

Caractérisation des effets de taille finie dans les nano-objets

Apport de la modélisation

Florent Calvo

Résumé Les systèmes moléculaires finis présentent des propriétés physico-chimiques variant de façon non triviale avec leur taille. Au-delà des régimes mésoscopiques où peuvent s'appliquer des lois d'échelle, l'étude théorique de chaque nouvel objet requiert souvent un effort de modélisation à différents degrés selon que l'on s'intéresse à la morphologie, la thermodynamique ou encore la cinétique. Cette démarche est ici illustrée sur plusieurs exemples impliquant la structure d'agrégats métalliques libres, en interaction avec un fullerène, ou en alliages hétérogènes, en prenant éventuellement en compte la température finie. La relaxation sur de longues durées, dont l'étude est permise grâce à des méthodes statistiques, peut aussi révéler certains phénomènes atypiques tels que des chaleurs spécifiques négatives.

Mots-clés Agrégats, effets de taille finie, nano-objets, modélisation, simulation numérique, structure, thermodynamique, cinétique.

Abstract **Characterization of finite size effects in nano-objects: the contribution of modelling**
Finite molecular systems exhibit physical and chemical properties that vary with their size in a non trivial way. Beyond the mesoscopic regimes where scaling laws apply, the theoretical study of each new object often demands a significant effort in modelling. The modelling task itself varies depending on the goal, be it the morphology, thermodynamics or kinetics. Such an approach is illustrated here on several examples involving the structure of metallic clusters, either in free form, interacting with a fullerene, or in heterogeneous alloyed form, the finite temperature being possibly taken into account. The long-time relaxation, studied by means of statistical methods, may also reveal unconventional phenomena such as negative specific heats.

Keywords Clusters, finite size effects, nano-objects, modelling, numerical simulation, structure, thermodynamics, kinetics.

Les nanosciences ont aujourd'hui largement envahi le paysage scientifique, pour leurs promesses d'une manipulation et d'une fabrication accrues de molécules et matériaux aux propriétés sur mesure. Les bénéfices d'une telle miniaturisation sont souvent issus du fort rapport surface/volume présenté par les nanosystèmes, dont les applications les plus ambitieuses sont principalement attendues dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, de l'optique et de la catalyse. Nous n'entrerons pas ici dans la description des procédés de synthèse des nanoparticules ni dans la revue de détail de leurs usages, tous deux très nombreux et objets d'ouvrages récents très complets [1]. Nous nous attarderons plutôt sur certaines difficultés d'aborder ces systèmes par la théorie et la justification d'une modélisation afin d'en déterminer les propriétés physico-chimiques.

D'un point de vue général, la diminution de la taille d'un matériau entraîne une variation de ses propriétés caractéristiques. L'énergie de liaison E par exemple subit une diminution pouvant être décrite en première approximation par des lois d'échelle similaires au modèle de la goutte liquide de la physique nucléaire selon :

$$\frac{E(N)}{N} \approx E_{\infty} + \frac{A}{N^{1/3}} + \frac{B}{N^{2/3}} + \dots$$

où N désigne le nombre d'atomes ou de molécules dans la nanoparticule, E_{∞} l'énergie de liaison du système

macroscopique, A et B des coefficients représentant respectivement des énergies de surface et de courbure. De telles lois décrivent assez bien le régime mésoscopique où la taille des objets est supérieure à plusieurs dizaines de nanomètres et sont vérifiées pour des propriétés aussi diverses que l'affinité électronique, la température de fusion ou l'activité catalytique (voir figure 1). Dans certains cas,

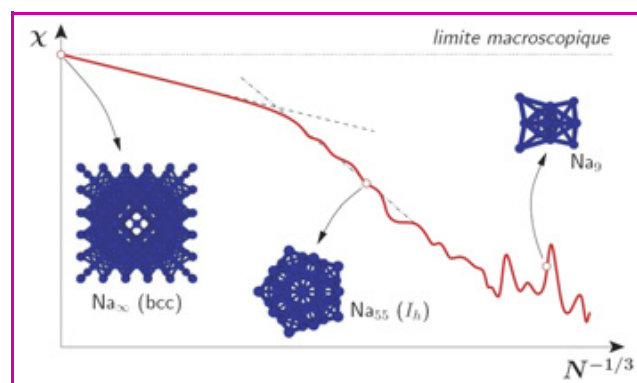


Figure 1 - Variations typiques d'une propriété physico-chimique χ avec l'inverse du rayon moyen $R = N^{-1/3}$ d'une nanoparticule.

Le présent cas illustre l'énergie de liaison du sodium. Deux régimes d'échelle sont indiqués par des lignes en tirets. Les plus grandes tailles sont cristallines (bcc), les tailles intermédiaires icosaoédriques en couches. Les plus petits agrégats présentent de forts effets non monotones et une grande dépendance de la structure vis-à-vis de la taille, à l'atome près.

