République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Echahid Cheikh Larbi Tebessi - Tébessa



Faculté des Sciences Exactes, Sciences de la Nature et de la Vie

THÈSE DE DOCTORAT

Doctorat de 3ème cycle

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Thème

Étude des propriétés physiques remarquables dans des matériaux de dimensions spécifiées

Présentée par : Ziani Faten

Soutenue publiquement, le **08/07/2025**, devant le jury composé de :

Ferdi Abdelhamid	**MCA**	**Univ. de Tebessa**	**Président**
Boudiar Abid	**Pr**	**Univ. de Tebessa**	**Encadreur**
Tag Mohamed Amine	**MCA**	**Univ. de Tebessa**	**Examinateur**
Farh Hichem	**Pr**	**Univ. d'Oum El Bouaghi**	**Examinateur**
Mohammed El Hadi Attia	**Pr**	**Univ. d'El Oued**	**Examinateur**

Année Universitaire : 2024/2025

Je dédie ce travail avant tout à *ma mère*,
source inépuisable d'amour, de prières et de motivation.
Tes invocations, ton soutien moral et ton regard plein de fierté ont été mon moteur.
Que Dieu te garde et t'accorde tout le bonheur que tu mérites.

À *mon père*,
merci pour ton accompagnement discret mais puissant,
ta confiance et ton encouragement m'ont porté tout au long de ce parcours.

À *mon époux*,
pour ta patience, ton écoute et ta présence à chaque étape de ce chemin.
Merci de croire en moi, même dans les moments où je doutais moi-même.

À mon frère, pour ton soutien discret, ta bienveillance constante et ta présence rassurante tout au long de ce parcours.

Ce travail vous appartient autant qu'à moi.
Merci du fond du cœur.

Remerciement

Je rends grâce à Dieu, Le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la santé, la force et la patience nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **Mr. Boudiar Abid**, mon directeur de thèse, pour sa précieuse orientation, sa disponibilité, et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail. Son encadrement a été un pilier essentiel dans la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements vont également à **Mr. Ferdi Abdelhamid**, qui m'a fait l'honneur de présider le jury, ainsi qu'aux membres du jury :
Mr. Tag Mohamed Amine,
Mr. Farh Hichem,
et **Mr. Mohammed El Hadi Attia**,
pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs remarques pertinentes et constructives.

Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire de physique appliquée et théorique, pour leur accueil, leur soutien et l'environnement de travail favorable qu'ils ont su créer.

Enfin, je n'oublie pas mes proches, ma famille et mes amis, pour leur soutien moral, leur patience et leur encouragement tout au long de ce parcours académique.

ملخص

تتجه التكنولوجيا الحديثة نحو تصنيع أجهزة صغيرة جدًا تتكوّن من عدد محدود من الجسيمات، مما يستلزم التنبؤ بسلوكها من الناحية الترموديناميكية. غير أن الترموديناميك الكلاسيكي لا يصلح في هذا السياق، لأنه يعتمد على إحصاء عدد كبير من الجسيمات. وقد تمكّنا من الحصول على قوانين مشابهة لقوانين الترموديناميك التقليدي، ولكنها تستند إلى عدد قليل من الجسيمات، وذلك من خلال إعادة تعريف بعض المفاهيم الأساسية، مثل درجة الحرارة. تكشف دراستنا عن ارتباط عميق وجوهري بين مبادئ الديناميكا الحرارية الخفية وسلوك الأنظمة الصغيرة، مما يوفّر فهماً جديداً للخصائص الأساسية للجسيمات المعزولة، مثل الضغط والإنتالبية. كما أتاح هذا البحث تحديد ثلاث مناطق عالمية تميز سلوك هذه الأنظمة، مما يعزز فهمنا للظواهر الفيزيائية على النطاق الصغير.

الكلمات المفتاحية: الديناميكية الحرارية المخفية، الأنظمة الصغيرة، الضغط، الانتالبي، ثلاث مناطق.

Abstract

Modern technology is increasingly moving toward the fabrication of extremely small devices composed of a limited number of particles, which requires accurately predicting their thermodynamic behavior. However, classical thermodynamics is unsuitable in this context, as it relies on statistics valid only for large particle ensembles. We have been able to derive laws similar to those of classical thermodynamics, but adapted to systems with few particles, through a redefinition of certain fundamental concepts such as temperature. Our study reveals a deep and fundamental connection between the principles of hidden thermodynamics and the behavior of small systems, providing new insight into fundamental properties of isolated particles, such as pressure and enthalpy. This research also led to the identification of three universal regions that characterize the behavior of these systems, thereby enhancing our understanding of physical phenomena at the nanoscale.

Keywords: Hidden thermodynamics, Small systems, Pressure, Enthalpy, Universal regions.

Résumé

Les technologies modernes tendent vers la fabrication de dispositifs extrêmement petits composés d'un nombre limité de particules, ce qui nécessite une prédiction précise de leur comportement thermodynamique. Cependant, la thermodynamique classique devient inadaptée dans ce contexte, car elle repose sur des statistiques valables uniquement pour un grand nombre de particules. Nous avons pu établir des lois similaires à celles de la thermodynamique classique, mais valables pour un nombre restreint de particules, en redéfinissant certains concepts fondamentaux tels que la température. Notre étude révèle une corrélation profonde et essentielle entre les principes de la thermodynamique cachée et le comportement des petits systèmes, offrant ainsi une nouvelle compréhension des propriétés fondamentales des particules isolées, telles que la pression et l'enthalpie. Ce travail a également permis d'identifier trois régions universelles caractérisant ces systèmes, faisant ainsi progresser notre compréhension des phénomènes physiques à l'échelle nanométrique.

Mots Clée : Thermodynamique cachée, Petits systèmes, Pression, Enthalpie, Régions universelles.

Table des matières

Table des figures i

Liste des tableaux iii

Introduction Générale 1

1 Généralités sur les matériaux 2D 3

1.1 Introduction . . . 3
1.2 Histoire de la nanotechnologie . . . 3
1.3 Classification des nanomatériaux . . . 4
1.3.1 Nanomatériaux selon leur composition . . . 4
1.3.2 Nanomatériaux selon leur dimensionnalité (0D, 1D, 2D, 3D) . . . 4
1.4 Unités structurales de base des nanomatériaux . . . 7
1.4.1 Cluster . . . 8
1.4.2 Les nanoparticules . . . 11
1.5 Les nanotubes de carbone . . . 13
1.5.1 Historique . . . 13
1.5.2 La structure et le paramètre fondamental des nanotubes de carbone 15
1.5.3 Structure de bande . . . 17
1.6 Graphéne . . . 18
1.6.1 Structure cristallographique . . . 18
1.6.2 Structure de bande . . . 20
1.6.3 Applications du graphéne . . . 23
1.7 Applications des nanomatériaux . . . 24
1.8 Conclusion . . . 25

2 Généralités sur la thermodynamique 26

2.1 Introduction . . . 26
2.2 Définition générale d'un système . . . 27

2.3 Les variables d'état . . . 28
2.3.1 Variables extensives et intensives . . . 28
2.3.2 Les variables de Gibbs (T, P, ...,) . . . 29
2.4 Les lois thermodynamiques . . . 30
2.5 Équations thermodynamiques . . . 33
2.5.1 Équations d'état . . . 33
2.5.2 L'équation fondamentale de Gibbs . . . 34
2.6 Types de potentiels thermodynamiques . . . 36
2.7 Thermodynamique des petits systèmes . . . 37
2.7.1 Relations thermodynamiques et enthalpie libre . . . 37
2.7.2 Relations d'équations d'état et transitions de phase . . . 39
2.8 Les fluctuations . . . 40
2.8.1 Types de fluctuations . . . 40
2.9 Conclusion . . . 41

3 Effets de taille dans les nanomatériaux 42
3.1 Introduction . . . 42
3.2 Types d'effets de taille . . . 45
3.2.1 Historique . . . 45
3.3 Définition de l'effet de petite taille . . . 45
3.4 Effet de la petite taille sur les propriétés des nanomatériaux . . . 47
3.4.1 Les propriétés optiques . . . 47
3.4.2 Les propriétés thermiques . . . 47
3.5 Effet de la taille à l'échelle nanométrique . . . 48
3.6 Effet de taille quantique . . . 49
3.7 Effets de surface et d'interface des nanomatériaux . . . 49
3.8 Conclusion . . . 50

4 Introduction et problématique 51
4.1 Introduction . . . 51
4.2 La fonction d'onde plane $\Psi(x,t)$ d'un corps libre . . . 51
4.3 Description quantique des impuretés . . . 52
4.4 Relation entre énergie et volume dans les systèmes microscopiques . . . 53
4.5 Transition vers un système macroscopique . . . 54
4.6 Fonction de transition $\Phi(N)$ . . . 55
4.7 Enthalpie et pression pour quelques particules . . . 57
4.7.1 Enthalpie microscopique vs. macroscopique . . . 57

4.7.2 Expression du changement d'enthalpie microscopique 58
4.8 Trois régions universelles 58
4.9 Résultats et discussion 59
4.9.1 Chauffage induit par laser pour la nanomédecine 59
4.9.2 Modèles thermodynamiques : petits vs grands systèmes 59
4.9.3 Vérification et convergence avec la loi des gaz parfaits 60
4.9.4 Une distinction fondamentale entre les deux équations 60
4.9.5 Équilibre global et universalité à différentes échelles 62
4.9.6 Connexion avec le principe d'incertitude énergie-temps de Heisenberg 63
4.10 Conclusion 63
Conclusion 63

Conclusion Générale **64**

Bibliographie **66**

Table des figures

1.1 Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions. 5
1.2 Diagramme de la dépendance de l'énergie de bande interdite et la taille du point quantique. 6
1.3 La densité d'états en fonction de l'énergie selon differentes dimensions : 3D ,2D, 1D, 0D. 7
1.4 Évolution des atomes. 8
1.5 Structure des clusters métalliques avec différents nombres magiques. . . . 10
1.6 Les nanoparticules en plusieurs matériaux. 11
1.7 Nanotubes de carbone multiparois de différents diamètres. 13
1.8 Nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT). 14
1.9 Un nanotube de carbone à paroi unique vu comme une feuille de graphène enroulée. 14
1.10 La feuille 2D de graphène avec le vecteur qui spésifié le nanotube chiral. . 15
1.11 Les types de nanotubes de carbone. 16
1.12 La structure de bande du graphène par calculs tight binding. 18
1.13 Le réseau cristallin du graphèneet sa structure hexagonale. 19
1.14 (a) Réseau direct du graphène,(b) Réseau réciproque du graphène. 20
1.15 (a) Structure de bande du graphène (b) Agrandissement de la structure. . 21
1.16 Un tableau montrant la structure et l'espacement des réseaux du graphène et d'autres cristaux 2D. 22
1.17 Les applications du graphène. 23
1.18 Les applications des nanomatériaux. 24

2.1 Relation de fluctuations. 27
2.2 Système, environnement extérieur. 28
2.3 Exemple. 29
2.4 La variation d'entropie pour passer de l'état A à l'état B par cette transformation réversible. 32

2.5 Changement d'entropie dans un cycle réversible. 32
2.6 L'evolution de la pression P en fonction du volume V dans le gaz parfait. . 34
2.7 $p - \bar{V}$ isotherme pour un petit système à une température. 40

3.1 Illustration scientifique des nanomatériaux et des structures quantiques. . 43
3.2 Les nanoparticules magnétiques. 46
3.3 La poudre d'alliage ferreux comprimée. 47
3.4 Les allotropes du carbone. 49

4.1 Variation de l'énergie libre Δh près de la position d'équilibre pour différentes valeurs de N. 61
4.2 La variation du rapport $\frac{Pv}{k_B T}$ par rapport au volume y, en considérant différentes valeurs du nombre de particules N à $\Delta h = 0$. 62
4.3 Variation du rapport $\frac{Pv}{k_B T}$ en fonction de N à l'équilibre pour $\Delta h = 0$. . . 62

Liste des tableaux

1.1 Découvertes notables après le discours de Feynman. 4
1.2 Les paramètres des nanotubes de carbone 17

2.1 Équations thermodynamiques 33

3.1 Comparaison des points de fusion des particules métalliques à l'état en vac et après nanonisation. 48

4.1 Comparaison (en r_0) avec les régions N-N de Taketani et celles de l'hydrogène gazeux. 63

Introduction Générale

La science des matériaux est essentielle aux avancées technologiques modernes, car elle permet de concevoir et d'optimiser des matériaux adaptés à des besoins spécifiques. Pour atteindre cet objectif, elle s'appuie sur des approches théoriques, expérimentales et de simulation, qui permettent d'analyser en détail les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Parmi ces méthodes, la simulation joue un rôle central, notamment grâce à la modélisation quantique, qui s'impose aujourd'hui comme un outil incontournable pour comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique.

En parallèle, l'essor de nouveaux types de matériaux, tels que les nanomatériaux et les matériaux bidimensionnels (2D), offre des perspectives inédites. Les nanomatériaux, grâce à leurs dimensions réduites, présentent des propriétés uniques et hautement réactives. Quant aux matériaux 2D, comme le graphène, ils se caractérisent par une épaisseur d'un seul atome et possèdent des propriétés électroniques, mécaniques et thermiques remarquables, ce qui en fait des candidats idéaux pour des applications dans l'électronique, la photonique, et les technologies quantiques.

Ainsi, en combinant la puissance prédictive de la modélisation quantique avec l'étude approfondie des nanomatériaux et des matériaux 2D, la science des matériaux dispose d'un levier puissant pour explorer, anticiper et concevoir des matériaux innovants. Cette synergie permet non seulement d'accélérer la découverte scientifique, mais aussi de développer des solutions technologiques performantes et durables. Ces dernières années, un intérêt croissant s'est manifesté pour l'exploitation du potentiel des systèmes minuscules dans diverses applications d'ingénierie, telles que les matériaux composites, les systèmes réactifs, la délivrance de médicaments et le stockage chimique. Cet intérêt découle principalement des propriétés uniques de ces systèmes, qui résultent de leur rapport surface/volume élevé. Contrairement à leurs homologues plus grands [1, 2], les systèmes à petite échelle sont caractérisés par des interactions à courte portée qui confèrent des comportements distincts, faisant d'eux un domaine prometteur pour explorer de nouveaux phénomènes. Cependant, ces comportements divergent considérablement de la thermodynamique classique, où les effets de taille sont généralement représentés comme des contributions énergétiques pro-

portionnelles à la surface du système. En conséquence, les équations thermodynamiques classiques nécessitent des ajustements, et de nouveaux phénomènes, non observables au niveau macroscopique, doivent être soigneusement pris en compte lorsqu'on étudie ces petits systèmes [3].

Une approche notable pour aborder la thermodynamique des petits systèmes est la nanothermodynamique de Hill, qui intègre les effets de taille finie dans le cadre thermodynamique macroscopique [4, 5]. Introduite par Hill au début des années 1960, cette discipline a introduit un nouveau potentiel thermodynamique, appelé « potentiel de subdivision », pour décrire plus précisément les caractéristiques des petits systèmes [6,7]. Bien que De Broglie ait introduit ce concept en 1961 [8], il n'a pas suscité une grande attention à l'époque. Cependant, avec les avancées rapides des technologies modernes — telles que la capacité de construire des nanocircuits avec un nombre minimal d'atomes [9] — la nanothermodynamique a récemment suscité un intérêt et une pertinence croissants [10].

Cette thèse a pour objectif d'explorer de manière approfondie les caractéristiques thermodynamiques des petits systèmes, en mettant particulièrement l'accent sur l'influence potentielle des effets quantiques. Nous abordons cette étude sous un angle physique, indépendamment de la méthodologie opérationnelle appliquée. Nos résultats soulignent l'importance de la thermodynamique cachée pour traiter les problèmes impliquant un nombre limité d'impuretés sur des surfaces dimensionnelles spécifiques. De plus, une compréhension précise des trois zones universelles, adaptées aux dimensions uniques des substances étudiées, s'avère cruciale pour explorer la thermodynamique de ces systèmes. En intégrant ces concepts, ce travail vise à contribuer au développement continu de la nanothermodynamique et de son application dans les avancées technologiques et l'ingénierie modernes. La phase introductive de ce travail vise à établir le cadre conceptuel nécessaire à la compréhension de notre étude. Elle débute par une revue des matériaux bidimensionnels (2D), se poursuit par un rappel des principes fondamentaux de la thermodynamique, puis aborde l'influence de l'effet de taille sur les propriétés des systèmes étudiés. Cette partie se conclut par la formulation de la problématique de recherche, que nous chercherons à analyser de manière rigoureuse afin d'en extraire des résultats fiables et significatifs.

Chapitre 1

Généralités sur les matériaux 2D

1.1 Introduction

Les nanotechnologies représentent un domaine scientifique en pleine évolution, basé sur la conception, la fabrication et l'utilisation de matériaux à l'échelle nanométrique. Ces technologies ont permis le développement des nanomatériaux, qui possèdent des propriétés physiques, chimiques et mécaniques uniques par rapport aux matériaux classiques, grâce à leur très petite taille et leur grande surface spécifique.

Parmi les différentes formes de nanomatériaux, les nanomatériaux bidimensionnels (2D) occupent une place particulière. Composés d'une ou de quelques couches atomiques, ils présentent une structure plane qui leur confère des caractéristiques exceptionnelles, telles qu'une haute conductivité électrique, une grande flexibilité mécanique et une excellente résistance. Des exemples notables incluent le graphène et d'autres matériaux similaires, qui trouvent des applications dans l'électronique, les batteries, les capteurs et les dispositifs optoélectroniques.

Ce chapitre se propose d'explorer les nanomatériaux, en particulier les nanomatériaux 2D, en mettant l'accent sur leurs propriétés, méthodes de fabrication et applications dans le cadre des nanotechnologies.

1.2 Histoire de la nanotechnologie

En 1959, le concept de "nanotechnologie" a été introduit par le physicien lauréat du prix Nobel Richard Feynman sans définir (préciser) le terme [11–13]. Après la réunion tenue par Richard Feynman au California Institute en 1959 [13], la nanotechnologie a progressé à un rythme effréné [11]. Et Le prix Nobel a été décerné pour diverses découvertes de nanoparticules, qui ont contribué à promouvoir la nanotechnologie [13].

Tableau 1.1: Découvertes notables après le discours de Feynman.

Année	Découverte
1974	Le terme « nanotechnologie » utilisé par Taniguchi [13]
1985	Découverte du fullerène par Kroto et al [13]
1986	STM inventé par Heinrich Rohrer [13]
1991	Nanotube de carbone découvert [11]
2010	Graphène découvert par Geim et Novoselov [13, 14]

1.3 Classification des nanomatériaux

La nanotechnologie permet actuellement la création d'une variété de matériaux nanostructurés ainsi que l'ajustement de leurs propriétés [11]. Les nanomatériaux sont classés en fonction de leur substance ainsi que de leur structure ou dimension.

