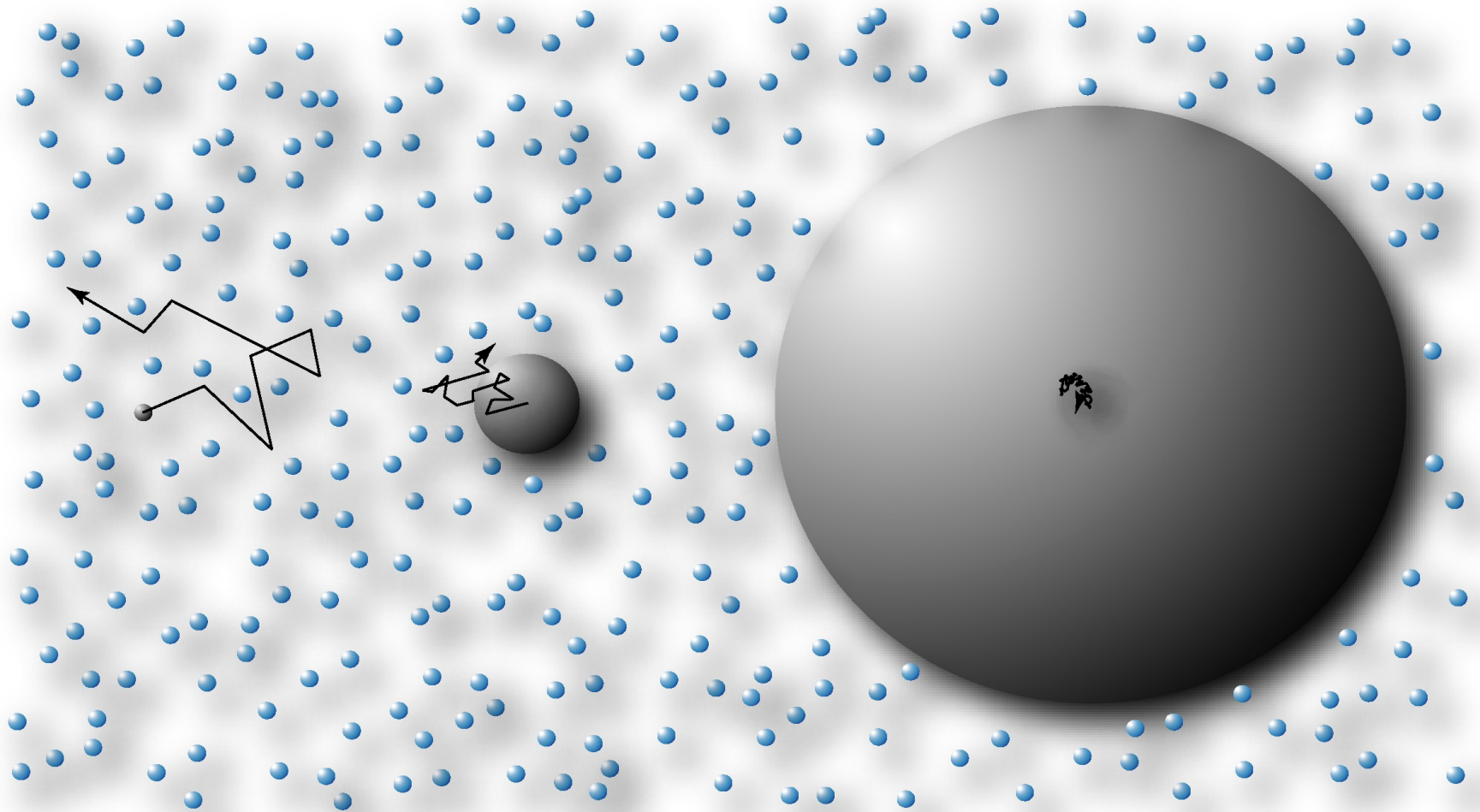
-> Johnson (1928), Nyquist (1928)

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



# Einstein (1905)

## Universalité des fluctuations thermiques



0,1-1 nm

?