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Agrégats de van der Waals, ioniques : amas d'atomes ou de molécules liés par des interactions de dispersion (en $-1/r^6$) ou coulombiennes.

Effets non monotones : dont la variation avec un paramètre de contrôle n'est pas simplement croissante ou décroissante.

Ensembles canonique et microcanonique : ensembles de la mécanique statistique où la température et l'énergie totale sont respectivement les quantités conservées.

Ergodicité : un système est dit ergodique si chaque point de l'espace des phases est visité proportionnellement à sa densité d'états. Pratiquement, un système sera considéré comme non ergodique si certaines parties des espaces des phases ou des configurations, pourtant physiquement pertinentes, ne sont jamais visitées.

Interactions ionocovalentes : partiellement covalentes, ces liaisons possèdent un caractère également ionique dû à un transfert de charge (exemple : la liaison dans la molécule MgO).

Systèmes moléculaires finis : molécules, agrégats ou nanoparticules ; s'opposent aux phases condensées.

comme pour les moments magnétiques du fer nanométrique [2], on assiste à une *augmentation* de la propriété lorsque la taille diminue, ce qui rend d'autant plus attractives les nanoparticules magnétiques dans le contexte du stockage numérique.

Lorsque le nombre d'éléments diminue suffisamment, l'importance croissante de la surface peut conduire à des changements qualitatifs qui se manifestent de façon spectaculaire par l'apparition de structures en couches symétriques. Les icosaèdres sont un motif très répandu, notamment au sein des systèmes faiblement liés (gaz rares) ou des métaux simples et de transition, mais des motifs de moindre symétrie tels que les décaèdres de Mark ou les octaèdres tronqués peuvent également survenir [3]. Suivant la nature de la liaison chimique, des effets de couches électroniques sont également susceptibles de se produire, parfois en compétition avec des couches géométriques. Les structures en couche sont souvent associées à une plus grande stabilité et sont connues en spectrométrie de masse sous le nom de « nombres magiques » [4].

Alors que les propriétés fluctuent entre deux remplissages de couches successives, l'amplitude relative des fluctuations augmente progressivement lorsque la taille diminue encore, au point d'être comparable à la propriété elle-même [5]. Parfois, ces variations brutales sont amplifiées, voire issues de changements qualitatifs dans la liaison chimique : l'oxyde de magnésium par exemple évolue graduellement d'une liaison ionocovalente* dans la diatomique vers une liaison ionique pure dans le cristal, alors que le mercure n'acquiert son caractère métallique qu'au-dessus de plusieurs centaines d'atomes.

Dans ce régime des petites tailles, dont le seuil dépend du matériau et de la propriété considérés, les variations non monotones* deviennent particulièrement délicates à prédire et interpréter, rendant les approches théoriques exactes peu envisageables. Les surfaces de potentiel, reliant configuration atomique ou moléculaire et énergie de l'état électronique fondamental, doivent être explorées au cas par cas, notamment par la voie numérique. Les méthodes de chimie quantique, en particulier dans le domaine de la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT en initiales anglaises), ont récemment progressé au point de pouvoir traiter des dizaines de milliers d'atomes de façon statique lorsque les interactions sont à portée suffisamment courte (méthodes dites d'ordre N). Néanmoins, elles deviennent plus limitées dans le contexte dynamique et il est nécessaire de procéder à des approximations à mesure que la taille du système étudié ou que l'échelle de temps augmentent. Du point de vue des ordres de grandeur, indiquons que la DFT est couramment associée à une centaine d'atomes sur quelques dizaines de picosecondes, que des méthodes quantiques simples telles que les liaisons fortes permettent de traiter dix à cent fois plus d'atomes sur des durées dépassant la nanoseconde, et enfin que des modèles semi-empiriques et champs de forces explicites étendent ces nombres de nouveaux facteurs 100 à 1 000. Au-delà de ces échelles, des modèles mésoscopiques (gros grains) ou continus (méthodes d'éléments finis) permettent d'atteindre les tailles macroscopiques. Par ailleurs, l'exploration conformationnelle ne se mesure pas nécessairement par une durée physique mais plutôt par un nombre d'évaluations de l'énergie. Elle implique de ce fait un coût statistique élevé, même lorsqu'un biais fourni par l'intuition guide cette recherche. Une exploration intensive (ergodique*) des surfaces de potentiel est indispensable pour déterminer les structures stables rencontrées à basse température, mais aussi les possibles transitions entre ces structures pouvant se produire à température finie. Les nanosystèmes auxquels nous nous sommes intéressés, bien que dotés seulement de dizaines à centaines d'atomes, n'ont pu être abordés du point de vue statistique que grâce à un tel effort conséquent de modélisation, couplé à des stratégies de simulation puissantes basées sur les méthodes Monte Carlo et de dynamique moléculaire (voir encadré p. 34).