1.3.1 Nanomatériaux selon leur composition

Ces types de nanomatériaux sont classés en quatre types [15] :

— **Nanomatériaux à base de carbone** : Les nanomatériaux à base de carbone constituent une classe diversifiée de matériaux qui se présentent sous différentes formes et tailles. Parmi les .
— **Nanomatériaux à base inorganique**.
— **Nanomatériaux à base organique**.
— **Nanomatériaux à base de composite**.

1.3.2 Nanomatériaux selon leur dimensionnalité (0D, 1D, 2D, 3D)

On peut classer ces nanomateriaux en fonction de leur dimensionnalité, en général en divisant les dimensions en zéro (0D), une (1D), deux (2D) ou trois (3D) voir la Figure 1.1 [15]. Cette catégorisation revêt une grande importance car les caractéristiques physiques, chimiques et électroniques de ces nanomatériaux.

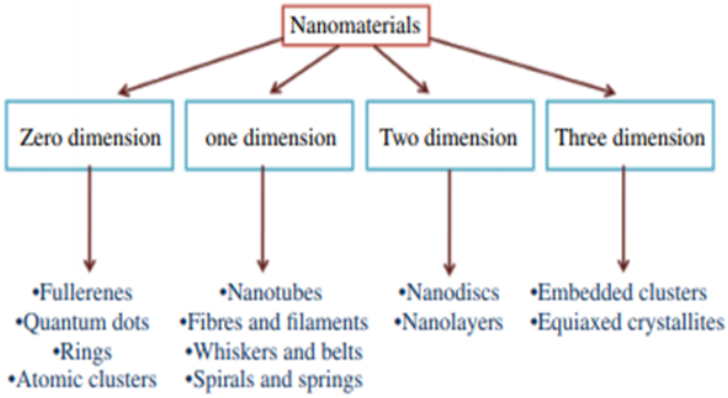


Figure 1.1: Classification des nanomatériaux en fonction de leurs dimensions.

1.3.2.1 Nanomatériaux à zéro dimension (0D)

Les structures à zéro dimension sont des systèmes restreints en trois dimensions [11]. Les points quantiques sont un exemple typique de nanomatériaux à zéro dimension (0D).

A. Les Points quantiques

L'énergie de la bande interdite

Les effets de confinement quantique surviennent quand la nanoparticule est plus petite que le rayon de Bohr de l'exciton, ce qui entraîne la formation de niveaux d'énergie discrets [16].

Donc, il y a quantification de l'énergie en niveaux en suivant le principe d'exclusion de Pauli. Plus le point quantique est petit, plus l'énergie de la bande interdite est élevée et plus ils émettent de lumière bleue voir Figure 1.2 [17]. Lorsque le point quantique est plus grand, avec des bandes interdites plus petites, il émet une longueur d'onde plus longue [16].

Dans le cas des points quantiques, lorsqu'un électron excité se recombine avec un trou, l'énergie du photon émis résulte la somme de l'énergie de la bande interdite, des énergies de confinement de l'électron excité et du trou d'électron, ainsi que de l'énergie associée à l'exciton [16, 18].

$$E = E_{\text{bandgap}} + E_{\text{confinement}} + E_{\text{exciton}} \tag{1.1}$$

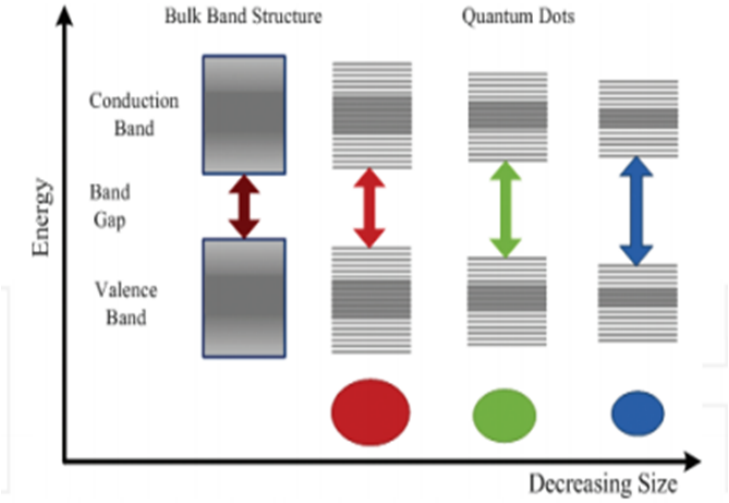


Figure 1.2: Diagramme de la dépendance de l'énergie de bande interdite et la taille du point quantique.

La densité d'états

Pour un système zéro dimension (point quantique), la densité d'états prend la forme suivante [19] :

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\epsilon_i < E} \theta(E - \epsilon_i) = \sum_{\epsilon_i} \delta(E - \epsilon_i) \tag{1.2}$$

où :

— ϵ_i : sont des niveaux d'énergie discrets.

— θ : est la fonction échelon de Heaviside.

— δ : est la fonction de Dirac.

La Figure 1.3 suivante représente la densité d'états en fonction de l'énergie selon differentes dimensions : 3D ,2D, 1D, 0D [17].

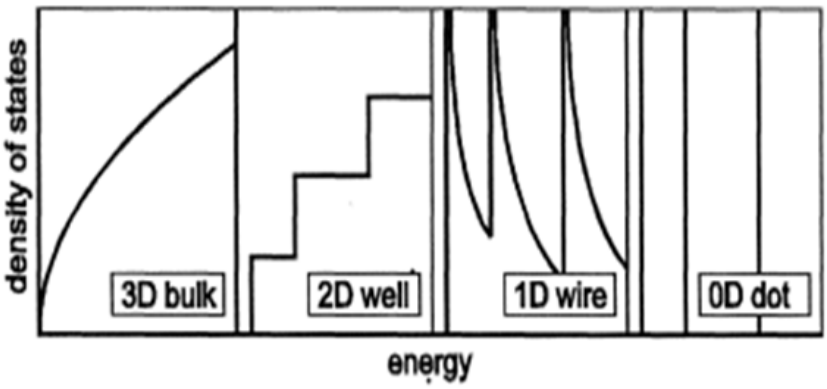


Figure 1.3: La densité d'états en fonction de l'énergie selon differentes dimensions : 3D ,2D, 1D, 0D.

1.4 Unités structurales de base des nanomatériaux

Les nanomatériaux sont constitués de blocs de construction de taille nanométrique (1 à 100 nm) qui leur confèrent des propriétés uniques. Voici les principales unités structurales :

Unité	Description
Cluster	petits groupes d'atomes ou de molécules avec des propriétés uniques dues à leur très petite taille.
Nanoparticules	Petites particules rondes ou de forme irrégulière.
Nanomatériaux quasi-unidimensionnels	structures allongées comme les nanotubes, nanofils, et nano-câbles.
Nanotubes	Structures en forme de tube, solides et légères.
Nanofils	Fils très fins utilisés dans l'électronique.
Boîtes quantiques	Particules lumineuses utilisées dans les écrans et les cellules solaires.
Couches minces	Revêtements ou couches ultra-minces.
Feuilles nanométriques	Feuilles plates comme le graphène, épaisses de quelques atomes.
Joint de grains	Bords entre les petits cristaux dans un matériau.

1.4.1 Cluster

1.4.1.1 Définition des clusters

Les clusters sont des agrégats stables d'atomes, de molécules ou d'ions, plus grands que les atomes mais plus petits que les nanoparticules [20]. Ils servent de transition entre les états atomiques et les matériaux en vrac [21]. Découverts dans les années 1980, ces structures sont instables et mesurent généralement moins de 1 nm. Ils sont étudiés principalement par détection in-situ [21].

Les clusters, qui sont des agrégats d'atomes, font la transition de l'échelle atomique à des matériaux massifs. La formation commence par des structures assez simples, comme un tétraèdre de quatre atomes. A partir du cinquième atome, il existe des possibilités illimitées d'arrangement des particules qui imposent le développement vers des structures cristallines stables, comme fcc ou hcp [21]. En augmentant sa taille par ajout d'atomes, le cluster acquiert des propriétés assez spécifiques, mais dans le même temps, il est possible de créer des atomic clusters avec des structures désordonnées. voir la Figure 1.4 [22] De cette manière, les clusters, mettant en œuvre une propriété de taille, occupent un espace entre les molécules et les nanoparticules.

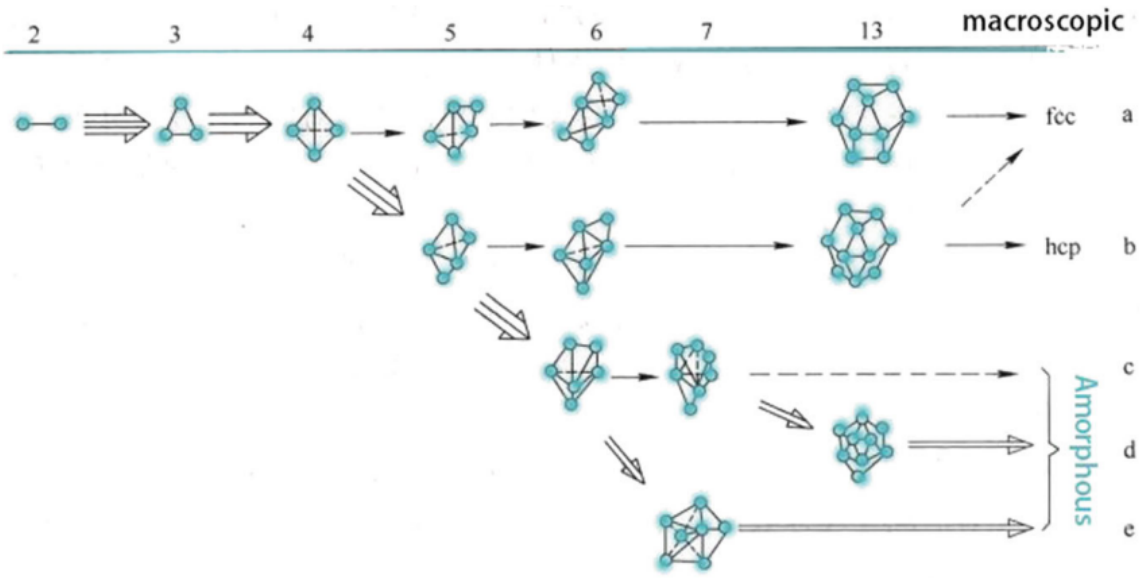


Figure 1.4: Évolution des atomes.

Les clusters sont utilisés comme des modèles pour étudier les propriétés des matériaux (surface et volume), en particulier dans le domaine de la catalyse, où ils permettent de comprendre les mécanismes d'action des catalyseurs [23].

1.4.1.2 Classification des clusters

La taille des clusters influence leur comportement physique et chimique. Par conséquent, les clusters atomiques peuvent être classés en fonction de leur composition et de leur structure comme suit :

A. Clusters atomiques :

Ces clusters constitués d'un seul type d'atome. Ils sont divisés en deux catégories principales [21] :

- **Clusters métalliques** (par exemple, Nan et Nin etc) ;
- **Clusters non métalliques :**
  - *Clusters de carbone* (par exemple, C_{60} C_{70} – fullerène etc) ;
  - *Clusters non carbonés* (B, P, S, Si).

1.4.1.3 Caractéristiques des Clusters

Les clusters atomiques présentent des caractéristiques uniques, telles que [21] :

- Une haute activité chimique.
- Un catalytique très élevée.
- Des effets de taille quantique.
- Des effets géométriques de taille en conductivité.
- Des effet des propriétés de conductivité et de supraconductivité, notamment dans les nanotubes de carbone.

1.4.1.4 L'importance de la recherche sur les clusters

Les propriétés chimiques et physiques des clusters sont un sujet d'étude très actuelle, définies en fonction de leur taille et de leur composition. Les propriétés des clusters sont en fonction du nombre d'atomes...ect. Parmi ces propriétés, on trouve le nombre magique, la structure en couches, l'effet de taille quantique et l'effet de surface [21]. L'étude des clusters permet d'acquérir des connaissances précieuses sur les propriétés fondamentales et les lois qui régissent la matière condensée, contribuant ainsi à une compréhension plus approfondie du comportement des matériaux aux niveaux moléculaire et atomique (Figure 1.5) [21, 24].

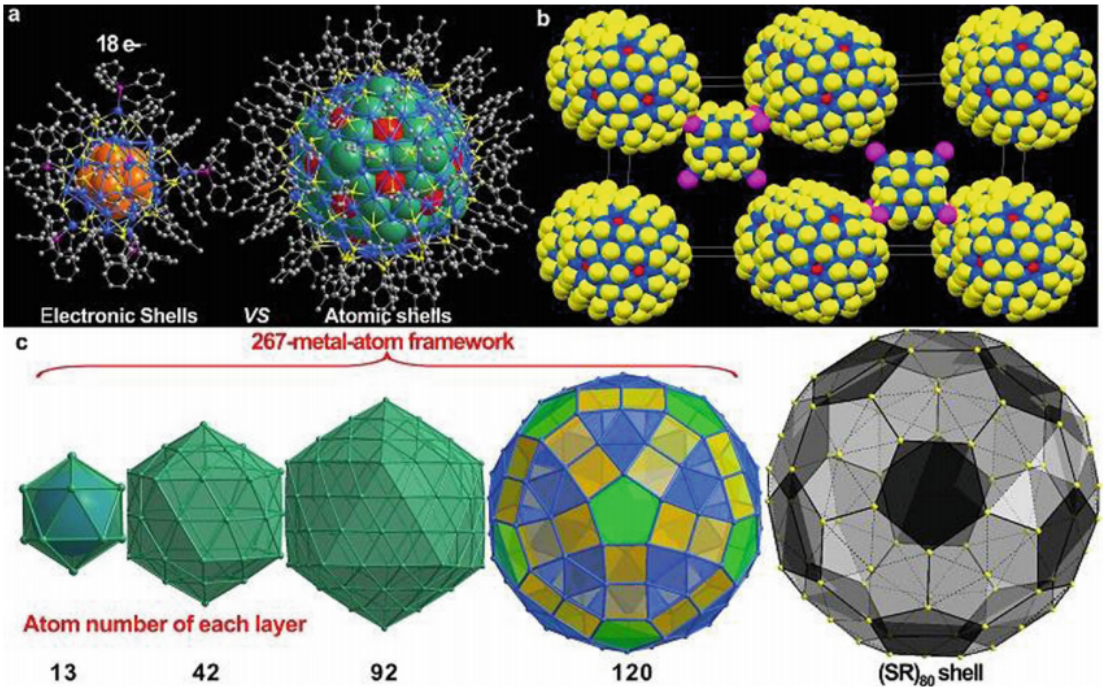


Figure 1.5: Structure des clusters métalliques avec différents nombres magiques.

1.4.2 Les nanoparticules

1.4.2.1 Définition

Les nanoparticules sont des particules solides qui ont habituellement une dimension comprise entre 1 et 100 nanomètres [21, 25]. En raison de leur très petite taille, elles présentent des propriétés physiques, chimiques et biologiques uniques, qui diffèrent de celles des matériaux en vac. Ces particules sont invisibles même avec un microscope optique et ne peuvent être observées qu'à l'aide de microscopes électroniques. voir la Figure 1.6 [26].

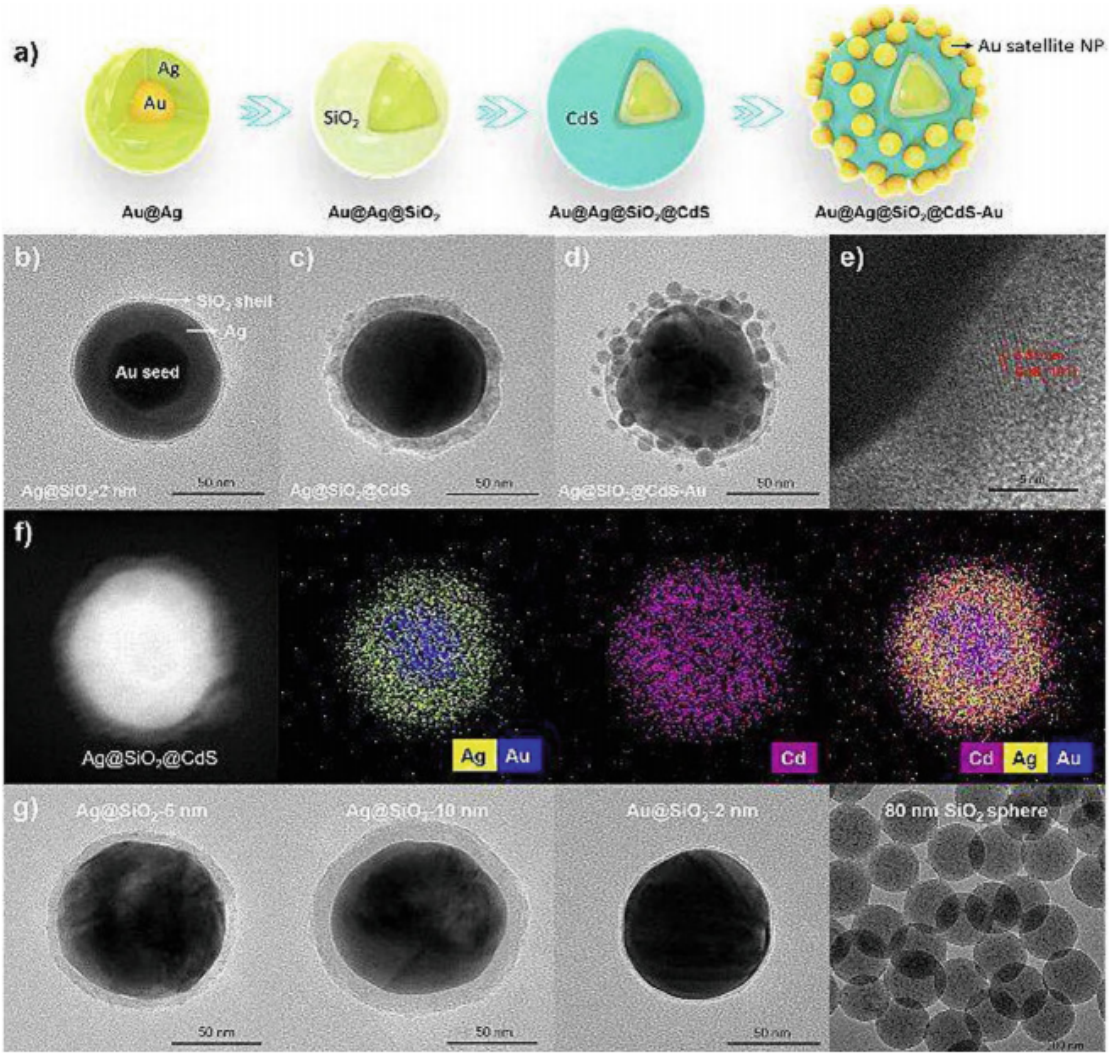


Figure 1.6: Les nanoparticules en plusieurs matériaux.

1.4.2.2 Les propriétés des nanoparticules

[25]

— **Propriétés optiques :** Elles sont altérées par le confinement quantique et la résonance plasmonique, provoquant des changements de couleur et d'interaction avec la lumière.