1 μm

microscope optique

1 cm

œil nu

# 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

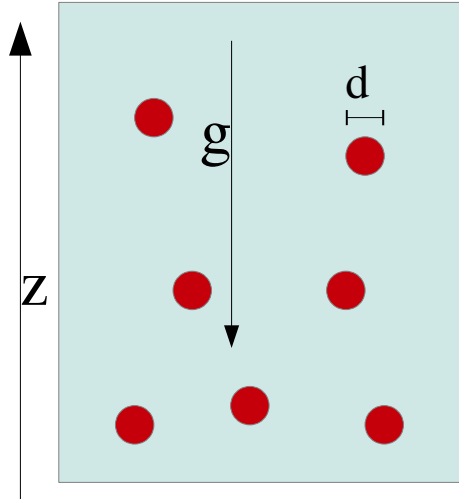
<http://www.cndp.fr/themadoc/einstein/filmsenstock.htm>

Mouvement brownien de particules de graisse de lait dans de l'eau

Tailles de 0,5 à 3  $\mu\text{m}$  (Auteur : Dave Walker)

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

# La méthode de Einstein



**L'idée : L'équilibre dynamique.**

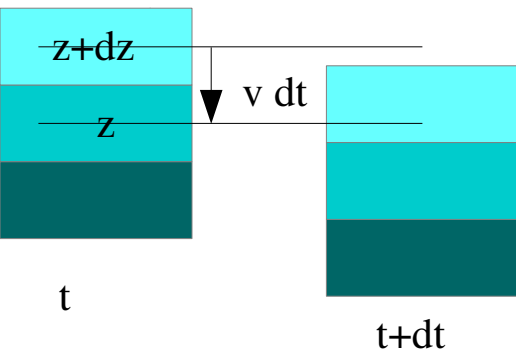
Les particules se déplacent vers le haut en raison de l'action de diffusion et vers le fond du récipient en raison de la force de gravitation.

**1. Thermodynamique (équilibre):** Density  $n(z) = n_0 e^{-\beta g z}$

**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:  $v = \mu F = \mu m g$

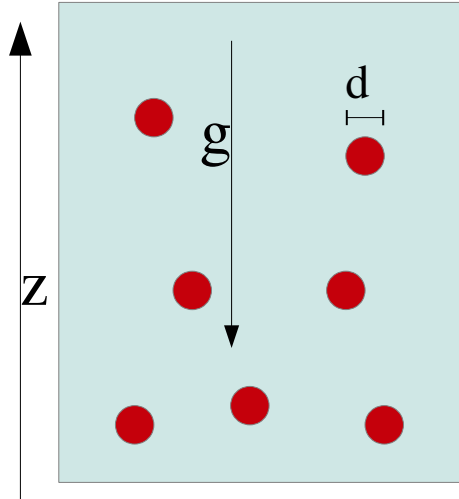


$$n(z, t+dt) = n(z + v dt, t)$$

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

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

# 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  $n(z) = n_0 e^{-\beta mgz}$

**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: 
$$v = \mu F = \mu m g \quad \frac{\partial n}{\partial t} = v \frac{\partial n}{\partial z}$$

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

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

“Stokes-Einstein relation”

# La realite des atomes (1908)

Valeurs du nombre d'Avogadro observées dans différents phénomènes:

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| viscosité des gaz (van der Waals 1873)          | $6,2 \cdot 10^{23}$           |
| spectre du corps noir (Planck 1901)             | $6,4 \cdot 10^{23}$           |
| <b>mouvement brownien (Perrin 1908):</b>        |                               |
| répartition de grains                           | $6,83 \cdot 10^{23}$          |
| déplacements                                    | $6,88 \cdot 10^{23}$          |
| diffusion                                       | $6,9 \cdot 10^{23}$           |
| rotations                                       | $6,5 \cdot 10^{23}$           |
| opalescence critique (1910)                     | $7,5 \cdot 10^{23}$           |
| bleu du ciel (1910)                             | $6,0 \cdot 10^{23}$           |
| charge de sphérules dans un gaz (Millikan 1911) | $5,9 \cdot 10^{23}$           |
| radioactivité (Dewar, Boltwood, Rutherford):    |                               |
| charges projetées                               | $6,25 \cdot 10^{23}$          |
| hélium engendré                                 | $6,4 \cdot 10^{23}$           |
| radium disparu                                  | $7,1 \cdot 10^{23}$           |
| énergie rayonnée                                | $6,0 \cdot 10^{23}$           |
| valeur actuelle (diffraction de rayons X)       | $6,0221367(36) \cdot 10^{23}$ |

(depuis 1961: *nombre d'atomes de carbone dans 12 g de carbone 12*)

# Introduction

- L'échelle nanometre
- Exemples 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'équilibre ou hors d'équilibre : quelle sont les differences ?