Quelques exemples d'applications de ces méthodes à l'étude de divers nano-objets, du point de vue de leurs propriétés statiques, mais aussi en prenant en compte les effets d'entropie et de température ainsi qu'éventuellement de dynamique, sont illustrés ci-après.

Transitions structurales

La morphologie de nanosystèmes est influencée par de multiples facteurs, aussi bien internes (taille, composition, éventuellement voie de préparation) qu'externes (température, pression, interaction avec un environnement solide ou liquide). Les transitions structurales dans les systèmes homogènes sont principalement dues à la compétition entre énergie de surface et contraintes internes. Par exemple, le motif icosaédrique est favorisé aux petites tailles dans les matériaux cristallisant en réseau cubique faces centrées, parce que les faces exposées présentent un caractère (111) dense. Aux grandes tailles, la pression exercée au cœur de l'icosaèdre augmente, pénalisant ce dernier aux dépens de motifs cubiques dont l'énergie de surface est moindre, mais pour lesquels la tension au cœur reste négligeable [6].

Dans les systèmes hétérogènes, la compétition entre différentes interactions est une cause fréquente de transition structurale. Le contact entre un agrégat de sodium et une molécule de fullerène, C_{60} , ainsi que la nature de l'objet formé par cette association, ont été un sujet controversé débattu entre groupes expérimentaux voici quelques années. Des mesures par spectrométrie de masse [7], notamment l'analyse de nombres magiques, ont été interprétées comme traduisant une couverture homogène et

Simulation moléculaire : optimisation globale et échantillonnage

Étant donnée une surface de potentiel $E(\mathbf{R})$, où \mathbf{R} désigne la conformation atomique ou moléculaire du système étudié, l'optimisation globale consiste à déterminer la conformation d'énergie minimale, en principe occupée par le système à température nulle. L'échantillonnage de la surface de potentiel en fournit une représentation statistique, espérée représentative d'un ensemble caractérisé par la température (ensemble canonique), la pression (ensemble isotherme-isobare), etc. En pratique, échantillonnage et optimisation globale partagent une difficulté commune, qui réside dans le très grand nombre de minima locaux de la surface, croissant au moins exponentiellement avec le nombre d'atomes. Qu'une protéine parvienne à trouver sa structure native lui conférant sa fonction biologique a d'ailleurs été qualifié de paradoxal, compte tenu du nombre gigantesque de structures possibles. La surface $E(\mathbf{R})$ est généralement inconnue *a priori* dans sa globalité et doit être calculée en vol, ce qui rend bien plus délicates les approches basées sur les premiers principes. En dehors des cas où l'on ne s'intéresse qu'à une partie restreinte de l'espace des conformations, l'exploration ergodique de la surface passe donc plutôt par la modélisation. Dans tous les cas, elle s'effectue au moyen de simulations moléculaires, dont deux catégories principales sont à distinguer [1]. La *dynamique moléculaire* vise à résoudre les équations classiques du mouvement pour des conditions initiales imposées ; elle explore dans ses formes usuelles l'espace des phases des positions et vitesses. Les *méthodes Monte Carlo* reposent sur la construction d'une suite de conformations par perturbations aléatoires

successives (chaînes de Markov) selon des règles prédéfinies pour l'ensemble statistique voulu. Quelle que soit la méthodologie choisie, les conformations explorées appartiennent à une portion de l'espace d'autant plus vaste que l'énergie ou la température sont élevées, mais l'identification de structures stables nécessite invariablement leur refroidissement. Certaines méthodes telles que le Monte Carlo d'échange sont efficaces aussi bien pour l'échantillonnage à température finie que pour l'optimisation. Les approches Monte Carlo peuvent néanmoins être plus délicates à mettre en place pour des systèmes denses ou enchevêtrés (polymères ou biomolécules). Les méthodes de dynamique moléculaire, qui nécessitent de connaître le gradient de la surface, sont plus vulnérables aux instabilités numériques mais permettent seules la détermination de propriétés dépendant du temps telles que les constantes de diffusion. Il est parfois possible de chercher à échantillonner le long de coordonnées réactionnelles, en général pour estimer des variations d'énergies libres au lieu d'énergies internes. Des stratégies propres (méthodes de perturbation et intégration thermodynamiques, méthodes adaptatives telles que Wang-Landau ou métadynamique, etc.) sont disponibles dans ce but. Enfin, l'optimisation globale a également ses méthodes spécifiques à fort contenu stochastique : sauts de bassins et algorithmes génétiques.