— **Propriétés magnétiques :** Elles sont modifiées, avec l'émergence de nouveaux phénomènes exploitables notamment en imagerie médicale ou en électronique.

— **Propriétés électriques :** Elles évoluent lorsque la taille est inférieure à la trajectoire libre moyenne des électrons, entraînant de nouveaux comportements conducteurs.

— **Propriétés de surface et chimiques** : Elles déterminent les interactions avec l'environnement. Des modifications de surface peuvent améliorer la stabilité et la fonctionnalité des nanoparticules.

— **Activité catalytique :** Elle augmente avec la réduction de la taille grâce à une surface plus active, ce qui favorise les réactions chimiques industrielles. Leur *rapport surface/volume élevé* influence fortement leurs caractéristiques.

— **Interactions biologiques :** Elles dépendent des propriétés de surface. Des revêtements, comme le PEG, peuvent améliorer la biocompatibilité et réduire la réponse immunitaire.

— **Toxicité :** Il s'agit d'un enjeu majeur, certaines nanoparticules peuvent causer induire du stress oxydatif ou des dommages cellulaires.

1.5 Les nanotubes de carbone

1.5.1 Historique

En 1991, Iijima a présenté des observations en microscopie TEM de microtubules cylindriques constitués d'atomes de carbone [27]. Qui sont par la suite appelés nanotubes de carbone CNTs à l'échelle nanométrique. Dans la même année, Iijima a également découvert les nanotubes de carbone à paroi multiples MWCNTs [27, 28] (Figure 1.7).

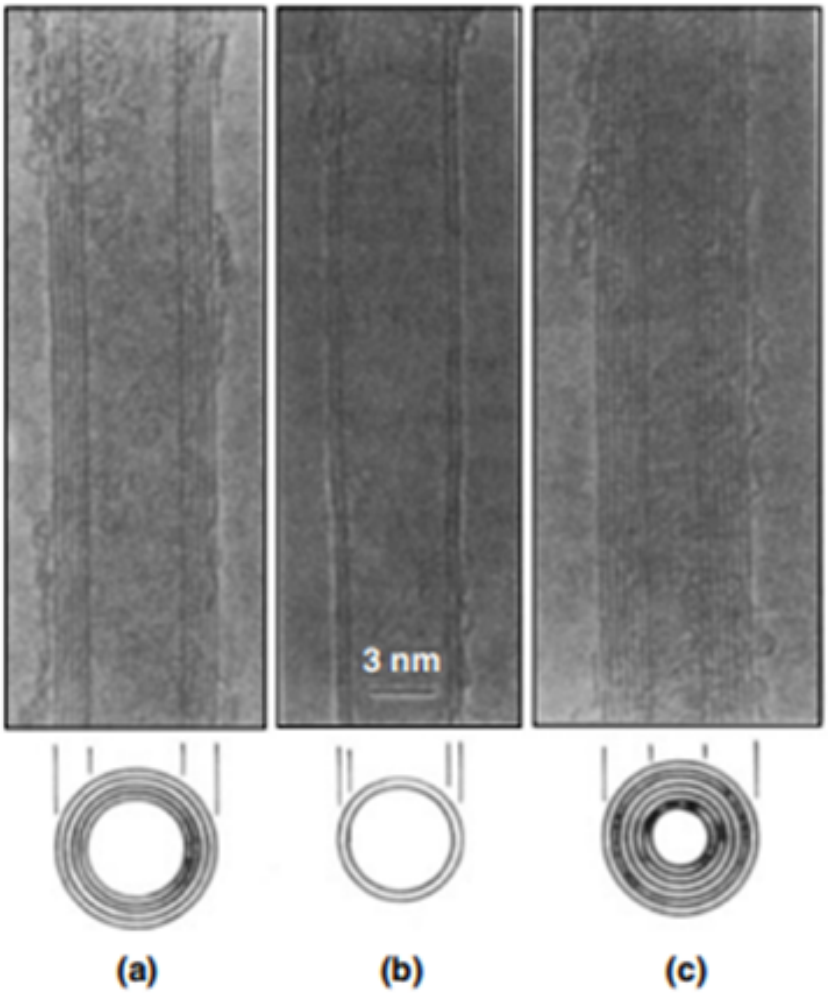


Figure 1.7: Nanotubes de carbone multiparois de différents diamètres.

En 1993, on a découvert un nouveau type de nanotubes de carbone, appelé nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) [29], (Voir Figure 1.8 [30]).

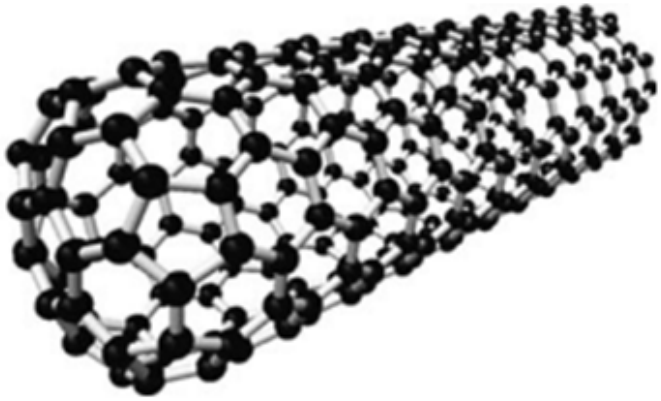


Figure 1.8: Nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT).

La structure des nanotubes de carbone présente une configuration hexagonale des atomes de carbone construits sur un réseau hexagonale en forme honeycomb comme celui du graphéne, mais enroulés en cylindre [30] (voir Figure 1.9).

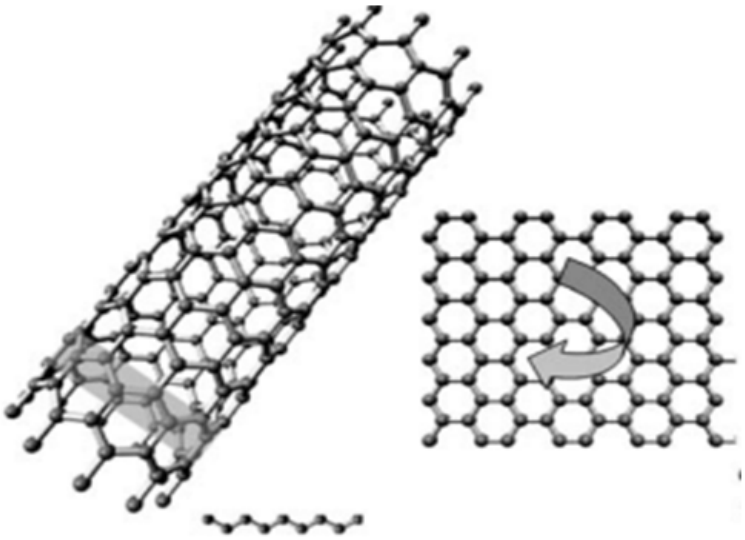


Figure 1.9: Un nanotube de carbone à paroi unique vu comme une feuille de graphène enroulée.

1.5.2 La structure et le paramètre fondamental des nanotubes de carbone

La Figure 1.10 illustre Le plan de la feuille 2D de graphène. À partir de ce plan, on explique les principaux paramètres de la structure des nanotubes de carbone ainsi que les relations essentielles qui les relient.

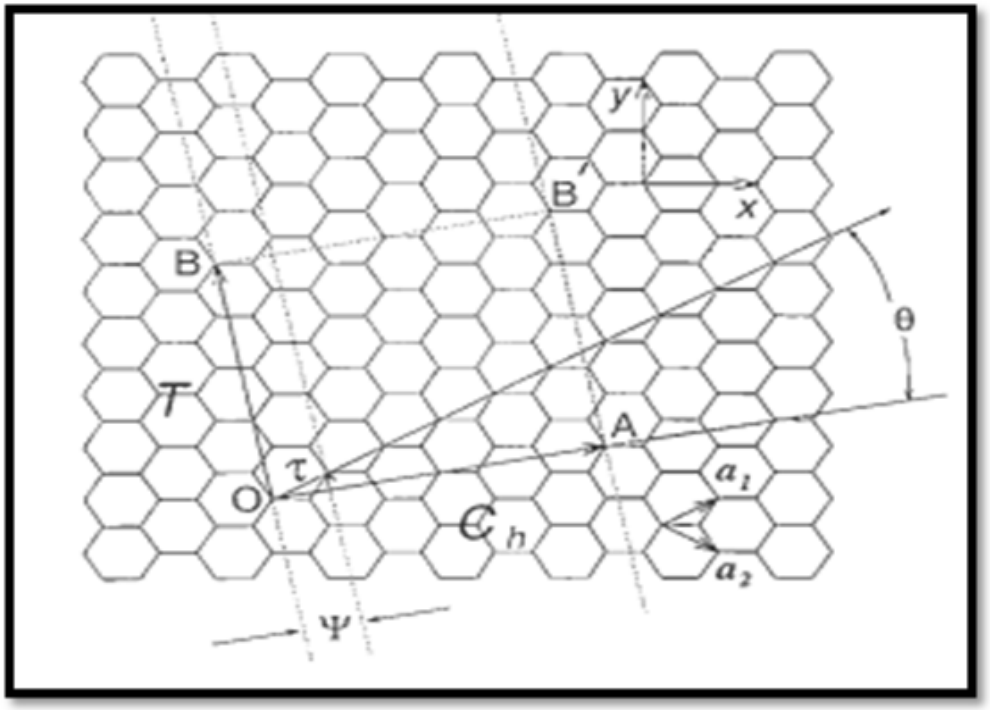


Figure 1.10: La feuille 2D de graphène avec le vecteur qui spésifié le nanotube chiral.

Dans l'espace réel, les vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ d'une cellule unitaire dans un réseau hexagonal sont définis comme suit :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right) \tag{1.3}$$

Le vecteur chiral $\vec{C}_h$ (ou $(\vec{OA})$ comme illustré à la Figure 1.10 [31, 32], est défini comme la somme de n fois le vecteur $\vec{a}_1$ et m fois le vecteur $\vec{a}_2$, où n et m sont des entiers représentant le nombre de vecteurs unitaires le long de deux directions spécifiques dans le réseau du graphène, s'écrivant comme suit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \tag{1.4}$$

Dans une feuille de graphène infinie, le couple (n, m) est un vecteur chiral qui définit l'enroulement de la feuille de graphène pour former un nanotube de carbone (CNT) [33]. Les valeurs de n et m définissent la symétrie de la géométrie du CNT. Si $n = m$, le vecteur chiral suit la direction armchair, et donc les CNTs sont appelés armchair (n, n). Si $n = 0 \neq m$, le vecteur chiral suit la direction zigzag, et dans ce cas, les nanotubes sont appelés zigzag $(n, 0)$. Enfin, si $n \neq m$, les CNTs sont appelés chiral (n, m). Les trois types de nanotubes de carbone sont illustrés à la Figure 1.11 [33].

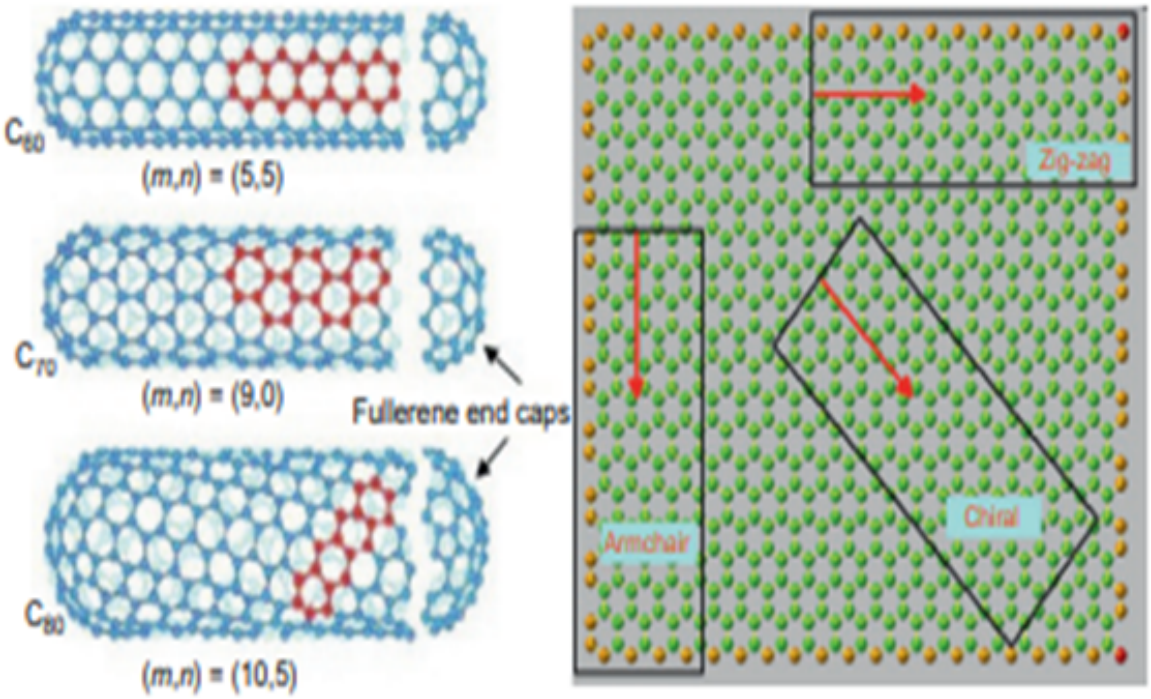


Figure 1.11: Les types de nanotubes de carbone.

Ainsi, la circonférence du nanotube est liée au diamètre $d_t = \frac{L}{\pi}$ et s'écrit comme suit :

$$L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{1.5}$$

Le vecteur de translation $\vec{T}$ du nanotube est :

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \tag{1.6}$$

Où t_1 et t_2 définissent la largeur d'une cellule unitaire et s'étendent de l'origine au premier point de réseau B dans le réseau honeycomb.

Le Tableau 1.2 résume les principaux paramètres de la structure des nanotubes de carbone ainsi que les relations fondamentales qui ont été abordées [31, 32].

Tableau 1.2 : Les paramètres des nanotubes de carbone.

Symbole	**Nom**	**Formule**
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	Les vecteurs de base $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$	$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}\right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right)$
$\vec{C}_h$	Vecteur chiral	$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$
L	Circonférence du nanotube	$L = \lvert\vec{C}_h\rvert = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$
d_t	Diamètre	$d_t = \frac{L}{\pi}$
$\vec{T}$	Vecteur de translation	$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$

1.5.3 Structure de bande

La structure géométrique des nanotubes de carbone est notamment influencée par leurs propriétés électroniques [34–36]. On peut expliquer cette sensibilité par la structure de bande unique de la feuille de graphène, qui a des états qui traversent le niveau de Fermi à deux points inéquivalents dans l'espace **k**, et également lié à la quantification du vecteur d'onde électronique dans la direction de l'axe circonférentiel [34].

La structure de bande d'un seul plan basal de graphite (graphène) est obtenue grâce à des calculs de tight-binding, comme illustré dans la Figure 1.12 [34]. Au point K de la zone de Brillouin, la dispersion des bandes π et π^* est linéaire au niveau de Fermi. En raison de l'occupation de la bande π et du vide de la bande π^*, on obtient une structure proche de celle de Fermi [34].

Les conditions aux limites périodiques sont liées à l'état du système. Si k est autorisé, alors le système adopte un comportement métallique avec une densité d'états non nulle au niveau de Fermi. Et si k n'est pas autorisé, le système agit comme un semi-conducteur avec des écarts d'énergie de taille variable [34].

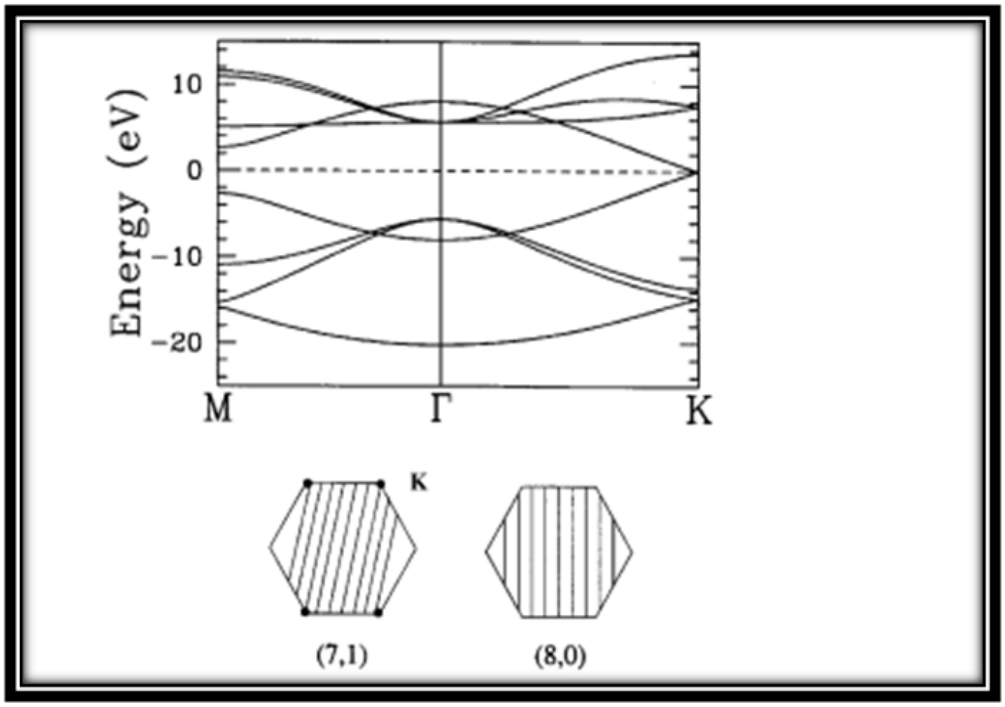


Figure 1.12: La structure de bande du graphène par calculs tight binding.

1.6 Graphéne

1.6.1 Structure cristallographique

Sur le plan historique, le graphène, comme expliqué précédemment, est le premier matériau bidimensionnel (2D) découvert. En effet, le réseau cristallin du graphène est un réseau en forme de "honeycomb" [37, 38], comme démontré sur la Figure 1.13. la configuration cristalline du graphène est constituée d'une maille élémentaire triangulaire [37, 38] comportant deux atomes A et B de carbone par maille, où $a = 1.42\,\text{Å}$ est la distance inter-atomique (du plus proche voisin) [37–39].