## A L'EQUILIBRE:

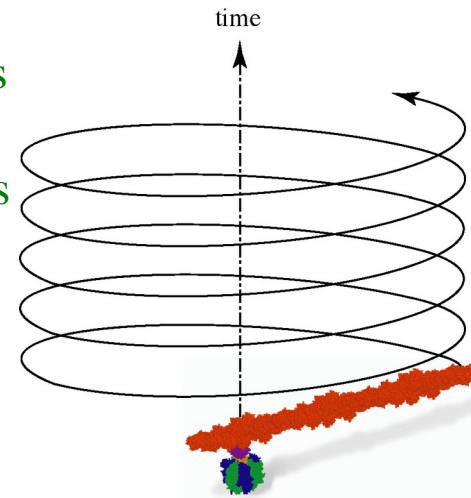
*structure dans l'espace 3D*

- 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'Théorèmes de fluctuations

Pour le changement de l'état, A, avec l'énergie libre  $F_A$  à l'état B avec l'énergie libre  $F_B$ , effectuée par le changement de l'hamiltonien  $H_A \rightarrow H_B$ :

Jarzynski equality (1997):

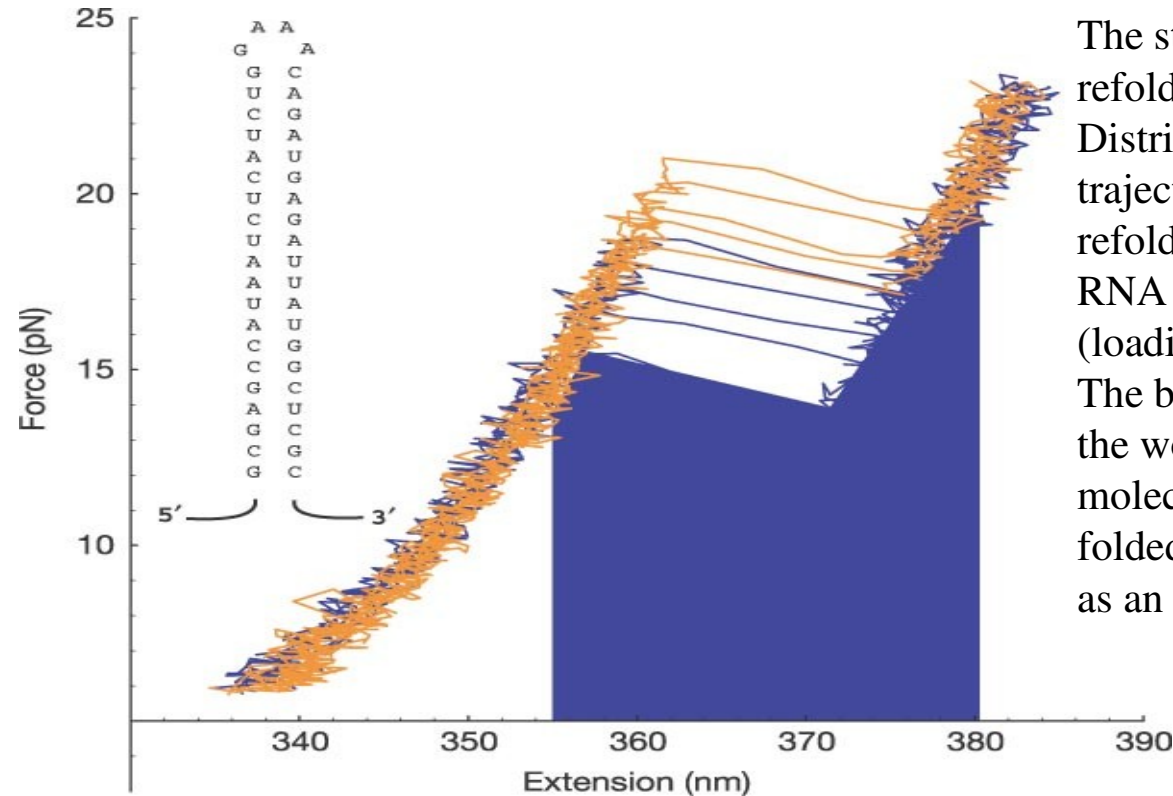
$$e^{-\Delta F/k_B T} = \langle e^{-W/k_B T} \rangle, \quad W = H_B - H_A$$