[1] a) Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulations of Liquids*, Oxford, 1987 ; b) Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, 2nd ed., Academic Press, NY, 2002.

plutôt isotrope du fullerène par le métal. D'autres mesures de dipôles et polarisabilités électriques [8] suggèrent en revanche une localisation du métal en un agrégat bien défini aux côtés du C_{60} . Nous avons entrepris de décrire ces agrégats en juxtaposant des modèles déjà éprouvés pour le sodium et le fullerène et en traitant spécifiquement l'interaction métal/carbone de façon semi-empirique. La contribution ionique du transfert partiel de charge au contact, résultant de la différence d'électronégativités entre éléments carbone et sodium, est ici rendue par des charges fluctuantes [9]. Un tel modèle, soigneusement paramétré grâce à des calculs traitant explicitement la structure électronique, permet une exploration efficace des surfaces de potentiel sur une grande gamme de tailles d'agrégats. Notre étude structurale a révélé que les atomes de sodium ont effectivement tendance à se répartir de façon isotrope lorsque leur nombre ne dépasse pas 7. Au-delà, un agrégat métallique nucléé et croît, captant progressivement les atomes auparavant isolés (voir figure 2).

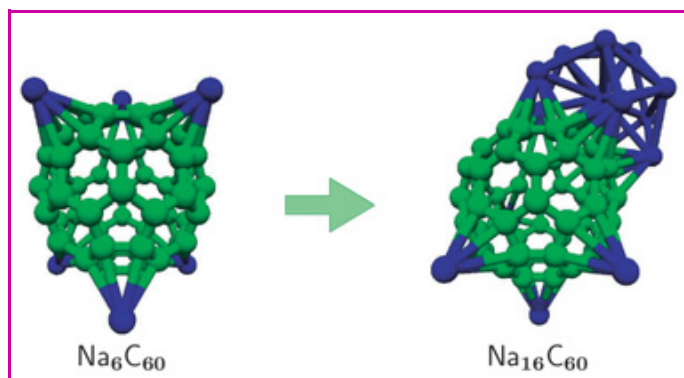


Figure 2 - Structures les plus stables identifiées pour les agrégats mixtes issus de l'interaction entre des atomes de sodium et un fullerène C_{60} . Six atomes de sodium se répartissent uniformément autour du fullerène (à gauche), mais seize d'entre eux forment une gouttelette métallique bien définie et quelques atomes éloignés (à droite).

Le transfert partiel de charge entre sodium et carbone renforce localement la liaison chimique, affaiblissant simultanément l'interaction entre atomes métalliques. Chargés, ceux-ci se repoussent mutuellement pour adopter une couverture quasi homogène en surface du fullerène. La charge transférée et le nombre d'atomes de sodium pouvant être au contact étant tous deux limités, la formation d'un trimère métallique finit par devenir préférable énergétiquement. La transition graduelle d'un régime de mouillage vers un régime ségrégué traduit donc une compétition entre liaisons métallique (intra-agrégat) et ionocovalente* (carbone/métal). Ces prédictions, qui ont permis de lever la controverse expérimentale, ont été confirmées depuis par de nouvelles mesures de photoionisation et photodissociation [10].

Rôle de l'entropie

Aux basses températures, la stabilité relative de structures moléculaires est principalement déterminée par des critères énergétiques provenant de la nature et de la force des liaisons chimiques. Des facteurs entropiques entrent en jeu lorsque la température devient significative. Plus précisément, si R_1 et R_2 désignent deux conformations d'énergies respectives E_1 et $E_2 > E_1$, la stabilité de ces conformations pourra s'inverser au-dessus d'une certaine température seuil T^* si les énergies libres satisfont à l'inégalité $E_1 - TS_1 > E_2 - TS_2$, $S_i(T)$ étant l'entropie de la conformation R_i . Un modèle simple mais réaliste consiste à ne considérer que la contribution vibrationnelle harmonique à l'entropie, soit :

$$S_i(T) = -k_B \sum_{\alpha} \ln[1 - \exp(-\hbar \omega_i^{(\alpha)} / k_B T)]$$

où $\omega_i^{(\alpha)}$ est la fréquence vibrationnelle du mode α de la conformation R_i , \hbar et k_B les constantes de Planck réduite et

de Boltzmann. L'expression ci-dessus se simplifie à la limite classique $\hbar \rightarrow 0$ en :

$$S_i(T) \approx k_B \ln \prod_{\alpha} \frac{\hbar \omega_i^{(\alpha)}}{k_B T} = \nu k_B \ln \frac{\hbar \bar{\omega}_i}{k_B T}$$

ν et $\bar{\omega}_i$ désignant respectivement le nombre de modes vibrationnels et la fréquence géométrique moyenne. Le seuil de basculement de stabilité entre conformations satisfait donc approximativement la relation suivante :

$$T^* \approx \frac{E_2 - E_1}{\nu k_B \ln(\bar{\omega}_1 / \bar{\omega}_2)}$$

Ainsi, une transition induite par l'entropie se produira uniquement si $\bar{\omega}_1 > \bar{\omega}_2$, c'est-à-dire dans une vision topographique si la conformation la plus profonde de la surface d'énergie est aussi la moins évasée. De telles transitions induites par l'entropie, parfois multiples, ont pu être identifiées dans des agrégats métalliques [11] ou ioniques [12].