Dans la Figure 1.14(a), la définition des vecteurs de base dans l'espace réel est donnée comme suit [37, 38] :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}\left(3, \sqrt{3}\right), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}\left(3, -\sqrt{3}\right) \tag{1.7}$$

Chaque atome C du sous-réseau A est entouré de trois atomes du sous-réseau B, et relié par des vecteurs δ_1, δ_2, δ_3, comme représenté sur la Figure 1.13, s'écrivent [37, 38] :

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}\left(1, \sqrt{3}\right), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}\left(1, -\sqrt{3}\right), \quad \vec{\delta}_3 = a\left(-1, 0\right) \tag{1.8}$$

Dans la Figure 1.14(b), la définition des vecteurs de base $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ dans l'espace réciproque, est donnée comme suit [37,38] :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\left(1, \sqrt{3}\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\left(1, -\sqrt{3}\right) \tag{1.9}$$

La présence de deux points distincts K et K' , qui se trouvent aux extrémités de la zone de Brillouin, influence fortement les propriétés électroniques du graphène. Les points de haute symétrie sont :

$$\vec{K'} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \tag{1.10}$$

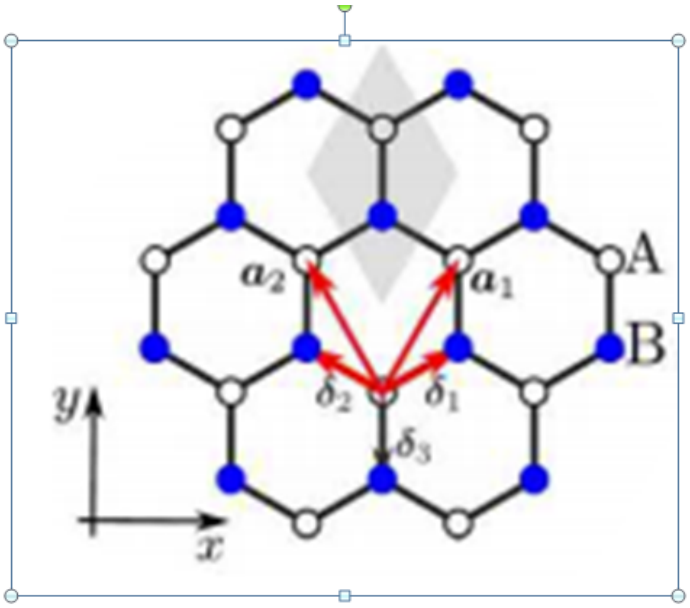


Figure 1.13: Le réseau cristallin du graphèneet sa structure hexagonale.

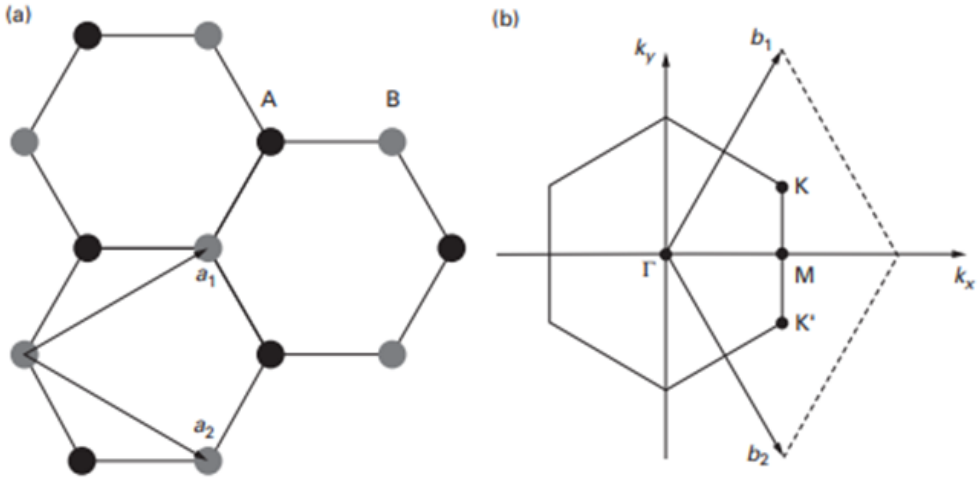


Figure 1.14: (a) Réseau direct du graphène,(b) Réseau réciproque du graphène.

1.6.2 Structure de bande

En 1946, P.R. Wallace a écrit les premiers articles sur la structure de bande du graphène [39, 40]. Le calcul de la structure de bande électronique du graphène a été réalisé de façon simple.

Par le modèle dit « tight-binding » par Wallace en 1947 où il a offert la première description des bandes π et π^* [40]. Cette approche a été adoptée pour expliquer les bandes π et π^* dans le graphène [41, 42].

Dans le graphène, chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence. Trois d'entre eux forment des liaisons covalentes dans le plan avec les voisins les plus proches [43]. La contribution de ces électrons appartenant aux orbitales σ hybrides sp^2 [42] est négligée [37].

L'orbitale π contient le dernier électron [43]. Par conséquent, l'Hamiltonien a été écrit sous cette forme, où seules les orbitales π étaient considérées [37].

$$H_0 = -t_0 \sum_r \sum_{n=1}^{3} \left(a_r^\dagger b_{r+\delta_n} + \text{H.C.} \right) \tag{1.11}$$

Où $t_0 = 2.7\,\text{eV}$ est l'intégrale de transfert.

Avec

$$a_r^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik\cdot r} a_k^\dagger, \quad b_{r+\delta_n} \tag{1.12}$$

Sont les opérateurs de création et d'annihilation des électrons sur les sous-réseaux A et B [37].

Ainsi,

$$a_r^\dagger = a_k, \quad b_{r+\delta_n} = a_k, \tag{1.13}$$

Où k est le vecteur d'onde. L'hamiltonien s'écrit alors :

$$H_0 = -t_0 \sum_r \sum_{n=1}^{3} \left(a_k b_{k+\delta_n} + \text{H.C.}\right). \tag{1.14}$$

L'hamiltonien à liaison forte est donc décrit par une matrice 2×2 :

$$\begin{pmatrix} 0 & H_{AB}(k) \\ H_{AB}^*(k) & 0 \end{pmatrix}$$

Avec $H_{AB}^*(k) = -t_0 f(k)$, où $f(k)$ est défini par :

$$f(k) = \sum_{n=1}^{3} e^{-ik\cdot\delta_n} = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \tag{1.15}$$

La relation de dispersion découlant du graphène est :

$$E(k) = \pm t_0 \left| \sum_{n=1}^{3} e^{-ik\cdot\delta_n} \right|. \tag{1.16}$$

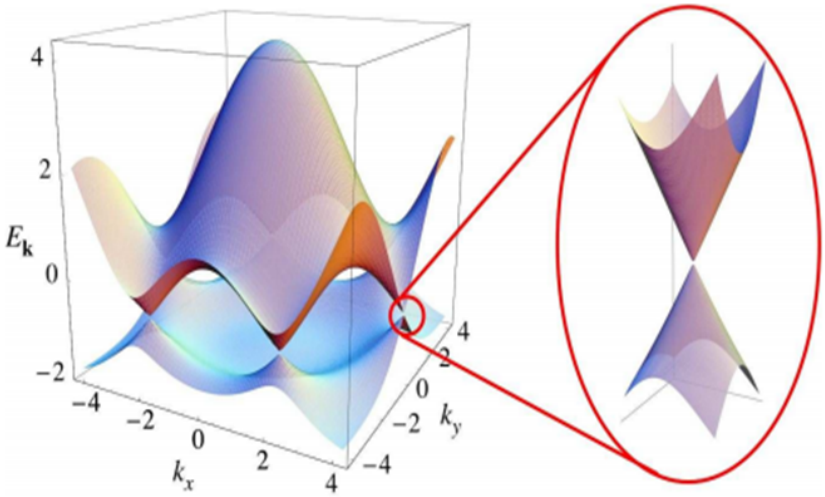


Figure 1.15: (a) Structure de bande du graphène (b) Agrandissement de la structure.

La structure de bande électronique du graphène est illustrée dans la Figure 1.15 [39]. Les deux bandes d'énergie du graphène sont symétriques, ce qui signifie que la bande de valence et la bande de conduction se rencontrent en six points coniques [44].

Ces points de dégénérescence coïncident avec les six points situés dans la zone de

Brillouin (K et K').

Ainsi, à cause de l'arrangement hexagonal des atomes de carbone dans le réseau et aussi de l'espacement du réseau, il n'y a pas de bande interdite entre les deux bandes d'énergie du graphène, comme montré sur la Figure 1.16 [45,46]. Par conséquent, le graphène peut être classé comme un semi-conducteur sans gap [38,47].

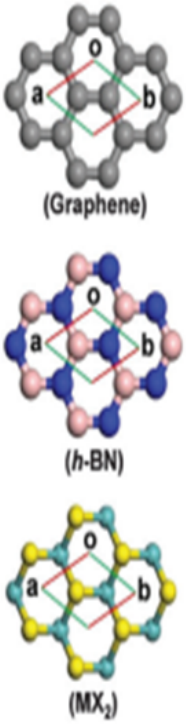
Si on prend $k = K^D + q$, on obtient :

$$E(k) = E(q) = \pm h v_F |q|, \tag{1.17}$$

Avec v_F étant la vitesse de Fermi, donnée par :

$$v_F = \frac{3t_0 a}{2\hbar} \tag{1.18}$$

Où t_0 est l'intégrale de transfert et a est la constante de réseau [37,39,40].



2D crystals	a=b (Å)	Lattice mismatch (%)
Graphene	2.464	0
h-BN	2.504	1.6
MoS_2	3.148	27.8
WS_2	3.154	28.0
VS_2	3.221	30.7
$MoSe_2$	3.289	33.5
WSe_2	3.286	33.4
SnS_2	3.645	47.9

Figure 1.16: Un tableau montrant la structure et l'espacement des réseaux du graphène et d'autres cristaux 2D.

1.6.3 Applications du graphène

Les matériaux à base de graphène pourraient aussi être utilisés dans les dispositifs de mémoire comme électrodes transparentes, accepteurs d'électrons et absorbeurs de lumière pour les cellules photovoltaïques [48]. Le graphène dopé au lithium a été utilisé pour les applications de stockage et pourrait aussi être utilisé pour l'adsorption d'hydrogène [49].

Pour le stockage de l'énergie, le graphène dopé à l'azote peut servir comme électro-catalyseur pour les piles à combustible ou comme anode dans les batteries lithium-ion. Dans le domaine des énergies renouvelables, l'utilisation de lentilles nanométriques à base de graphène bidimensionnel (2D), intégrées sur la surface des panneaux solaires, dans le but d'améliorer l'efficacité de conversion photovoltaïque [50].

Dans la nanomédecine, le graphène-NP hybride peut être utilisé pour diverses bioapplications [51], parmi lesquelles les biocapteurs [52], les thérapies photothermiques [53], ainsi que les cellules souches et le génie tissulaire [54]. Le graphène pourrait aussi être utilisé en chimiothérapie pour le traitement du cancer [55].

Il y a d'autres applications du graphène qui sont illustrées à la Figure 1.17 [56].

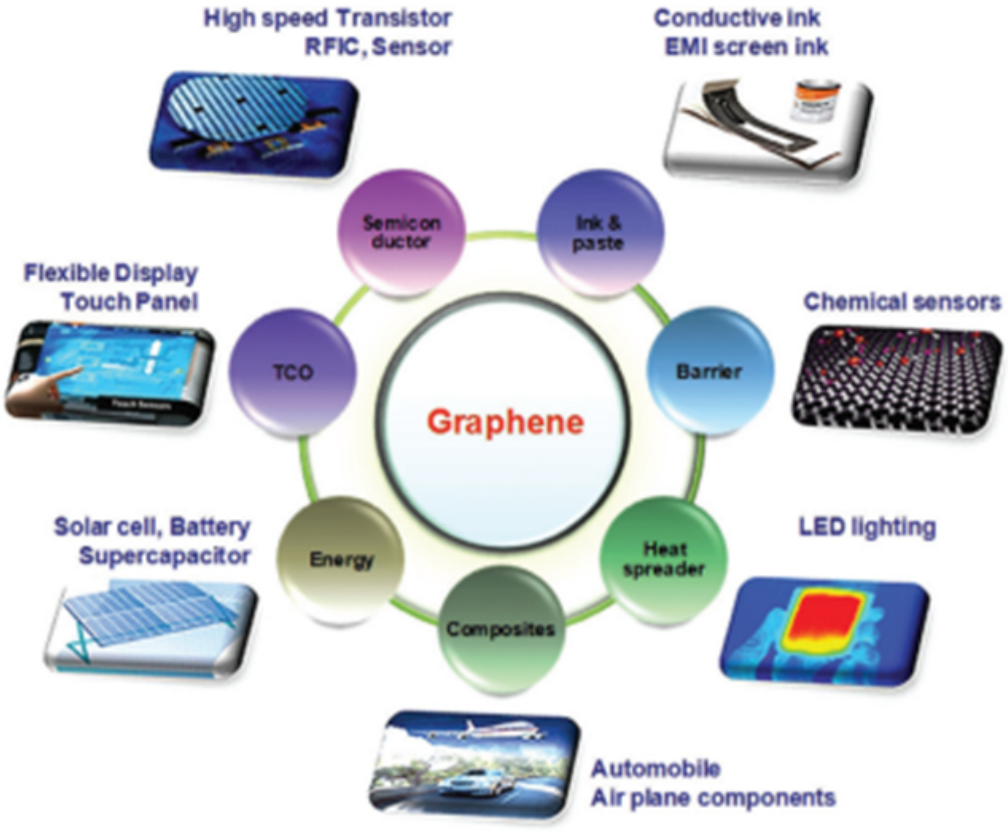


Figure 1.17: Les applications du graphène.

1.7 Applications des nanomatériaux

La Figure 1.18 [57] est la démonstration des applications des nanomatériaux dans des divers domaines.



Figure 1.18: Les applications des nanomatériaux.

1.8 Conclusion

Les nanomatériaux, et plus particulièrement les nanomatériaux bidimensionnels, représentent une avancée majeure rendue possible grâce aux nanotechnologies. Leurs propriétés remarquables, résultant de leur structure atomique unique, ouvrent la voie à des applications innovantes dans des domaines technologiques de pointe.

Cependant, malgré les progrès considérables réalisés, plusieurs défis restent à relever, notamment en matière de production à grande échelle, de contrôle des propriétés à l'échelle industrielle, ainsi que d'évaluation de leur impact sur la santé et l'environnement.

Ainsi, la recherche sur les nanomatériaux 2D demeure un domaine dynamique et prometteur, porteur d'innovations qui pourraient transformer durablement de nombreux secteurs scientifiques et industriels.

Chapitre 2

Généralités sur la thermodynamique

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, on revient sur les principes fondamentaux de la thermodynamique classique et on s'étend à la thermodynamique des petits systèmes, en mettant l'accent sur le rôle et la formulation des équations d'état, qui est particulièrement importante pour ses applications.

La thermodynamique des petits systèmes, quant à elle, s'intéresse aux systèmes à l'échelle microscopique, en mettant l'accent sur l'importance des fluctuations et des effets de non-équilibre.

Nous présenterons les principes fondamentaux de la thermodynamique que nous utiliserons tout au long du texte.

L'introduction à la thermodynamique classique expose les principes fondamentaux qui régissent les transferts d'énergie et la transformation de la matière [58]. La caractérisation du comportement des systèmes à grande échelle, généralement dans des conditions d'équilibre, repose sur des concepts tels que l'énergie interne, l'entropie et les lois de la thermodynamique.

L'analyse des systèmes thermodynamiques implique tout d'abord une description de leur état à l'aide de paramètres macroscopiques tels que la masse, l'énergie, la température et la pression. De plus, des équations d'état sont développées en établissant des relations entre ces grandeurs pour caractériser les systèmes en équilibre.

Les petits systèmes sont des objets constitués d'un nombre restreint et réduit de particules, généralement observées à l'échelle mésoscopique et nanométrique [59].

Ces systèmes ont récemment été très intéressés par l'apparition des techniques de micromanipulation et des nanotechnologies au sein de la communauté scientifique.

La figure 2.1 met en évidence l'intégration des relations de fluctuation aux théories

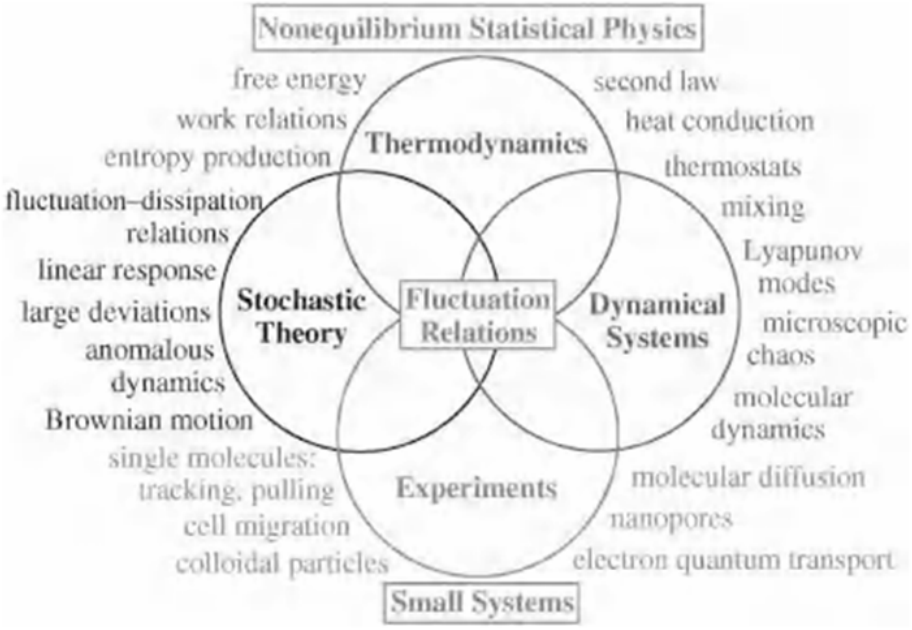


Figure 2.1: Relation de fluctuations.

existantes sur les systèmes de petite taille [59]. La thermodynamique est une science qui étudie les phénomènes macroscopiques [60–63].

2.2 Définition générale d'un système

La classification d'un système dépend de ses interactions avec l'environnement extérieur [64], comme indiqué dans la Figure 2.2 Il peut être divisé en quatre types :

1. **Système ouvert :** L'énergie et la matière peuvent être échangées avec l'environnement. Des exemples incluent un réacteur chimique à ciel ouvert, un feu de bois ou une cellule électrolytique.
2. **Système fermé :** Un système fermé peut échanger de l'énergie, mais pas de matière, avec son environnement. Des exemples incluent le système de refroidissement d'un réfrigérateur ou un moteur de voiture.
3. **Système adiabatique :** Aucun échange d'énergie n'a lieu avec l'environnement extérieur.
4. **Système isolé :** Aucun échange, ni d'énergie ni de matière, n'a lieu avec l'environnement.