Crook's fluctuation theorem (1999):

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



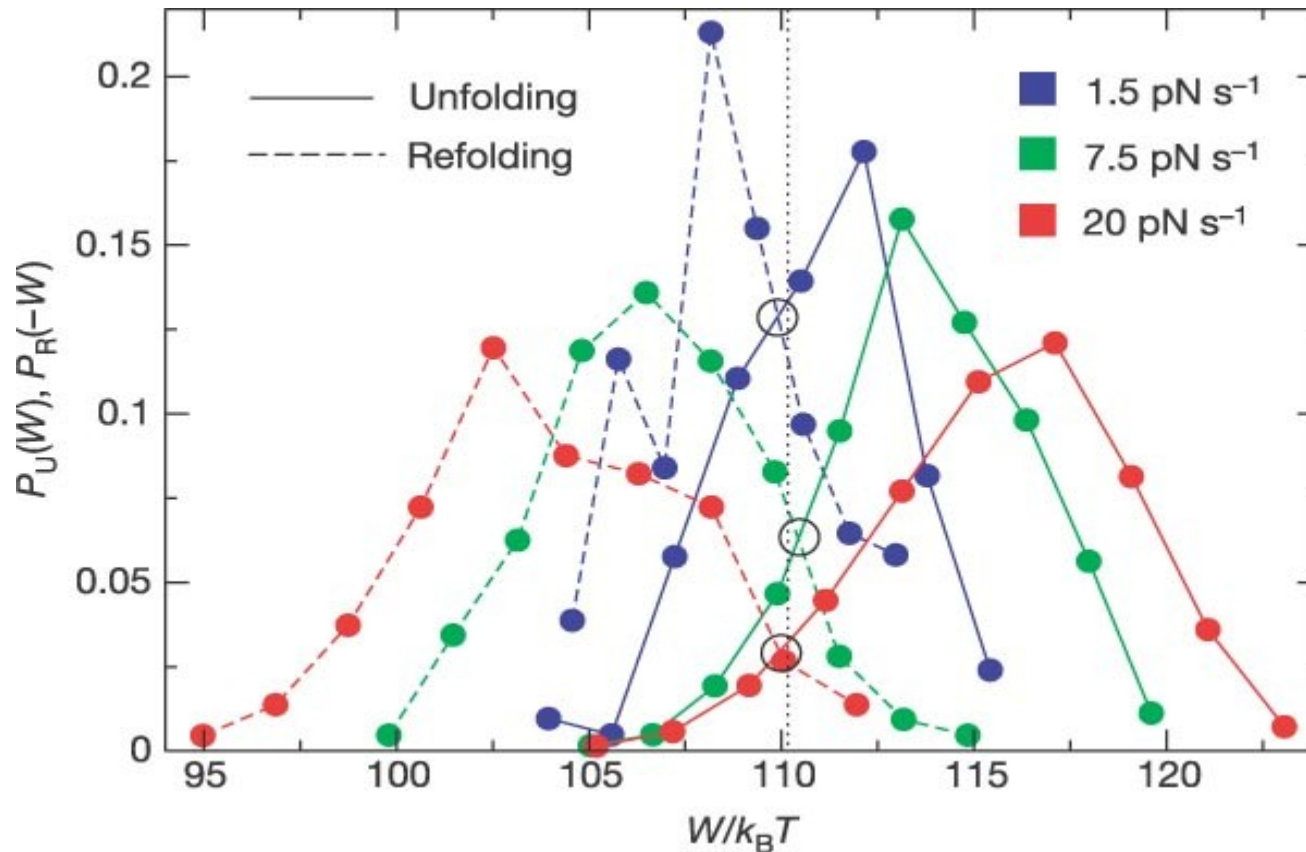
# Théorèmes de fluctuations



The stochasticity of the unfolding and refolding process is characterized by a Distribution of unfolding or refolding work trajectories. Five unfolding (orange) and refolding (blue) force–extension curves for the RNA hairpin are shown (loading rate of  $7.5 \text{ pN s}^{-1}$ ). The blue area under the curve represents the work returned to the machine as the molecule switches from the unfolded to the folded state. The RNA sequence is shown as an inset.