L'image rudimentaire précédente demeure en général valable lorsque les autres contributions à l'entropie (électronique, rotationnelle, etc.) sont prises en compte. Elle omet néanmoins une contribution, parfois essentielle : la dégénérescence énergétique. L'importance de cette dernière sur la structure la plus stable s'illustre sur des nanoparticules bimétalliques d'éléments semblables tels que le platine et le palladium. L'efficacité catalytique de ces métaux, déjà élevée pour chaque élément pur, s'avère encore améliorée lors de leur assemblage, comme en attestent diverses applications pour l'hydrogénation des composés aromatiques [13] ou la combustion du méthane [14] pour ne citer que quelques exemples. La structure stable d'un agrégat bimétallique est affectée par les compétitions entre rayons atomiques d'une part et entre énergies de surface d'autre part. Dans le cas de nanoparticules Pd-Pt, la structure généralement adoptée repose, au moins pour les petites tailles de quelques nanomètres, sur le motif icosaédrique. Des simulations ainsi que des mesures par spectroscopie d'absorption aux rayons X et microscopie électronique par transmission [15] indiquent que la surface de ces nanoparticules est enrichie en palladium. Les structures les plus stables issues de calculs numériques révèlent pourtant un ordre chimique interne sous l'aspect d'une alternance de couches successives de platine et de palladium. Cet ordre apparent contraste avec la structure cristalline cubique faces centrées des alliages Pd-Pt, formant des solutions solides quelle que soit la composition.

L'évolution des distributions d'énergie des isomères lorsque l'agrégat croît permet de rendre compte de cette transition vers la phase condensée [16]. Ces distributions peuvent être obtenues à partir de simulations numériques Monte Carlo, les configurations échantillonnées étant périodiquement soumises à des trempes afin d'identifier les isomères représentatifs. La *figure 3* représente de telles distributions correspondant aux agrégats Pd₂₀₅Pt₁₀₄ et Pd₁₀₄Pt₄₃, choisis pour leurs remplissages idéaux de couches icosaédriques.

Pour chaque système, trois régions distinctes caractérisent les distributions. Aux basses énergies correspondent des isomères basés sur le motif icosaédrique, mais dont l'ordre chimique varie. Des défauts ponctuels viennent ensuite perturber plus ou moins fortement les isomères, toujours identifiables pourtant à des icosaèdres. Enfin, de nombreuses structures amorphes complètent le

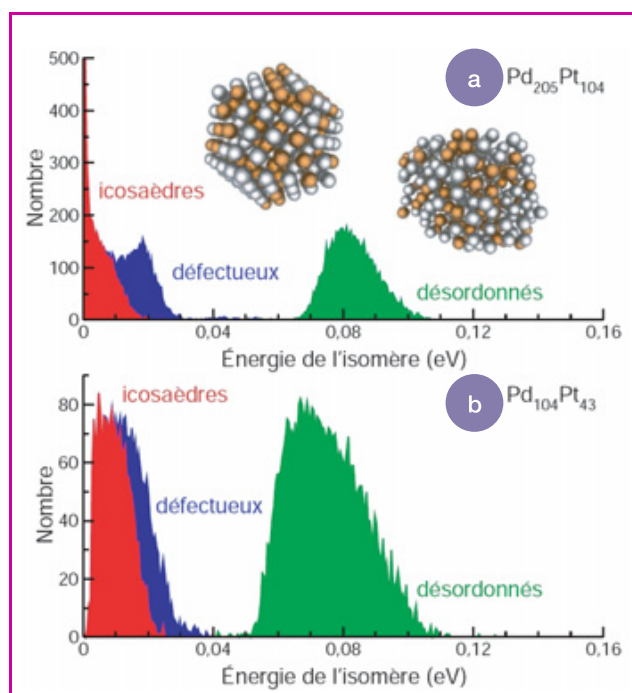


Figure 3 - Distributions des énergies potentielles des isomères de nanoparticules d'alliage platine-palladium contenant (a) 309 atomes, (b) 147 atomes.

Les énergies sont indiquées relativement à la valeur de référence pour l'isomère le plus stable. Ces distributions sont réparties en trois catégories, suivant que l'isomère soit icosaédrique, qu'il présente des défauts, ou qu'il soit désordonné et représentatif de la phase liquide. Des isomères icosaédrique et désordonné sont illustrés dans le panel (a), les atomes de palladium et de platine étant respectivement colorés en blanc et orange.

paysage d'énergie. Ces derniers isomères sont marqués par une absence d'ordre géométrique ou chimique et se manifestent à l'état liquide. La densité des structures icosaédriques augmente fortement lorsque l'agrégat double approximativement en taille entre Pd₁₀₄Pt₄₃ et Pd₂₀₅Pt₁₀₄. Par ailleurs, le léger écart énergétique entre l'icosaèdre en couches et les autres isomères icosaédriques, visible dans le plus petit agrégat, disparaît dans le plus grand. De cette dernière situation de quasi dégénérescence énergétique d'un grand nombre de structures naît la stabilisation de la solution solide. En effet, même à très basse température, l'état de plus basse énergie libre est représenté non pas par un seul isomère bien défini, mais par une superposition statistique de structures de même motif géométrique et d'ordre chimique essentiellement aléatoire.