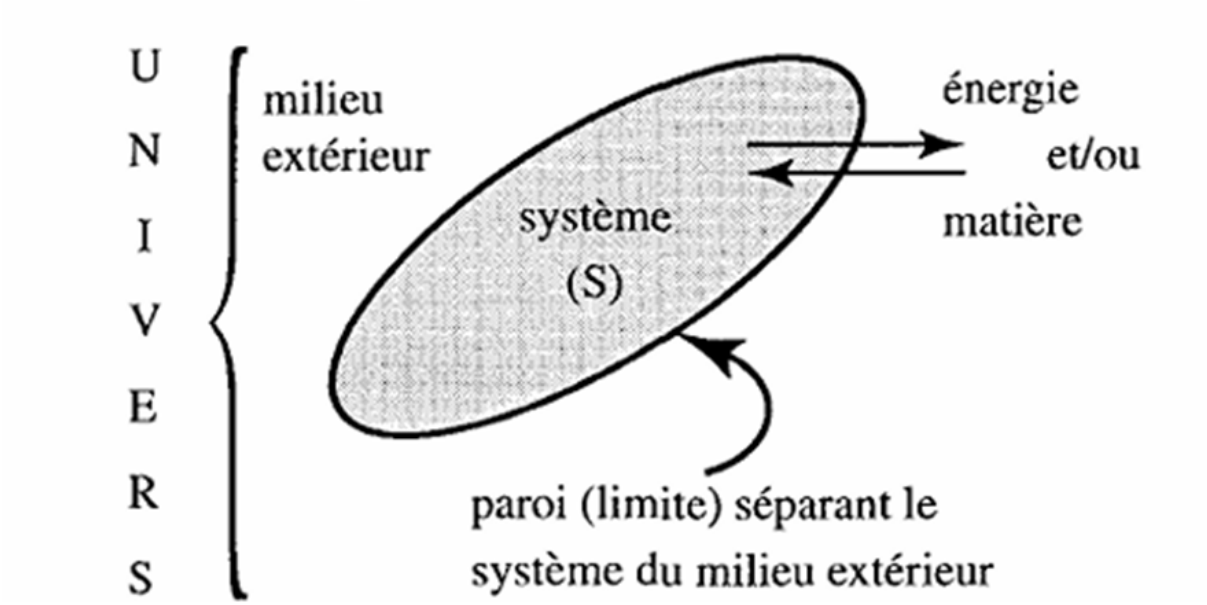


Figure 2.2: Système, environnement extérieur.

L'état thermodynamique d'un système [64, 65] est caractérisé par des grandeurs telles que le volume (V), la pression (p), la température (T) et l'énergie (E). Parmi ces grandeurs définir de manière macroscopique certaines sont dépendant la quantité de matière tandis que d'autres ne l'ont pas [58] Celles-ci sont les variables thermodynamiques.

2.3 Les variables d'état

En résumé, les variables d'état sont des grandeurs fondamentales thermodynamiques relatives à l'état macroscopique d'un système, telles que la masse (m), la pression (P), le volume (V), la concentration (C), la densité (d), la température de changement d'état (T), et d'autres, qui définissent l'état du système.

2.3.1 Variables extensives et intensives

Les variables d'état sont classées en deux catégories : les variables extensives et les variables intensives [58].

1. **Les variables extensives :** Dépendent de la quantité de matière présente dans le système, telles que la masse (m), le nombre de moles (n), l'énergie (E), le volume (V) et la charge électrique (q) [64], entre autres.

2. **Les variables intensives :** Quant à elles, ne dépendent pas de la quantité de matière dans le système. Cela inclut la température (T), la pression (P), la concentration (C_i) [64], la densité (ρ) [64], le potentiel redox (E) [64], etc.

Exemple [64] : Prenons 1 litre d'une solution de H_2SO_4 à 0,25 mol de concentration. Un litre d'eau à une température de 25 °C est ajouté à deux litres d'une solution de H_2SO_4 à 0,1 mol·L^{-1}, également à 25 °C.

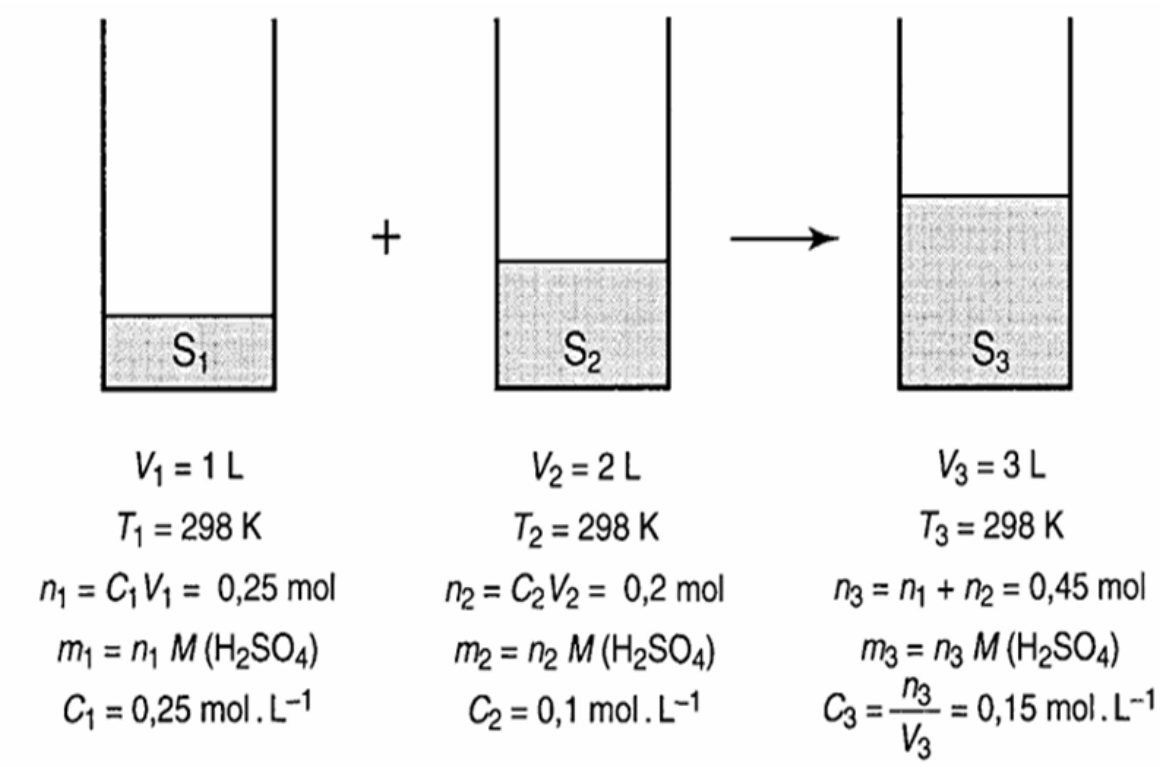


Figure 2.3: Exemple.

Solution [64] : On obtient le système S_3 en réunissant S_1 et S_2. Le volume $\frac{1}{3}$ est la somme des deux volumes l_i et $\frac{1}{2}$, et la masse m_y est la somme des deux masses m_i et m_a. Cependant, la température reste constante. La concentration C_g évolue, mais elle ne correspond pas à la somme de $(C_i + C_g)$.

2.3.2 Les variables de Gibbs (T, P, ...,)

Dans le domaine de la thermodynamique statistique, les variables de Gibbs sont des paramètres thermodynamiques employés afin de définir les systèmes. La définition de l'état du système est basée sur des grandeurs physico-chimiques [64].

Les principales variables physiques de Gibbs qui définissent l'état thermodynamique du système sont les suivantes :

— T : Température thermodynamique en kelvin (K).

— P : Pression en pascal (Pa) ou en bar, $1\,\mathrm{Pa} = 1\,\mathrm{N/m^2}$.

— V : Volume en $\mathrm{m^3}$ ou en litre (L), $1\,\mathrm{m^3} = 1000\,\mathrm{L}$.

Les principales variables chimiques de Gibbs qui déterminent la composition chimique du système sont les suivantes :

— X_i : Fraction molaire.

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \tag{2.1}$$

— P_i : Pression partielle du constituant A_i.
Pour un gaz parfait : $P_i V = n_i RT$

$$P_i = \frac{n_i}{n} P = X_i P \tag{2.2}$$

— C_i : Concentration molaire du constituant A_i.

$$C_i = \frac{n_i}{V} = [A_i] \tag{2.3}$$

— M_i : Concentration molaire du constituant A_i.

$$m_i = \frac{n_i}{m_{\mathrm{solv}}} \tag{2.4}$$

2.4 Les lois thermodynamiques

La première loi de la thermodynamique représente le principe de la conservation de l'énergie [66].

Elle indique que la chaleur fournie à un système, ainsi que le travail effectué sur ce système, entraînent une augmentation de l'énergie interne du système. Sous sa forme la plus courante, la première loi s'exprime ainsi :

$$\Delta U = Q - W \tag{2.5}$$

Où :

— ΔU : désigne le changement de l'énergie interne du système.

— Q : est la chaleur fournie au système.

— W : est le travail effectué par le système sur son environnement.

Cette loi signifie que l'énergie totale dans un système isolé reste toujour constante. L'énergie peut pénétrer dans le système en tant que chaleur ou en tant que travail.

Le principe fondamental de la deuxième loi de la thermodynamique aborde la direction des processus naturels et la notion d'entropie [66].

— L'entropie d'un système est définie de la manière suivante :

Si en ajoutant réversiblement une quantité de chaleur dQ à un système à température T, on obtient l'augmentation de l'entropie du système par :

$$dS = \frac{dQ}{T} \tag{2.6}$$

Où :

— dS : est le changement d'entropie du système.

— Q : est la chaleur échangée.

— T : est la température à laquelle l'échange de chaleur a lieu.

La température absolue zéro ($T = 0$), l'entropie atteint sa valeur minimale, comme l'indique la troisième loi de la thermodynamique.

Cette inégalité montre que pour tout processus spontané, l'entropie totale du système et de ses environs doit augmenter. Pour les processus réversibles, $\frac{dQ}{T} = ds$, tandis que pour les processus irréversibles, le changement d'entropie est strictement supérieur à $\frac{Q}{T}$ et augmente toujours.

Exemple : la quantité totale d'entropie dS qui a été transférée est la variation d'entropie pour passer de l'état A à l'état B par cette transformation réversible particulière Figure 2.4 [66]. Cela inclut la somme de l'entropie extraite des petits réservoirs et transmise à une température unitaire Figure 2.5 [66].

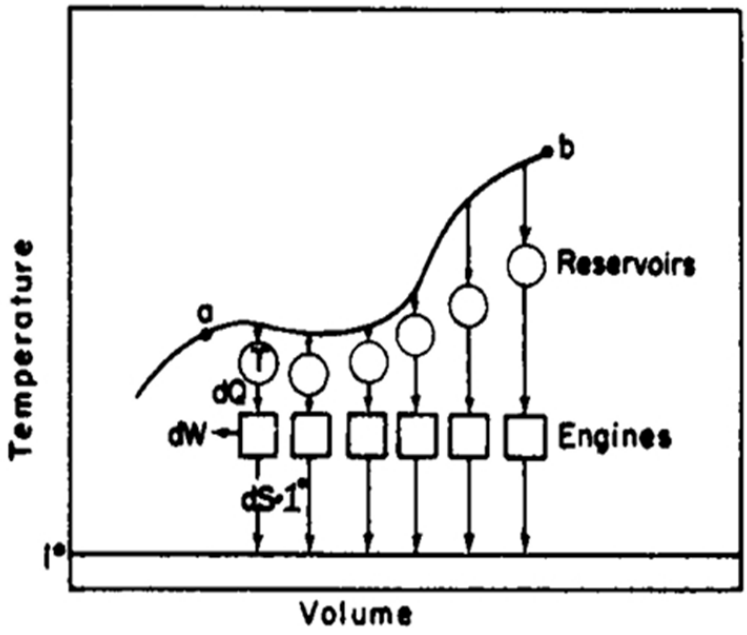


Figure 2.4: La variation d'entropie pour passer de l'état A à l'état B par cette transformation réversible.

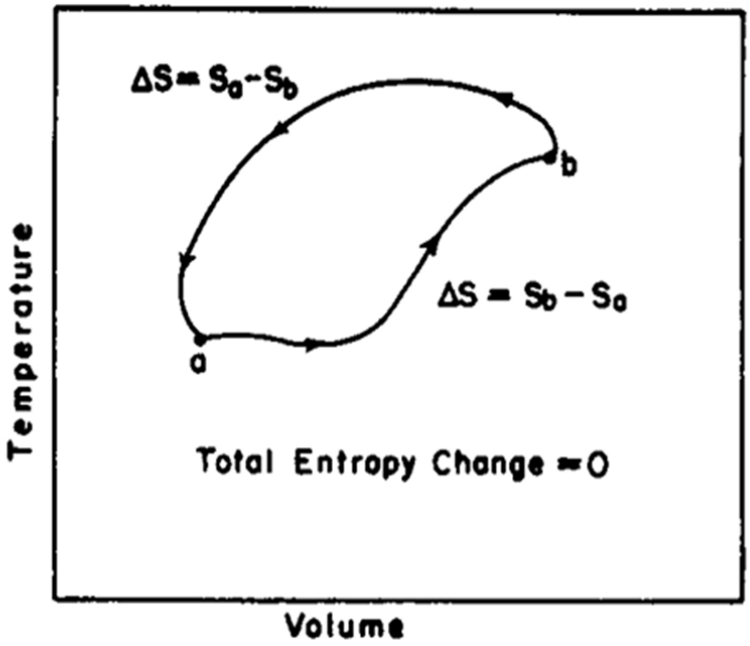


Figure 2.5: Changement d'entropie dans un cycle réversible.

2.5 Équations thermodynamiques

En thermodynamique, on distingue deux catégories d'équations : les équations d'état et les équations fondamentales. Dans le tableau suivant [67], nous exposerons les équations d'état et les équations fondamentales pour chaque potentiel.

Tableau 2.1 : Équations thermodynamiques.

$U = U(S,V)$	$A = A(V,T)$
$T(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$	$S(T,V) = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$
$p(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	$p(T,V) = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$
$G = G(T,p)$	$H = H(S,p)$
$S(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$	$T(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p$
$V(T,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$	$V(S,p) = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$

2.5.1 Équations d'état

Dans un système thermodynamique, les équations d'état relient les variables comme la pression (P), le volume (V) et la température (T). Ces relations entre les variables sont établies par ces équations, mais ne permettent pas de définir un système thermodynamique entièrement.

L'équation d'état d'un gaz prend la forme $F(P,T,V) = 0$, exprimant la relation entre la pression (P), la température (T) et le volume (V) [58].

2.5.1.1 Le gaz parfait

Le gaz parfait constitue un modèle simplifié mais fondamental en thermodynamique. Son équation d'état s'exprime par :

$$PV = nRT \tag{2.7}$$

Où :

— P : est représente la pression,

— V : est représente le volume,

— T est : représente la température,
— n est : la quantité de matière (en moles),
— R est : la constante universelle des gaz parfaits.

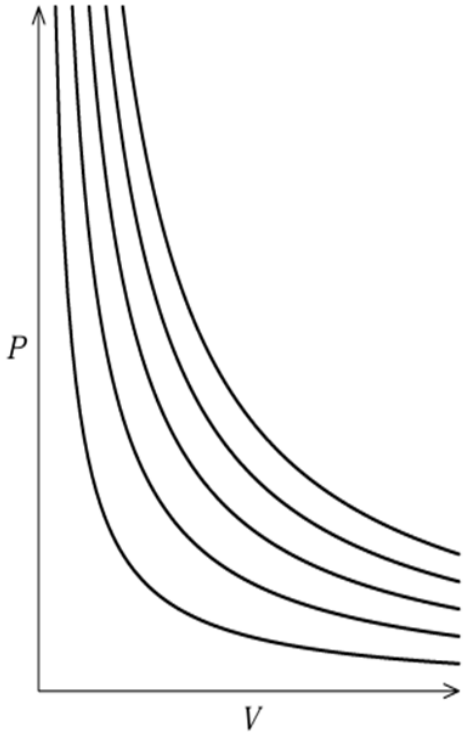


Figure 2.6: L'evolution de la pression P en fonction du volume V dans le gaz parfait.

La représentation graphique (Figure 2.6) [67] illustre comment la pression varie en fonction du volume dans le modèle des gaz parfaits pour différentes températures.

Dans le diagramme P-V, les courbes présentées dans la figure représentent les isothermes T = constante d'un gaz. Les observations expérimentales montrent qu'à des températures élevées et des pressions faibles, ces isothermes suivent approximativement un comportement hyperbolique décrit par [58] :

$$PV = \text{constante}$$

2.5.2 L'équation fondamentale de Gibbs

En thermodynamique, l'équation fondamentale de Gibbs pour un système fermé est une relation essentielle qui associe l'énergie interne U de Gibbs, différentiable par rapport à chaque variable. Elle est définie comme suit :

La fonction qui exprime la relation fondamentale sous la forme :

$$U = (S, V) \tag{2.8}$$

L'expression différentielle de l'énergie interne est donnée par :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS \tag{2.9}$$

Avec :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right), \quad P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) \tag{2.10}$$

Ainsi, l'équation fondamentale peut être exprimée comme suit [63] :

$$dU = PdV + TdS \tag{2.11}$$

Où :
— U : est l'énergie interne du système,
— V : est le volume du système,
— P : est la pression,
— S : est l'entropie,
— T : est la température.

2.5.2.1 L'équation fondamentale de Gibbs avec plusieurs constituants

L'équation fondamentale de Gibbs pour un système ouvert en équilibre décrit le potentiel chimique μ^i lié à la forme de Gibbs.

L'énergie interne U dépend des variables S, V et N_i, où N_i représente le nombre de moles du constituant i, et peut être exprimée sous la forme suivante [67] :

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \ldots, N^{N_C}) \tag{2.12}$$

L'expression différentielle de l'énergie interne est donnée par :

$$dU = \frac{\partial U}{\partial V} dV + \frac{\partial U}{\partial S} dS + \sum_{i=1}^{N_C} \frac{\partial U}{\partial N^i} dN^i \tag{2.13}$$

Où :

$$\mu_i = \frac{\partial U}{\partial N^i}, \quad i = 1, 2, \ldots, N^C \tag{2.14}$$

Ainsi, l'équation fondamentale peut être exprimée comme suit :

$$dU = PdV - TdS + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.15}$$

Où :

— U : est l'énergie libre de Gibbs,

— V : est le volume du système,

— P : est la pression,

— S : est l'entropie,

— T : est la température,

— μ_i : est le potentiel chimique du constituant i,

— N^i : est le nombre de moles du constituant i.

Les expressions formelles pour les différentes fonctions thermodynamiques introduites à partir de U sont déduites par transformation de Legendre [60].

2.6 Types de potentiels thermodynamiques

Les différentes fonctions thermodynamiques sont définies comme suit :

$$H = U + PV \tag{2.16}$$

$$A = U - TS \tag{2.17}$$

$$G = U - TS + PV = H - TS \tag{2.18}$$

Où :

— U : est l'énergie interne,

— H : est l'enthalpie,

— A : est l'énergie libre,

— G : est l'enthalpie libre.

Les différentes relations différentielles associées à ces fonctions sont données par :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.19}$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.20}$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.21}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.22}$$

Ces équations représentent des potentiels thermodynamiques.

2.7 Thermodynamique des petits systèmes

Dans la thermodynamique des petits systèmes, les relations thermodynamiques sont plus nombreuses que dans la thermodynamique macroscopique.

Dans ce chapitre, notre objectif est de mettre en évidence les équations les plus importantes et les plus utiles. Nous commençons par les équations de base N, p et T, en considérant N, p et T comme variables indépendantes.