“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)

# Théorèmes 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
- Exemples 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 Ernzerhof (1996): > 46,000 citations

# Density Functional Theory

## Theorem de Hohenberg–Kohn (1964)

1) L'énergie quantique à 0K est un fonctionnelle unique de la densité locale des électrons,

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

2) La densité de l'état fondamental est déterminée par minimisation fonctionnelle de l'énergie:

$$\delta E[n] / \delta n(\mathbf{r}) \big|_{n_{(g)}(\mathbf{r})} = 0$$

3) L'énergie fondamentale est  $E_g = E[n_{(g)}]$

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

1) L'énergie libre (quantique ou classique) à toute température est un fonctionnelle unique de la densité locale des électrons, (cas quantique) ou du nombre (cas classique).

2) La densité d'équilibre est déterminée par minimisation fonctionnelle de l'énergie:

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

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

# Fonctionnelle du densité quantique (0K)

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

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

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

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

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

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

# Fonctionnelle 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  $d$ ):

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

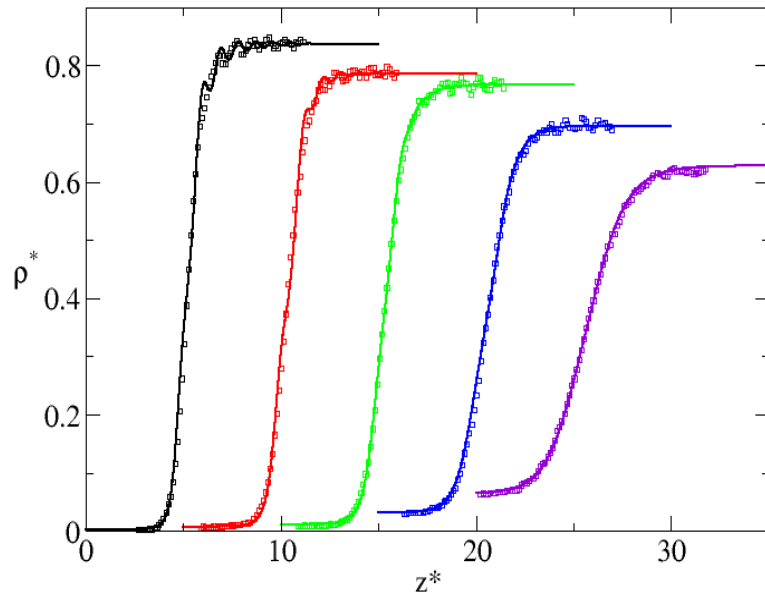
van der Waals model:

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

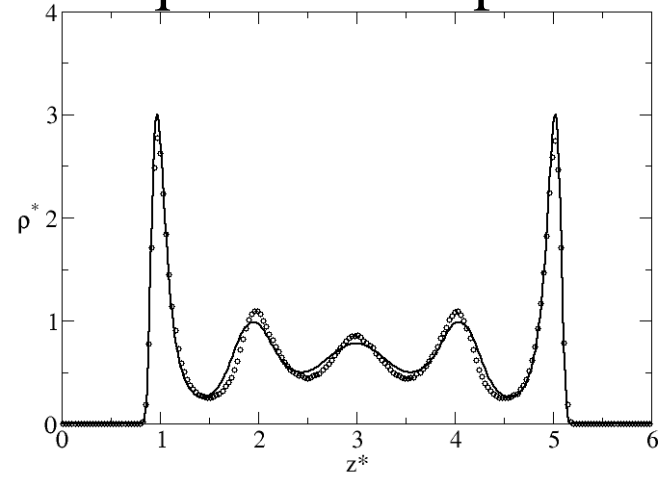
where  $f(n)$  is the free energy per unit volume of a uniform system.