Manifestations dynamiques

Les stabilités particulières d'agrégats s'expriment dès leur détection par spectrométrie de masse au sein de jets moléculaires. Ces mesures, effectuées après que les agrégats aient effectué un trajet dans une région de champ électrique, révèlent des pics plus ou moins intenses suivant la résistance de chaque système à la fragmentation naturelle (thermique). En effet, une nanoparticule dans le vide est fondamentalement instable car l'énergie initialement emmagasinée sous forme vibrationnelle finit tôt ou tard par se localiser sur un mode dissociatif, le plus favorable statistiquement étant généralement l'évaporation d'un monomère. La théorie de l'état de transition permet d'ailleurs de relier de manière simple l'énergie en excès E au temps de vie τ ou à la constante

de vitesse de dissociation $k = 1/\tau$ selon :

$$k(E) \propto \int_0^{E-E_0} \frac{\Omega'(E-E_0-\varepsilon)}{\Omega(E)} d\varepsilon$$

E_0 désignant l'énergie de dissociation, ε l'énergie cinétique libérée lors de la dissociation, Ω et Ω' les densités d'états respectives des agrégats parent et produit. L'énergie cinétique libérée n'est pas une quantité primordiale pour un grand système, car elle est toujours extrêmement faible devant l'énergie thermique disponible. Pour un petit agrégat, en revanche, elle est comparable à une fraction non négligeable de E_0 et rend le phénomène de refroidissement évaporatif particulièrement intense, surtout lors d'une cascade dissociative où un amas initialement chaud se désagrège en une succession de dissociations.

Alors que la cinétique de dissociation implique autant le parent que le produit *via* leurs densités d'états, l'énergie libérée concerne plus spécifiquement le produit. Cette relation suggère d'exploiter la cinétique d'évaporation pour remonter à certaines caractéristiques thermodynamiques, entièrement contenues dans les fonctions Ω . Une spécificité des systèmes finis, n'échangeant ni énergie ni matière avec un milieu extérieur, réside dans la nécessité de les décrire dans l'ensemble microcanonique* de la mécanique statistique. Cet ensemble n'est formellement équivalent à l'ensemble canonique qu'à la limite thermodynamique, lorsque celle-ci a un sens. Pour un agrégat atomique ou moléculaire dont l'énergie totale est fixée, la température $T(E)$ est une observable, mais n'est pas contrainte de croître avec l'énergie. Une telle chaleur spécifique négative, interdite dans l'ensemble canonique mais prédite de longue date par la simulation numérique, a été abondamment discutée avant d'être confirmée expérimentalement voici quelques années [17]. Elle tend à se produire pour des systèmes ne possédant pas de limite thermodynamique, soit en raison de leur taille finie comme dans le cas présent, soit parce qu'ils sont liés par des interactions de portée infinie (amas gravitationnels). La baisse de température lorsque l'énergie augmente est un phénomène paradoxal, dont l'interprétation est pourtant relativement simple dans le cas des agrégats. Cette occurrence coïncide avec un changement de phase où l'état nouvellement accessible au système, moins ordonné, est plus haut en énergie potentielle. Au seuil de ce changement, comme l'énergie totale du système est constante dans l'ensemble microcanonique, l'énergie cinétique est plus faible dans ce nouvel état, la transition s'effectue ainsi entre un état stable et chaud et un état métastable plus froid.

Un tel comportement n'est pas systématique, surtout dans les petits systèmes où les changements de phases sont peu exacerbés, mais il peut s'observer dans les agrégats magiques tels que Ar_{55} , dans un domaine étroit mais perceptible d'énergie totale. Afin de tirer le meilleur parti du phénomène d'évaporation pour extraire cette information thermodynamique, il convient d'étudier la dynamique du parent Ar_{56} . Les avancées des théories statistiques permettent désormais de simuler une cascade évaporative sur des temps macroscopiques et de façon quantitative, avec une précision comparable à la simulation numérique « exacte » [18]. La *figure 4* représente l'évolution de la température cinétique moyenne d'agrégats d'argon contenant initialement 56 ou 28 atomes, et dont l'énergie interne est fixée. Chaque nouvelle évaporation modifie les énergies translationnelle, rotationnelle et vibrationnelle de l'agrégat, affectant la température de chaque produit intermédiaire. Le plus souvent, l'évaporation d'un atome conduit à une perte nette