2.7.1 Relations thermodynamiques et enthalpie libre

Les relations fondamentales dans les petits systèmes sont données par les équations suivantes :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^{N_C} \mu_i dN^i \tag{2.23}$$

$$U = TdS - PdV + \mu dN \tag{2.24}$$

Dans ce contexte, nous continuons à utiliser des "barres" de moyenne (sur U et V) en raison des informations qu'elles apportent [7].

$$d\bar{U} = TdS - Pd\bar{V} + \mu dN \tag{2.25}$$

$$\bar{U} = TS - P\bar{V} + \mu\hat{N} \tag{2.26}$$

En utilisant $U = (\hat{\mu} - \mu)$, nous obtenons :

$$d(\hat{\mu}N) = -SdT + \bar{V}dP + \mu dN \tag{2.27}$$

$$du = d[N(\hat{\mu} - \mu)] = -SdT + \bar{V}dP - Nd\mu \tag{2.28}$$

Nous définissons maintenant l'expression pour l'enthalpie, l'enthalpie libre, et l'énergie libre comme suit :

$$H = \bar{U} + P\bar{V} \tag{2.29}$$

$$A = \bar{U} - TS \tag{2.30}$$

$$G = \bar{U} - TS + P\bar{V} = H - TS \tag{2.31}$$

Dans cette situation, $G = \hat{\mu}\bar{N}$. De plus, nous avons :

$$dH = TdS + \bar{V}dP + \mu dN \tag{2.32}$$

$$dA = -SdT - pd\bar{V} + \mu dN \tag{2.33}$$

En utilisant les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial(\hat{\mu}N)}{\partial T}\right)_{P,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial\hat{\mu}}{\partial T}\right)_{P,N} = -\frac{S}{N} \tag{2.34}$$

$$\left(\frac{\partial(\hat{\mu}N)}{\partial P}\right)_{T,N} = \bar{V}, \quad \left(\frac{\partial\hat{\mu}}{\partial P}\right)_{T,N} = \frac{\bar{V}}{N} \tag{2.35}$$

$$\left(\frac{\partial(\hat{\mu}N)}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu, \quad \left(\frac{\partial\hat{\mu}}{\partial N}\right)_{T,P} = \frac{\mu - \hat{\mu}}{N} \tag{2.36}$$

Par conséquent, nous avons :

$$d\hat{\mu} = -\frac{S}{N}dT + \frac{\bar{V}}{N}dP - \frac{U}{N^2}dN \tag{2.37}$$

$$(\hat{\mu} - \mu)dN = -SdT + \bar{V}dP - Nd\hat{\mu} \tag{2.38}$$

En utilisant les relations de Maxwell suivantes :

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{2.39}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N} \tag{2.40}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N} \tag{2.41}$$

Nous avons également :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,P} = -\frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,P} \tag{2.42}$$

En remplaçant ces relations dans l'équation suivante, nous obtenons :

$$dU = d[N(\hat{\mu} - \mu)] = -SdT + \bar{V}dP - Nd\mu \tag{2.43}$$

Finalement, nous trouvons :

$$d\mu = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} dT + \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial N}\right)_{T,P} dP - \frac{1}{N}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,P} dN \tag{2.44}$$

2.7.2 Relations d'équations d'état et transitions de phase

Dans les petits systèmes, les transitions de phase ne seront pas entièrement claires comme dans les systèmes macroscopiques. Dans les systèmes finis, la transition aura toujours une certaine gradualité. On le voit dans la Figure 2.7 [7]. La courbe $p - \bar{V}$ est approximativement arrondie en A et B, tandis que la courbe AB n'est pas horizontale [7].

En utilisant les relations de Maxwell suivantes :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V},N} \tag{2.45}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,\bar{V}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{\bar{V},N} \tag{2.46}$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,\bar{V}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{V}}\right)_{T,N} \tag{2.47}$$

Donc :

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial P}\right)_{T,N} = -\frac{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{V},N}} \tag{2.48}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{P,\bar{V}} = -\frac{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial N}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_{P,N}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{T,N} \tag{2.49}$$

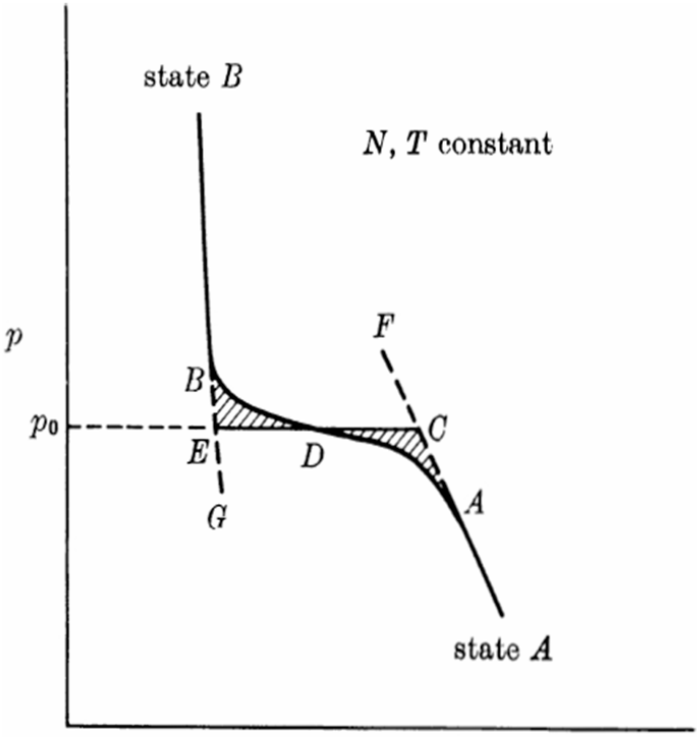


Figure 2.7: $p - \bar{V}$ isotherme pour un petit système à une température.

2.8 Les fluctuations

Les fluctuations correspondent aux changements spontanés et aléatoires des variables physiques comme l'énergie, la température, la pression et le nombre de particules, ou d'autres propriétés macroscopiques du système. Elles sont particulièrement visibles dans les petits systèmes [68].

2.8.1 Types de fluctuations

— **Fluctuations d'énergie :** Variations de l'énergie totale du système..
— **Fluctuations du nombre de particules :** Changements dans le nombre de particules au sein d'un volume spécifique, notamment dans des systèmes tels que les gaz ou les liquides.

— **Fluctuations de pression ou de volume :** Ces fluctuations se produisent lorsque la pression ou le volume change en fonction de la température ou d'autres paramètres.

Dans la thermodynamique des petits systèmes, comme ceux étudiés par Hill, les fluctuations d'équilibre (comme celles de l'énergie, du nombre de particules, ou de la pression) jouent un rôle essentiel et nécessitent une étude pour une compréhension précise des comportements thermodynamiques [68].

Hill explore comment les fluctuations peuvent influencer des surfaces non uniformes. La compréhension des isothermes d'adsorption est améliorée en étudiant le rôle des fluctuations dans ces systèmes [69].

En réduisant le volume du système, les variations d'équilibre s'accroissent pour toutes les caractéristiques thermodynamiques concernées [70, 71].

La prise en compte des effets quantiques et statistiques est cruciale pour décrire les systèmes à petite échelle. Les phénomènes de fluctuations dans les systèmes à petite échelle et les effets thermodynamiques associés à ces fluctuations sont également étudiés [72].

2.9 Conclusion

En conclusion, bien que la thermodynamique classique et la thermodynamique des petits systèmes reposent sur des principes fondamentaux communs, tels que la conservation de l'énergie, la relation entre chaleur et travail, ou encore le concept d'entropie, leur application varie en fonction de l'échelle considérée. Tandis que la thermodynamique classique s'applique à des systèmes macroscopiques où les fluctuations sont négligeables, la thermodynamique des petits systèmes prend en compte les effets statistiques et les variations importantes dues à la taille réduite, offrant ainsi une description plus fine et adaptée aux phénomènes à l'échelle nanoscopique.

Chapitre 3

Effets de taille dans les nanomatériaux

3.1 Introduction

La performance d'un matériau dépend de sa structure, comme la taille des particules et la distribution de sa microstructure [21]. Lorsque l'on réduit un objet macroscopique en particules ultrafines, ses propriétés (optique, thermique, électrique, magnétique, mécanique et chimique) changent considérablement. Ces différences sont principalement dues aux effets de surface, de petite taille, de taille quantique, de tunnel quantique et de confinement diélectrique [73].

L'effet nano provient directement de l'échelle nanométrique, avec des causes plus profondes liées à l'environnement de coordination atomique et, fondamentalement, à la structure électronique. Ces caractéristiques sont communes aux nanosystèmes dans les domaines de l'énergie et de l'environnement [74–78].

La corrélation entre l'échelle nanométrique et les propriétés physico-chimiques via la structure électronique est essentielle pour comprendre les relations structure-activité des matériaux nanostructurés (taille, géométrie, confinement, interface, etc.), voir la figure 3.1 [79].

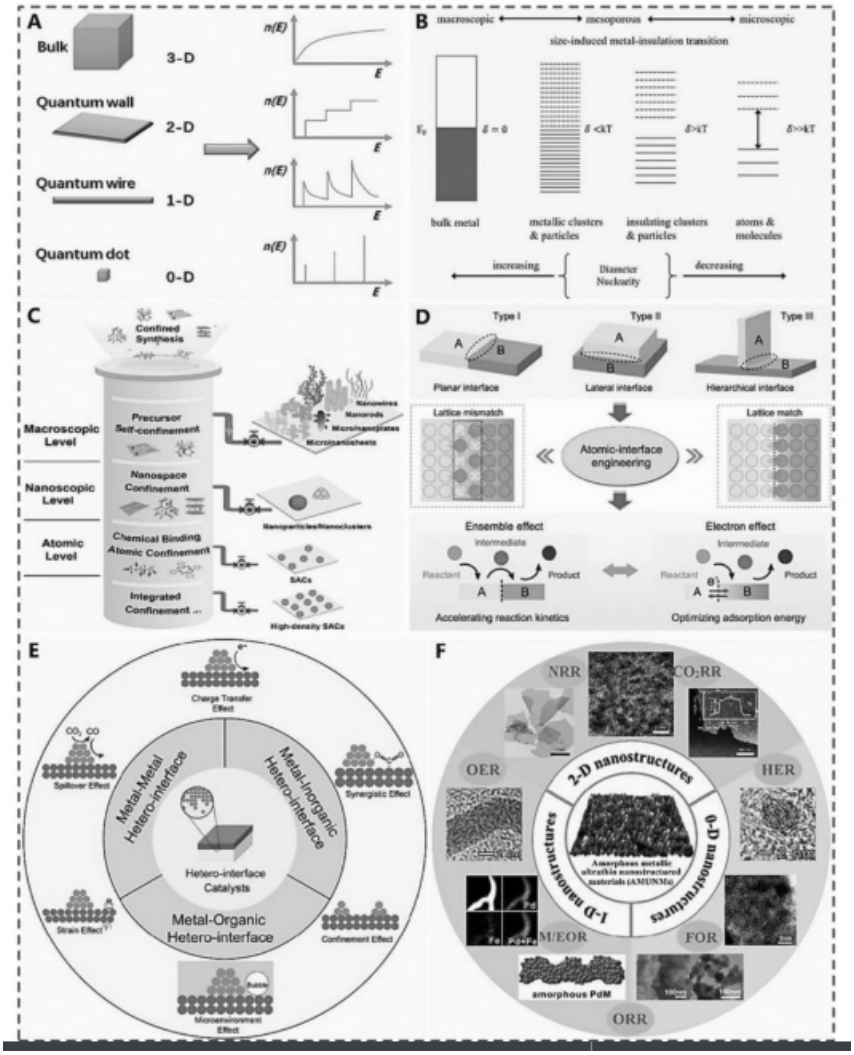


Figure 3.1: Illustration scientifique des nanomatériaux et des structures quantiques.

Cette Figure 3.1 est une illustration scientifique des nanomatériaux et structures quantiques. Elle couvre des concepts essentiels tels que :

A. Structures quantiques et densité d'états

Cette section illustre la variation de la densité d'états électroniques $n(E)$ en fonction de la dimensionnalité du système :

- **Bulk (3D) :** Continuum d'états électroniques.
- **Quantum wall (2D) :** Discrétisation progressive des niveaux d'énergie.
- **Quantum wire (1D) :** Accentuation des effets de confinement.
- **Quantum dot (0D) :** État quantifié avec des niveaux d'énergie discrets.

B. Transition métal-isolant induite par la taille

Cette section montre l'évolution de la densité d'états en fonction de la taille des particules. Lorsqu'un matériau est réduit à l'échelle nanométrique, il passe de l'état métallique vers un état isolant en raison de la séparation croissante des niveaux d'énergie.

C. Confinement et ingénierie des interfaces

Représente différentes échelles (macroscopique, nanoscopique et atomique) utilisées pour contrôler les propriétés des matériaux via le confinement spatial et les interactions chimiques.

D. Types d'interfaces atomiques

Classification des interfaces en trois types :

- **Type I (planar interface) :** Interfaces planes avec une adaptation limitée du réseau cristallin.
- **Type II (lateral interface) :** Interfaces latérales avec un effet de réseau cristallin prononcé.
- **Type III (hierarchical interface) :** Interfaces complexes combinant plusieurs effets.

L'importance des interfaces atomiques dans l'accélération des cinétiques réactionnelles et l'optimisation des énergies d'adsorption est également soulignée.

E. Interfaces hétérogènes et catalyse

Présentation d'une approche basée sur les interfaces métal-organique pour améliorer la catalyse à l'échelle nanométrique.

F. Applications des nanostructures 2D

Illustration des différentes réactions électrochimiques et applications possibles :

- **NRR** (Nitrogen Reduction Reaction).
- **CO2-RR** (CO2 Reduction Reaction).
- **HER** (Hydrogen Evolution Reaction).
- **OER** (Oxygen Evolution Reaction).
- **ORR** (Oxygen Reduction Reaction).
- **FOR** (Formic Acid Oxidation Reaction).
- **MEOR** (Methanol Electrooxidation Reaction).

Nous discuterons de l'effet sous trois aspects : les effets de surface, de petite taille et de taille quantique, mais nous nous concentrerons sur l'effet de petite taille.

3.2 Types d'effets de taille

La réduction de la taille des nanomatériaux améliore leur activité chimique de surface, mais les mécanismes sous-jacents restent un sujet clé en chimie de surface. En 40 ans de recherches expérimentales et théoriques, plusieurs effets de taille ont été identifiés, dont l'effet de petite taille, l'effet de taille quantique et l'effet de surface dépendant de la taille. Ce dernier comprend trois phénomènes principaux : le nombre de coordination de surface (CN) dépendant de la taille, l'énergie d'adsorption de surface et les effets triplex des états électroniques de surface [79]. Ces effets jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la réactivité des nanomatériaux, influençant leur performance dans des domaines tels que la catalyse et le stockage d'énergie.

3.2.1 Historique

L'effet de taille est un défi majeur en physique, influençant la mécanique des fluides, la mécanique des solides et l'ingénierie des matériaux. Depuis les années 1970, son étude s'est intensifiée, notamment pour les structures en béton où les écarts entre les tests en laboratoire et les applications réelles posent problème [80]. Aujourd'hui, cet effet est crucial dans l'utilisation des composites avancés pour les structures maritimes, aéronautiques et géotechniques. Il est indispensable pour garantir la fiabilité des infrastructures face aux risques sismiques, aux glissements de terrain et aux contraintes exercées par les éléments naturels.

La mise à l'échelle en mécanique des solides étudie l'impact de la taille d'une structure sur sa résistance nominale (σ_N). L'effet de taille montre que la résistance dépend de la dimension caractéristique ($\mathbf{D}$) de la structure, avec des formules spécifiques pour les similarités bidimensionnelles et tridimensionnelles. Cela permet de concevoir des structures fiables et robustes, même à grande échelle.

3.3 Définition de l'effet de petite taille

L'effet de petite taille fait référence aux propriétés uniques observées chez les nanoparticules extrêmement petites lorsque leur taille est réduite à des dimensions comparables ou inférieures aux dimensions caractéristiques, telles que [21, 79] :

— la longueur d'onde de la lumière,

— la longueur d'onde de de Broglie ($\lambda = \frac{h}{p}$, où h est la constante de Planck et p la quantité de mouvement),
— le rayon de Bohr excitonique,
— ou la longueur de cohérence supraconductrice.

À ces échelles, les conditions aux limites périodiques du cristal sont perturbées, entraînant des changements dans les propriétés mécaniques, thermiques, optiques et magnétiques.

Par exemple les nanoparticules magnétiques sont des particules extrêmement petites, en raison de leur petite taille, voient leur structure cristalline perturbée, ce qui modifie leurs propriétés magnétiques, elles sont influencées par des facteurs tels que la longueur d'onde d'échange magnétique et l'épaisseur de la paroi du domaine magnétique [81]. Ces effets peuvent entraîner un passage de l'ordre magnétique au désordre et affecter la force coercitive magnétique voir la Figure 3.2 [81].

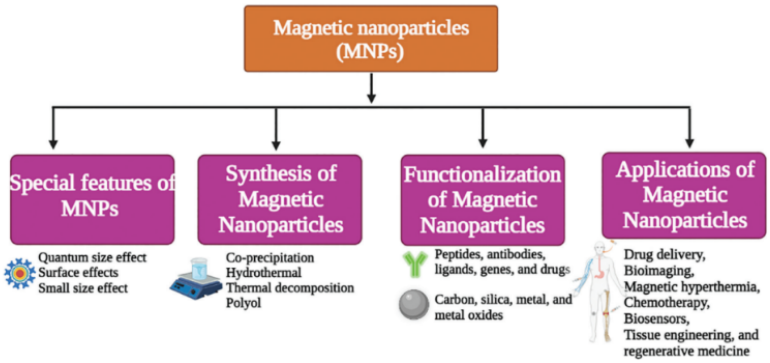


Figure 3.2: Les nanoparticules magnétiques.

La Figure 3.3 [82] illustre l'effet de petite taille appliqué aux poudres d'alliages ferreux compressés, développée par Sumitomo Electric en 2001. Cette poudre en forme de pièces de monnaie absorbe efficacement les ondes électromagnétiques dans la gamme des micro-ondes, Grâce au contrôle nanométrique de la forme des particules, ces matériaux présentent une absorption magnétique optimisée dans la plage de 0,5 à 5 GHz, ce qui les rend efficaces pour le blindage électromagnétique. En les assemblant, sous forme de feuilles minces et flexibles, sont utilisés dans divers appareils électroniques tels que les téléphones portables, les consoles de jeux et les ordinateurs pour réduire les interférences électromagnétiques.