# DFT : Fluid interfaces

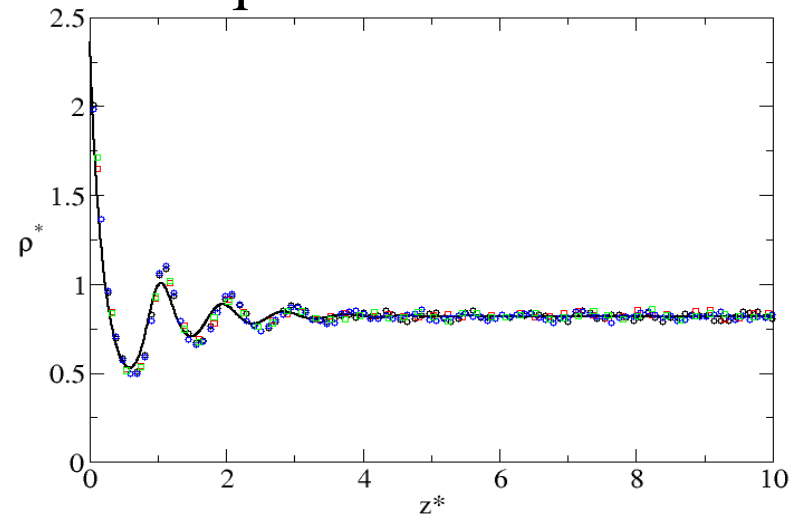
## Liquid-vapor interface



## Liquid in a slit pore

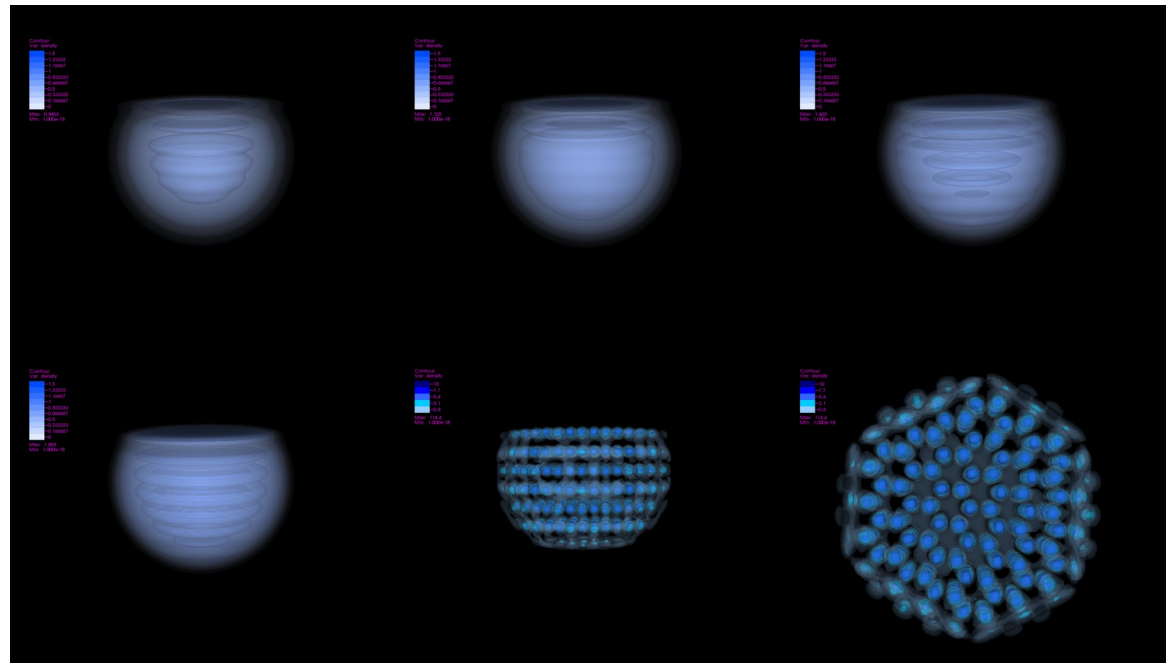
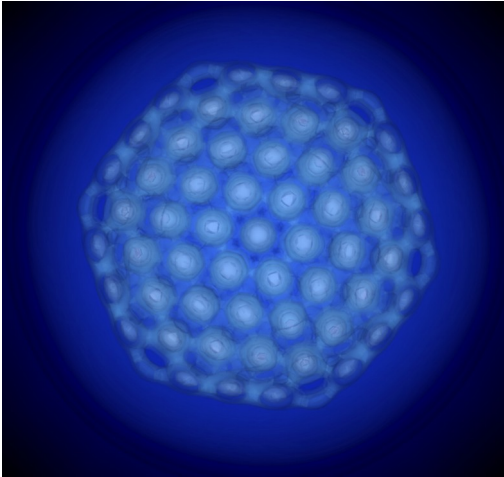


## Liquid at a wall





# 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:** théorèmes de fluctuations, stochastic models, transition pathways, rates, numerical methods.
- **calcul des propriétés des nanosystèmes:** Density Functional Theory (OK quantique;  $T > 0$  classique; dynamique).
- **Protéines:** modèles, thermodynamique, cristallisation, pliage.
- **Cold atoms**