d'énergie interne traduite par une baisse de la température cinétique. L'agrégat Ar_{28} initialement thermalisé à 42 K évacue ainsi environ cinq atomes en 10 ms, le produit final étant environ deux fois plus froid. Ce comportement se retrouve également sur Ar_{56} ; cependant, la toute première évaporation est associée à une augmentation temporaire de la température. Un tel phénomène paradoxal est caractéristique de la relation non monotone* entre énergie interne et température microcanonique dans l'agrégat produit Ar_{55} , pour lequel une diminution d'énergie peut se traduire par une augmentation de la température (voir la courbe calorifique $T(E)$ schématisée en bas à gauche). En revanche, lorsque la température croît avec l'énergie, toute diminution d'énergie concomitante à une évaporation est nécessairement associée à une diminution de température (voir la courbe calorifique de Ar_{27} schématisée en haut à droite de la *figure 4*).

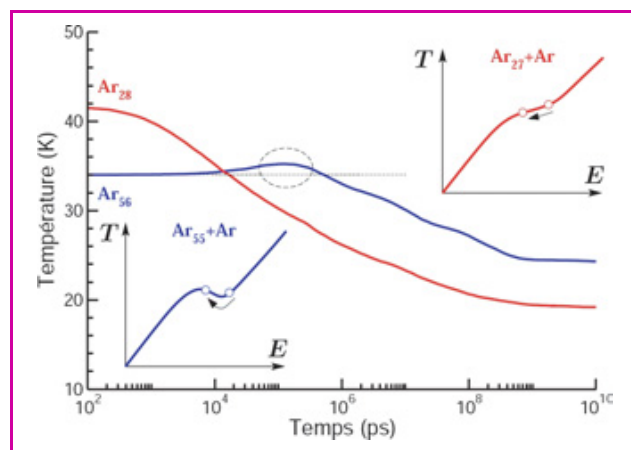


Figure 4 - Température cinétique d'agrégats d'argon initialement thermalisés et subissant une cascade évaporative.

Le comportement usuel, représenté ici pour le système Ar_{28} , est un refroidissement régulier associé à la relation monotone (croissante) entre énergie E et température T dans les différents produits de dissociation. La présence d'une courbure négative dans la courbe calorifique microcanonique $T(E)$ suffit à produire un agrégat paradoxalement plus chaud lors de la perte d'énergie associée à l'évaporation d'un atome. Ceci survient pour Ar_{56} qui se dissocie en $Ar_{55} + Ar$.

Les chaleurs spécifiques négatives sont probablement l'une des propriétés thermodynamiques les plus spectaculaires des agrégats, dont la mise en évidence actuelle repose précisément sur des expériences de dissociation [17]. D'autres phénomènes tels que transitions structurales, plastiques, etc., présentent de même des signatures sur les observables liées à la dissociation. Plus généralement, l'analyse des produits de fragmentation – leurs abondances et leurs énergies cinétiques – demeure une voie privilégiée pour remonter aux propriétés fondamentales de systèmes moléculaires finis à l'équilibre thermodynamique.

Les phénomènes de fragmentation non statistiques impliquent une absence de redistribution de l'énergie excédentaire parmi les degrés vibrationnels. De tels phénomènes se produisent le plus souvent lors d'une excitation sur des états électroniques excités et pour des systèmes moléculaires relativement petits. En général, une excitation arbitraire conduisant à une fragmentation violente est suivie d'une relaxation plus douce, mais sur des échelles de temps beaucoup plus lentes, lorsque l'énergie électronique en excès s'est convertie en énergie vibrationnelle sur les principaux produits de dissociation. La modélisation de ces différentes étapes est devenue possible récemment grâce à une description atomistique explicite aux temps

courts et une description statistique aux temps longs [19]. Un tel cadre multi-échelles pourrait permettre d'aborder d'autres problèmes de relaxation dans les systèmes moléculaires en phase gazeuse, comme la photodissociation ou la dissociation induite par collisions.

Conclusion

L'ambition affichée des nanosciences réside dans la synthèse et le contrôle de matériaux supramoléculaires organisés, dont les briques élémentaires possèdent des caractéristiques spécifiques désirées – la taille de ces briques étant suffisamment faible pour que chaque nouvel atome ou molécule affecte les propriétés de manière non triviale et surtout non prédictible par de simples arguments d'échelle. Cette discipline à l'interface de diverses branches de la physique et de la chimie évolue rapidement grâce aux efforts conjoints de l'expérience et de la théorie par voie numérique.