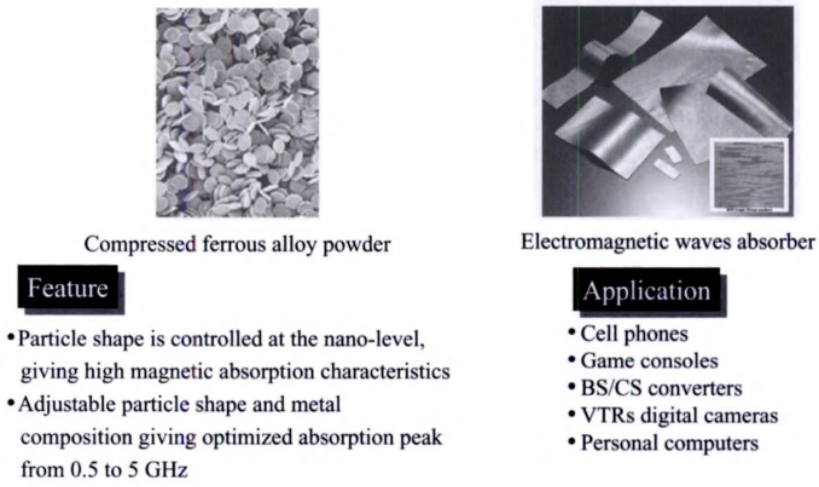


Figure 3.3: La poudre d'alliage ferreux comprimée.

3.4 Effet de la petite taille sur les propriétés des nanomatériaux

Les nanomatériaux présentent des propriétés physiques modifiées par leur petite taille, affectant des caractéristiques telles que la lumière, la chaleur, la force, le magnétisme et l'électricité.

3.4.1 Les propriétés optiques

En particulier, les propriétés optiques des nanomatériaux sont uniques par rapport aux matériaux en vac. Par exemple, les métaux nanoscopiques, dont la taille est inférieure à la longueur d'onde de la lumière, absorbent totalement la lumière, contrairement aux métaux ev vrac qui réfléchissent et transmettent la lumière de manière caractéristique [21].

Ces propriétés particulières ouvrent la voie à de nombreuses applications dans des secteurs variés, tels que les fenêtres et toits intelligents, capables de réguler la lumière et la température de manière autonome.

3.4.2 Les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des matériaux dépendent du comportement des atomes et molécules. À l'échelle nanométrique, les propriétés thermiques des matériaux deviennent sensibles à leur taille. Plus les nanoparticules sont petites, plus leur point de fusion diminue par rapport à l'état en vrac, car les atomes de surface sont plus mobiles. Par exemple, les nanoparticules d'or (Au) de 2 nm fondent à environ un tiers de la température de

fusion de l'or en vrac. De plus, ces nanoparticules peuvent se transformer entre plusieurs structures cristallines, contribuant à leurs propriétés thermiques distinctes. Ces effets sont liés à la vibration du réseau cristallin et peuvent être modélisés en utilisant l'hypothèse de Debye [21].

L'énergie interne dans le modèle de Debye est donnée par :

$$U = 3\sum_{k} \frac{\hbar\theta_k}{\exp\left(\frac{\hbar\theta_k}{k_B T}\right) - 1} \tag{3.1}$$

Le Tableau 3.1 montre que les points de fusion de certains matériaux diminuent considérablement lorsqu'ils sont réduits à l'échelle nanométrique [21, 83].

Tableau 3.1 : Comparaison des points de fusion des particules métalliques à l'état en vac et après nanonisation.

Type de matériau	**Point de fusion (état en vac) [°C]**	**Point de fusion (nanomatériau) [°C]**
Cu	1053	750 (40 nm)
Ag	1000	690 (40 nm)
Au	1064	372 (2 nm)

3.5 Effet de la taille à l'échelle nanométrique

L'effet de taille nanométrique est le phénomène par lequel les propriétés d'un matériau changent de manière substantielle lorsqu'il atteint des dimensions extrêmement petites, souvent entraînant de nouvelles possibilités d'application .

La Figure 3.4 montre [82] les allotropes du carbone illustrent l'effet de la taille nanométrique. On distingue clairement le diamant, un cristal unique, des fullérènes, des molécules en cluster uniforme. Les fullérènes ont une taille uniforme au niveau atomique, une formation par auto-assemblage et des propriétés quantiques efficaces, tandis que le diamant présente des caractéristiques différentes.

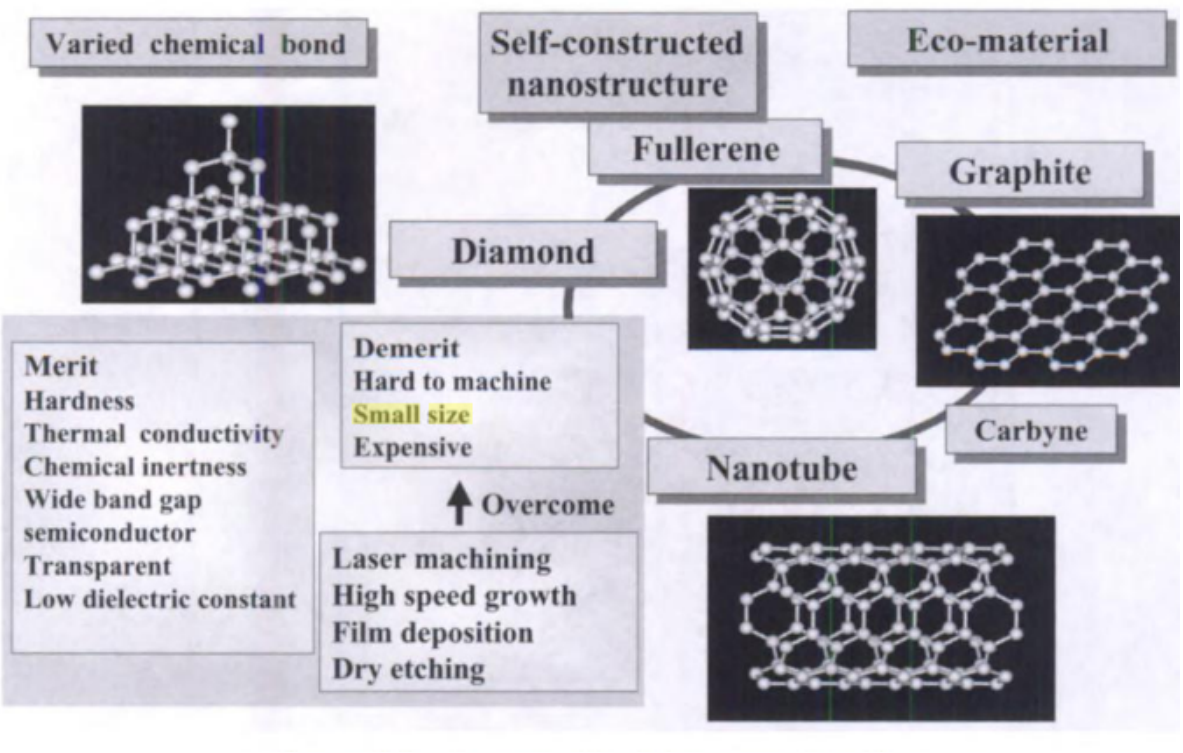


Figure 3.4: Les allotropes du carbone.

3.6 Effet de taille quantique

L'effet de taille quantique se produit lorsque la taille des particules diminue et réduites à l'échelle nanométrique. À cette échelle, les propriétés physiques du matériau changent de manière significative par rapport à celles du matériau à l'échelle macroscopique. Leurs niveaux d'énergie deviennent discrets, modifiant ainsi les propriétés physiques du matériau tels que la conductivité électrique, où des matériaux conducteur peut devenir isolant à l'échelle nanométrique. L'effet de taille quantique affecte également le moment magnétique des électrons ainsi que la génération de chaleur anormale [81].

3.7 Effets de surface et d'interface des nanomatériaux

La science des surfaces et des interfaces étudie les problèmes d'interface des matériaux à différentes échelles. Ces phénomènes sont appliqués dans des domaines tels que les photodiodes, les cellules solaires, les dispositifs de stockage d'énergie électrochimique et la catalyse. Par exemple, la structure nanométrique des feuilles de lotus leur confère des propriétés super-hydrophobes, utilisées dans la conception de vêtements et de cellules solaires auto-nettoyants [21]. Les nanomatériaux, grâce à leur petite taille introduisent de

nombreuses interfaces, ce qui rend essentielle leur étude pour l'innovation dans ce domaine. L'équipe de l'Académicien Jiang Lei de l'Université Beihang a apporté des contributions majeures et innovantes au développement de ce domaine [84].

3.8 Conclusion

En conclusion, l'effet de taille remet en question les fondements de la thermodynamique classique lorsqu'on passe à l'échelle microscopique. Dans les petits systèmes, les fluctuations deviennent dominantes et exigent une reformulation des concepts thermodynamiques. Comprendre et intégrer cet effet est essentiel pour décrire avec précision le comportement de la matière à l'échelle nanométrique et pour le développement de technologies innovantes.

Chapitre 4

Introduction et problématique

4.1 Introduction

Le nettoyage des surfaces de matériaux bidimensionnels représente un défi pratique, car la présence d'impuretés aléatoires peut entraîner des effets indésirables tels que la dégradation électrique [85]. Assurer la propreté de ces surfaces est crucial, en particulier dans les applications où il est essentiel de préserver l'intégrité de leur structure sous-jacente.

Obtenir des surfaces exemptes d'impuretés sans causer de dommages nécessite des techniques précises. La capacité à manipuler les impuretés avec précision a des implications significatives pour les technologies modernes, notamment la fabrication de capteurs et les avancées en informatique quantique [86,87]. Cette approche holistique souligne l'importance de concilier propreté et préservation structurelle dans la quête de l'innovation technologique.

4.2 La fonction d'onde plane $\Psi(x,t)$ d'un corps libre

Pour éliminer efficacement les impuretés de la surface des matériaux bidimensionnels et les relocaliser dans des zones spécifiques, des interactions externes telles que des impulsions laser ou un plasma basse pression sont utilisées pendant une brève durée représentée par δt, influençant potentiellement la taille de la région où l'impureté est susceptible d'être trouvée. Pendant ce processus, l'impureté peut être temporairement confinée dans un volume désigné par v, induisant un état quantique transitoire pendant une courte période δt.

En utilisant la fonction d'onde plane $\Psi(x,t)$ d'un corps libre dans le volume spécifié v, nous pouvons dériver une équation à proximité de l'impureté :

$$\Psi(x,t)\Psi^*(x,t) \sim v^{-1} \tag{4.1}$$

4.3 Description quantique des impuretés

La dynamique de l'impureté dans un petit système quantique est gouvernée par l'équation de Schrödinger [88]. Le Hamiltonien total H du système peut être exprimé comme la somme de deux termes :

- **Le terme primaire** H_0, qui décrit la particule libre (ou le système sans interaction).
- **Le terme d'interaction** H_I, qui représente l'effet des impuretés ou des forces externes.

Ainsi, on peut écrire l'Hamiltonien total comme [88] :

$$H = H_0 + H_I \tag{4.2}$$

L'équation de Schrödinger pour l'évolution de la fonction d'onde $\Psi(x,t)$ est donnée par :

$$i\hbar\partial_t\Psi(x,t) = H\Psi(x,t) = (H_0 + H_I)\Psi(x,t) \tag{4.3}$$

Dans des matériaux avec impuretés, ou lors d'interactions avec un champ externe. L'opérateur d'interaction H_I associée à la fonction d'onde Ψ évolue sous l'influence d'une perturbation d'énergie, où la variation d'énergie est décomposée en une partie réelle $\delta\epsilon_0$ et une partie imaginaire $i\delta\epsilon$.

Cette structure pourrait apparaître dans le contexte de systèmes quantiques soumis à des perturbations.

$$H_I\Psi \sim (\delta\epsilon_0 + i\delta\epsilon)\Psi \tag{4.4}$$

- $\delta\epsilon_0$: une variation de ϵ_0, souvent associée à une énergie de référence.
- $i\delta\epsilon$: une variation énergétique multipliée par l'unité imaginaire i.
- Ψ : la fonction d'onde, qui est appliquée à l'ensemble du terme.

Donc, l'équation de Schrödinger peut être exprimée de la manière suivante :

$$i\hbar\partial_t\Psi(x,t) = (\epsilon_0 + \delta\epsilon_0 + i\delta\epsilon)\,\Psi(x,t) \tag{4.5}$$

En multipliant l'équation (4.1) par $i\hbar\partial_t$, en utilisant l'équation de Schrödinger (4.5) ainsi que son conjugué complexe, puis en substituant l'expression du volume v issue de

l'équation (4.1), nous obtenons :

$$(\epsilon_0 + \delta\epsilon_0 + i\delta\epsilon)\, v^{-1} - (\epsilon_0 + \delta\epsilon_0 + i\delta\epsilon)\, v^{-1} = -i\hbar v^{-2}\partial_t v \tag{4.6}$$

Après des simplifications directes, nous obtenons la relation suivante :

$$\delta\epsilon = -\frac{\hbar}{2}\partial_t \log v \tag{4.7}$$

Lorsque l'impureté se déplace dans le volume microscopique v, son énergie change en raison des interactions avec l'environnement extérieur.

4.4 Relation entre énergie et volume dans les systèmes microscopiques

En prenant la dérivée du volume microscopique par rapport au temps, à mesure que la particule approche des frontières internes de ce volume, nous obtenons la relation suivante :

$$\frac{\delta v}{\delta t} = \frac{\partial v}{\partial t} + \nabla v \cdot \frac{P}{m} \tag{4.8}$$

Cette équation exprime le taux de variation du volume v au cours du temps $\frac{\delta v}{\delta t}$ comme la somme de deux contributions :

- La dérivée locale de v représentée par $\frac{\partial v}{\partial t}$, qui rend compte de l'évolution intrinsèque du volume dans le temps.
- Le terme convectif $\nabla v \cdot \frac{P}{m}$, qui capture la contribution du mouvement de la particule à l'intérieur du volume. Ici, ∇v est le gradient du volume, et le terme $\frac{P}{m}$ est un facteur lié à la quantité de mouvement de la particule. Où p et m représentent respectivement la quantité de mouvement et la masse de la particule.

Les deux termes ensemble décrivent comment le volume évolue au fil du temps en raison à la fois des changements intrinsèques et du mouvement de la particule à l'intérieur de ce volume.

En considérant que la particule étudiée ne peut pas quitter le volume v, sa quantité de mouvement doit toujours être perpendiculaire au vecteur normal à la surface du volume. Ce vecteur normal est mathématiquement parallèle au gradient ∇v. Par conséquent, le deuxième terme à droite de l'équation précédente impliquant une multiplication scalaire disparaît en raison de la perpendicularité entre la quantité de mouvement et le vecteur normal. Cela conduit à l'équation simplifiée :

$$\frac{\delta v}{\delta t} = \frac{\partial v}{\partial t} \tag{4.9}$$

En substituant ce résultat dans l'équation (4.7), nous obtenons la forme finale comme suit :

$$\delta t \, \delta \epsilon = -\frac{\hbar}{2} \frac{\delta v}{v} \tag{4.10}$$

Dans ce scénario microscopique avec une particule unique, une augmentation du volume ($\delta v > 0$) entraîne une diminution de l'énergie représentée par $\delta\epsilon$, indiquant une perte d'énergie vers l'environnement exterieur. Inversement, une diminution du volume ($\delta v < 0$) correspond à un gain d'énergie dans le système, ce qui est observé par une valeur positive de $\delta\epsilon$. Ces changements d'énergie sont liés à la dynamique de la particule au sein du volume microscopique v, qui peut être influencée par des interactions extérieures.

La valeur moyenne de $\delta\epsilon$ obtenue pendant la période de relaxation τ est donnée par :

$$\Delta E = \int_0^\tau \frac{\delta t}{\tau} \, \delta \epsilon = -\frac{\hbar}{2\tau} \int_{v_0}^{v} \frac{\delta v}{v} \tag{4.11}$$

Où

— τ représente le temps moyen entre deux collisions successives avec la paroi du volume v.

— v_0 est le volume lors de l'état d'équilibre.

La relation qui lie l'énergie, le temps et le volume microscopique v peut être exprimée comme suit :

$$\Delta E = -\frac{\hbar}{2\tau} \log\left(\frac{v}{v_0}\right) \tag{4.12}$$

4.5 Transition vers un système macroscopique

En considérant un volume macroscopique V, constitué de N volumes microscopiques v, où $V = Nv$, et en négligeant les interactions entre ces volumes v, le changement d'énergie interne du volume V est donné par :

$$\Delta U = N \Delta E \tag{4.13}$$

En tenant compte de cette relation, il est possible de relier l'énergie interne d'un système microscopique au nombre de particules N et au volume V, ce qui conduit à la formulation suivante :

$$\Delta U = -N\frac{\hbar}{2\tau}\log\left(\frac{V}{V_0}\right) \tag{4.14}$$

L'équation peut être comparée aux variations de l'énergie interne d'un gaz parfait lors de processus isotermes et adiabatiques [89].

Cette équation montre comment l'énergie interne d'un système varie en fonction du nombre de particules et du volume .

Cette relation est comparable aux changements thermodynamiques dans un gaz parfait, où l'énergie interne dépend logiquement du volume et de la température.

L'expression classique de l'énergie d'un gaz idéal peut être représentée par :

$$\Delta U = -Nk_BT\log\left(\frac{V}{V_0}\right) \tag{4.15}$$

Dans ce contexte,

— V et V_0 : représentent respectivement les volumes initial et final.

— T : la température .

— k_B : la constante de Boltzmann.

L'équation (4.14) devrait tendre vers l'équation (4.15) dans la limite thermodynamique, lorsque le nombre de particules N devient très grand.

Cela soulève une question importante : Existe-t-il une fonction mathématique qui facilite la transition d'un état impliquant un petit nombre de particules, comme indiqué dans l'équation (4.14), à un état impliquant un grand nombre de particules, comme montré dans l'équation (4.15) ?

Pour répondre à cette question, nous cherchons à identifier une fonction, notée $\Phi(N)$, qui satisfait les conditions discutées dans la partie suivante :

$$T = \frac{\hbar}{2\tau k_B}\Phi(N) \tag{4.16}$$

L'objectif est de passer d'un système comportant un petit nombre de particules, où les propriétés peuvent s'écarter du comportement thermodynamique classique, à la limite thermodynamique, où N devient grand et où le système suit les lois de la thermodynamique des grands ensembles. La fonction $\Phi(N)$ devrait permettre de relier ces deux états.

4.6 Fonction de transition $\Phi(N)$

Une question essentielle se pose alors : existe-t-il une fonction mathématique qui facilite la transition d'un état avec un petit nombre de particules à un état avec un grand nombre

de particules ?

Nous cherchons une fonction $\Phi(N)$ qui satisfait les conditions suivantes :

— $\Phi(N) = 0$ lorsque $N = 0$, car la température devient non pertinente en l'absence de particules.

— Lorsque N devient très grand, $\Phi(N)$ tend vers 1, ce qui indique une température bien définie dans un système contenant un grand nombre de particules.