Nous avons illustré dans cet article comment la modélisation et la simulation moléculaire permettent de prédire les propriétés structurales et statistiques d'agrégats atomiques aussi variés que nanoparticules bimétalliques, systèmes hétérogènes métal/fullerène ou encore agrégats de van der Waals. La structure, dont découlent les observables physico-chimiques, est généralement difficile à déterminer sans hypothèse *a priori* ou même intuition. Les algorithmes d'échantillonnage, couplés aux méthodes Monte Carlo ou de dynamique moléculaire, permettent en pratique d'aborder aussi bien cette recherche structurale qu'une représentation statistique du système à température finie. Les relations entre structure, thermodynamique et dynamique, révélées notamment par des approches cinétiques, fournissent alors une image plus complète des systèmes étudiés.

Même si la validation des calculs numériques par la confrontation expérimentale reste indispensable, les capacités purement prédictives des algorithmes et modèles resteront à l'avenir mises à l'épreuve par la complexité et la richesse toujours croissantes des nanosystèmes, aussi bien en phase gazeuse qu'en interaction avec un milieu extérieur. Les progrès dans les méthodes de structure électronique et les stratégies multi-échelles poussent cependant à un certain optimisme, et la voie vers la compréhension théorique des mécanismes de nanostructuration de matériaux étendus devrait s'élargir très prochainement.

Remerciements

L'auteur souhaite associer à ses distinctions divers collaborateurs ayant largement contribué aux travaux

évoqués ici, notamment Pascal Parneix, David Wales, Pierre Labastie, Fernand Spiegelman, Jonathan Doye, Philippe Dugourd, Michel Broyer, ainsi que d'autres non évoqués. L'assistance technique d'Isabelle Compagnon, particulièrement efficace, mérite aussi d'être soulignée.

Références

- [1] *Les nanosciences*, vol. 1, 2 et 3, M. Lahmani, P. Houdy, C. Dupas, C. Bréchnignac, P. Boisseau (eds), Belin, **2006-2007**.
- [2] Billas I.M.L., Becker J.A., Châtelain A., de Heer W.A., *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, 71, p. 4067.
- [3] Baletto F., Ferrando R., *Rev. Mod. Phys.*, **2005**, 77, p. 371.
- [4] Martin T.P., *Phys. Rep.*, **1996**, 273, p. 199.
- [5] Jortner J., *Z. Phys. D: At. Mol. Clusters*, **1992**, 24, p. 247.
- [6] Doye J.P.K., Calvo F., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, p. 3570.
- [7] Martin T.P., Malinowski N., Zimmermann U., Näher U., Schrabner H., *J. Chem. Phys.*, **1993**, 99, p. 4210.
- [8] Dugourd P., Antoine R., Rayane D., Compagnon I., Broyer M., *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114, p. 1970.
- [9] Roques J., Calvo F., Spiegelman F., Mijoule C., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 90, art. 075505 ; *Phys. Rev. B*, **2003**, 68, art. 205412.
- [10] Pellarin M., Cottancin E., Lermé J., Vialle J.-L., Broyer M., Tournus F., Masenelli B., Mélinon P., *Eur. Phys. J. D*, **2003**, 25, p. 31.
- [11] Cleveland C.L., Luedtke W.D., Landman U., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 81, p. 2036.
- [12] Calvo F., Labastie P., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, p. 2051.
- [13] Pawelec B., Mariscal R., Navarro R.M., van Bokhorst S., Rojas S., Fierro J.L.G., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 225, p. 223.
- [14] Persson K., Ersson A., Carrera A.M., Jayasuriya J., Fakhrai R., Fransson T., Järas S., *Catal. Today*, **2005**, 100, p. 479.
- [15] Bazin D., Guillaume D., Pichon C., Uzio D., Lopez S., *Oil and Gas Science and Technology*, **2005**, 60, p. 801.
- [16] Calvo F., *Faraday Discussions*, **2008**, 138, p. 75.
- [17] Schmidt M., Kusche R., Hippler T., Donges J., Kronmüller W., von Issendorff B., Haberland H., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 86, p. 1191.
- [18] Calvo F., Parneix P., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 126, art. 034309.
- [19] Calvo F., Bonhommeau D., Parneix P., *Phys. Rev. Lett.*, **2007**, 99, art. 083401.



Florent Calvo

est chargé de recherche au CNRS dans le Laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire (LASIM)*.

Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2003 et le **prix jeune chercheur de la division Chimie physique de la SCF-SFP en 2008**.

* LASIM, UMR 5579 CNRS/UCBL, Domaine scientifique de la Doua, Université Claude Bernard Lyon 1, Bât. Alfred Kastler, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex. Courriel : fcalvo@lasim.univ-lyon1.fr

« Comment ça marche ? »

Agroalimentaire, carburants, colles, cosmétiques, matériaux, peintures, pharmacie, produits d'entretien...

La rubrique de L'Actualité Chimique qui répond à vos questions sur la chimie de votre quotidien.

Proposez-nous vos sujets, vos projets d'articles...

Coordinatrice de la rubrique : Véronique Nardello-Rataj (Université de Lille)

Courriel : veronique.rataj@univ-lille1.fr - Tél./fax : 03 20 33 63 69.