Pour dériver cette fonction, nous faisons appel à la loi de mélange de Richmann, un principe thermodynamique appliqué au mélange de deux gaz idéaux [90]. Soient N_1 et N_2 les nombres de particules dans les deux gaz, avec les temps de relaxation τ_1 et τ_2, ainsi que les températures T_1 et T_2. Après le mélange, la température résultante T est donnée par :

$$T = \frac{N_1}{N} T_1 + \frac{N_2}{N} T_2 \tag{4.17}$$

En substituant l'expression de la température donnée par l'équation (4.16) dans l'équation (4.17), nous obtenons l'expression suivante :

$$\Phi(N) = \frac{N_1}{N} \cdot \frac{\tau}{\tau_1} \cdot \Phi(N_1) + \frac{N_2}{N} \cdot \frac{\tau}{\tau_2} \cdot \Phi(N_2) \tag{4.18}$$

Pour simplifier les calculs, considérons qu'il s'agit du même type de gaz parfait, et posons $N_1 = N_2 = x$. L'équation précédente peut alors être obtenue sous la forme suivante :

$$\Phi(2x) = \alpha(x)\Phi(x) \tag{4.19}$$

Où le paramètre $\alpha(x)$, définie comme :

$$\alpha(x) = \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{\tau}{\tau_2} \tag{4.20}$$

Doit satisfaire aux conditions physiques imposées sur $\Phi(x)$. Nous trouvons que :

$$\alpha(\infty) = 1, \quad \alpha(0) = 2, \tag{4.21}$$

Selon le principe qui affirme l'unicité de l'équilibre chimique dans un mélange de gaz parfait [91].

En assurant que la dérivée première l'équation par rapport à x est non nulle lorsque $x = 0$ (car elle est liée à la dérivée de la température en ce point). Cela conduit à la fonction $\Phi(x)$ qui satisfait les conditions précédentes et est donnée par :

$$\Phi(x) = \tanh(x) \tag{4.22}$$

En substituant cette fonction dans l'équation de température, nous obtenons une relation entre T, N et la température définie par :

$$k_B T = \frac{\hbar}{2\tau} \tanh(N) \tag{4.23}$$

Le concept classique de température repose traditionnellement sur la présence d'un très grand nombre de particules, mais le résultat dans l'équation précédente offre une définition de la température même pour des systèmes comportant un très petit nombre de particules. Cela permet d'étudier les propriétés thermodynamiques des petits systèmes, là où la thermodynamique classique pourrait ne pas s'appliquer directement.

4.7 Enthalpie et pression pour quelques particules

Bien qu'il puisse sembler peu conventionnel de considérer la pression dans le contexte d'une seule particule en présence d'un changement d'enthalpie, ce concept devient plus clair lorsqu'il est abordé sous l'angle de la mécanique quantique. En mécanique quantique, l'existence d'une particule est décrite par une distribution de probabilité, ce qui permet à la particule d'occuper plusieurs positions au sein d'une plage temporelle donnée. Par conséquent, une force peut agir à n'importe quel point de la surface interne du volume v à un instant donné.

4.7.1 Enthalpie microscopique vs. macroscopique

Pour un système macroscopique, le changement isobarique d'enthalpie ΔH à pression constante est une propriété de masse qui dépend du nombre de particules et des changements d'énergie interne spécifiques.

Dans un processus isobarique, Le changement d'enthalpie pour un système macroscopique, noté ΔH, est lié au changement d'enthalpie pour un système microscopique, noté Δh, pour une seule particule par la relation suivant :

$$\Delta H = N \Delta h \tag{4.24}$$

Où :

— ΔH : est le changement total d'enthalpie pour le système macroscopique,

— N : est le nombre de particules dans le système,

— Δh : est le changement d'enthalpie pour une seule particule.

4.7.2 Expression du changement d'enthalpie microscopique

En utilisant l'expression ΔE de l'équation (4.12) et en exploitant le résultat (4.16), nous obtenons une formulation qui nous permet d'analyser les changements thermodynamiques dans un système composé de quelques particules.

$$\frac{\Delta h}{k_B T} = -\coth(N)\log(y) + \frac{Pv}{k_B T}(1 - y^{-}1) \tag{4.25}$$

Où :

— T : est la température du système,

— P : est la pression,

— v : est le volume microscopique de la particule,

— $y = \frac{v}{v_0}$, où v_0 est un volume de référence, probablement l'état d'équilibre du système.

— La première partie de l'expression, $-\coth(N)\log(y)$, représente la contribution due à l'énergie interne du système.

— La seconde partie, $\frac{Pv}{k_B T}(1 - y^{-1})$, représente l'énergie associée à la pression et au volume.

4.8 Trois régions universelles

La variation d'énergie ΔE, introduite dans l'équation (4.12), se produit sur une échelle de temps caractéristique τ. Elle doit donc satisfaire au principe d'incertitude d'Heisenberg concernant l'énergie et le temps pour une particule quantique unique [88] :

$$\tau|\Delta E| \geq \frac{\hbar}{2} \tag{4.26}$$

En substituant l'expression de ΔE tirée de l'équation (4.12) dans l'inégalité ci-dessus, et en analysant les deux scénarios possibles — lorsque le système libère de l'énergie ($\Delta E < 0$) ou en absorbe ($\Delta E > 0$) –Un raisonnement algébrique simple révèle l'existence d'une région intermédiaire sans échange d'énergie. Cette zone correspond à un état stable.

En supposant une symétrie sphérique, le volume est proportionnel au cube du rayon, soit $v \propto r^3$, et de même $v_0 \propto r_0^3$, où r_0 désigne le rayon du volume sphérique en état d'équilibre. Ce paramètre dépend de la nature du système étudié.

Dans le cas d'une impureté, r_0 correspond généralement à son rayon physique ; pour une nanoparticule, il reflète sa taille caractéristique.

En utilisant l'approximation $\sqrt[3]{e} \approx \sqrt{2}$, la région stable peut être exprimée par l'inégalité suivante :

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \leq \frac{r}{r_0} \leq \sqrt{2} \tag{4.27}$$

4.9 Résultats et discussion

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de dériver des propriétés thermodynamiques supplémentaires, telles que la pression et l'enthalpie, pour des systèmes composés d'un petit nombre de particules. Ces propriétés, souvent hors de portée de la thermodynamique classique, jouent un rôle essentiel dans la compréhension des systèmes à faible nombre de particules, un contexte que la thermodynamique classique ne traite généralement pas, car elle se concentre principalement sur les systèmes comportant un grand nombre de particules. Notre étude met en évidence des relations importantes entre la température et le paramètre τ, offrant ainsi des aperçus précieux sur le comportement thermique des nanoparticules isolées. Cette compréhension est particulièrement significative pour les technologies émergentes telles que la nanomédecine.

4.9.1 Chauffage induit par laser pour la nanomédecine

L'une des principales applications de ces aperçus est le chauffage induit par laser, qui se distingue comme une méthode efficace et précise pour cibler et éliminer les cellules cancéreuses. Ces cellules cancéreuses sont souvent marquées par un nombre limité de nanoparticules, lesquelles convertissent efficacement l'énergie lumineuse en chaleur. Ce chauffage localisé permet la destruction des cellules cancéreuses sans affecter les tissus sains environnants. Cependant, pour minimiser les dommages aux cellules saines adjacentes, il est impératif de comprendre les propriétés thermodynamiques des nanoparticules isolées. Une compréhension approfondie de ces propriétés permet un contrôle précis du processus de chauffage, ce qui améliore l'efficacité et la sécurité de tels traitements.

4.9.2 Modèles thermodynamiques : petits vs grands systèmes

Les résultats des équations (4.14) et (4.15) fournissent des aperçus importants sur le comportement thermodynamique, bien qu'ils soient appliqués dans des contextes différents. L'équation (4.15) s'applique à un système avec un grand nombre de particules formant un gaz parfait, respectant les principes de la thermodynamique classique. En revanche, l'équation (4.14) s'applique à un système avec un nombre spécifique de particules, même si ce nombre est très faible. Cette distinction soulève une question importante sur l'interprétation de la température dans des systèmes comportant seulement quelques

particules. Alors que la thermodynamique classique considère la température comme un paramètre des systèmes de grande taille, sa signification et ses implications dans les systèmes à faible nombre de particules nécessitent une exploration plus approfondie [92].

4.9.3 Vérification et convergence avec la loi des gaz parfaits

De plus, l'équation (4.25) fournit des aperçus qui vérifient la loi des gaz parfaits près de la position d'équilibre en présence du volume microscopique v. Notre analyse montre que les graphiques des Figures 4.1 et 4.2 commencent à se ressembler progressivement lorsque N dépasse 2 $N \geq 2$. . Cette convergence se produit parce que la fonction $coth(N)$ approche rapidement 1 à mesure que N augmente. En conséquence, nous obtenons la relation bien connue de la loi des gaz parfaits en thermodynamique classique :

$$PV_0 \approx Nk_BT \tag{4.28}$$

Où Nv_0 représente le volume macroscopique V_0. Cette relation souligne la manière dont nos résultats, basés sur le comportement des systèmes avec un petit nombre de particules, convergent vers les lois établies de la thermodynamique classique pour les systèmes plus grands.

4.9.4 Une distinction fondamentale entre les deux équations

Cependant, une différence fondamentale existe entre les deux équations. En thermodynamique classique, le volume macroscopique est constitué de volumes microscopiques connectés les uns aux autres. En revanche, le résultat que nous avons dérivé permet à ces volumes d'être séparés ou isolés les uns des autres, comme le montre la Figure 4.3 Cette distinction met en évidence un changement clé par rapport aux modèles classiques, qui supposent une interaction continue entre les volumes microscopiques, alors que notre approche permet à ces volumes d'exister indépendamment. Ce changement ouvre de nouvelles possibilités et applications, notamment dans les technologies émergentes.

La figure 4.1 : Illustre la variation de l'énergie libre (Δh) près de la position d'équilibre pour différents nombres de particules ($N = 1$, $N = 2$, $N = 3$). Voici quelques observations :

- **Axe X (y) :** Représente la variable près de la position d'équilibre. Il s'étend approximativement de $0,8$ à $1,2$.
- **Axe Y ($\Delta h/k_BT$) :** Montre les valeurs de l'énergie libre normalisée, allant de 0 à $-0,04$.

— Pour $N = 1$, la courbe présente la variation la plus abrupte, indiquant un changement plus marqué de l'énergie libre près de l'équilibre.

— À mesure que N augmente (de $N = 1$ à $N = 3$), Les deux courbes presque identiques au point d'équilibre , suggérant que le profil de l'énergie libre devient moins abrupt avec l'augmentation de N.

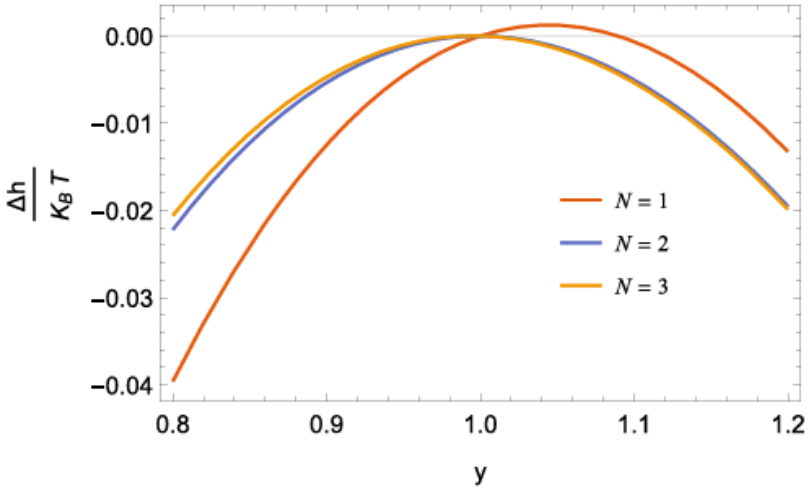


Figure 4.1: Variation de l'énergie libre Δh près de la position d'équilibre pour différentes valeurs de N.

La Figure 4.2 : Illustre la variation du rapport PV/k_BT en fonction du volume y, en considérant différentes valeurs du nombre de particules N lorsque $\Delta h = 0$. La description met en évidence :

— Pour $N = 1$, la courbe croît le plus rapidement, indiquant une augmentation plus forte de PV/k_BT avec y.

— Pour $N = 2$ et $N = 3$, À mesure que N augmente, les deux courbes deviennent presque identiques et croissent plus lentement, ce qui reflète une dépendance de plus en plus faible de PV/k_BT au paramètre y.

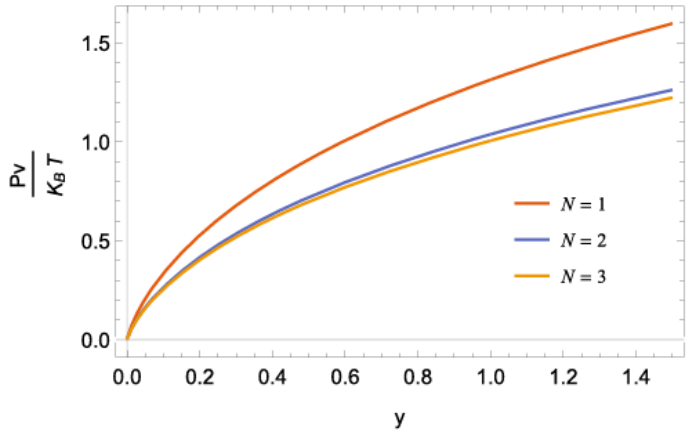


Figure 4.2: La variation du rapport $\frac{Pv}{k_B T}$ par rapport au volume y, en considérant différentes valeurs du nombre de particules N à $\Delta h = 0$.

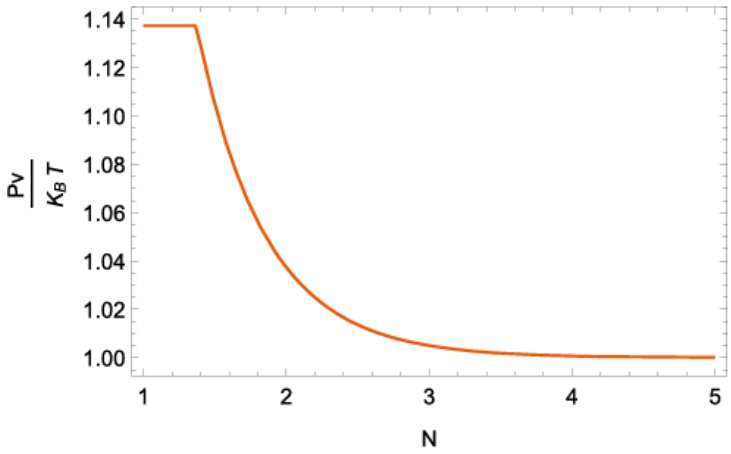


Figure 4.3: Variation du rapport $\frac{Pv}{k_B T}$ en fonction de N à l'équilibre pour $\Delta h = 0$.

4.9.5 Équilibre global et universalité à différentes échelles

Il existe une région d'équilibre global, à peu près confinée entre les valeurs de $\sqrt{2}$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}$. en unités de r_0. Cette zone impose des conditions strictes sur l'agencement des composants (tels que les atomes, les nanoparticules, etc.) sur des surfaces bidimensionnelles. De tels agencements ne peuvent pas se produire spontanément, comme le montre le Tableau 4.1 [93]. Il est important de noter que cette universalité persiste même lors de la transition des échelles atomiques et cristallines, caractéristiques des matériaux 2D, vers les échelles nucléaires pertinentes pour les interactions nucléon-nucléon. Le Tableau 4.1 fournit une comparaison claire des trois régions, illustrant l'applicabilité généralisée de ces découvertes, comme indiqué dans des études antérieures [94].

Tableau 4.1: Comparaison (en r_0) avec les régions N-N de Taketani et celles de l'hydrogène gazeux.

	Repulsive	**Intermediaire**		**Attractive**
	$r \lesssim$	$r_{\min}$	$r_{\max}$	$r \gtrsim$
Resultat	0.7	0.7	1.4	1.4
Taketani[a]	0.7	0.7	1.5	1.5
Deux atomes d'hydrogène gazeux	0.74	0.7	1.5	1.5

[a] r Elle est donnée en unités de la longueur d'onde Compton du pion, $r_0 \sim 1.4$ fm [94].

4.9.6 Connexion avec le principe d'incertitude énergie-temps de Heisenberg

Bien que la ressemblance entre l'équation (4.23) à grand N et le principe d'incertitude énergie-temps de Heisenberg soit frappante, nous pensons qu'elles ne sont pas équivalentes. La raison en est que k_BT représente la valeur moyenne statistique de l'énergie cinétique en deux dimensions pour une particule dans un grand ensemble, ce qui découle de conditions macroscopiques [95–97]. En revanche, le terme "énergie" dans le principe de Heisenberg fait référence à l'énergie microscopique, qui opère à une échelle différente. Plusieurs auteurs ont dérivé différentes relations à l'incertitude en thermodynamique, apportant des éclairages supplémentaires sur ces principes [98, 99].

De Broglie, à travers une approche distincte dans son étude de la thermodynamique des particules isolées en utilisant la relativité restreinte [8], a en fait abouti à une relation semblable à l'équation (4.23). Cette connexion lie la température d'une particule individuelle à sa périodicité interne ν_c, exprimée par :

$$k_BT = h\nu_c \tag{4.29}$$

Cette équation met en évidence le lien complexe entre la thermodynamique et la mécanique quantique, offrant une compréhension fondamentale du comportement des particules isolées à différentes échelles.

4.10 Conclusion

En conclusion, notre étude, en explorant la thermodynamique des particules isolées par des calculs quantiques, met en lumière trois régions universelles clés et révèle un lien fondamental entre la mécanique quantique et la thermodynamique à petite échelle, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'analyse des systèmes microscopiques.

Conclusion Générale

Ces dernières décennies, la nanotechnologie a fait en avant de grands progrès, Grâce aux avancées technologiques, la manipulation de la matière à l'échelle atomique est devenue une réalité, alors qu'elle n'était auparavant qu'un concept théorique.

De nombreuses techniques avancées, telles que les microscopes électroniques haute résolution et les microscopes à force atomique ont ainsi été inventées, permettant aux scientifiques d'étudier la structure atomique des matériaux et de modifier leurs propriétés.

En conclusion, les avancées rapides dans le développement de dispositifs composés de seulement quelques atomes exigent une réévaluation profonde des lois physiques conventionnelles. Initialement conçues pour des systèmes à grande échelle, ces lois sont de plus en plus remises en question par les comportements uniques des systèmes miniatures. Un domaine de transformation majeur réside dans la thermodynamique classique, notamment avec la diminution de la pertinence du principe de la limite thermodynamique dans ces systèmes.

Cette thèse a exploré les ramifications pratiques de ces transformations, en se concentrant sur l'élimination des impuretés des surfaces des matériaux bidimensionnels, un processus essentiel en raison des effets nuisibles des impuretés sur les propriétés des matériaux. Les résultats ont des implications considérables, notamment dans le domaine de la nanomédecine, où les nanoparticules isolées jouent un rôle crucial dans la lutte contre les cellules cancéreuses.

Grâce à des calculs quantiques rigoureux, nous avons non seulement éclairé le comportement des impuretés, mais aussi découvert un domaine caché de la thermodynamique, spécifiquement dans les systèmes de particules isolées. Ces systèmes, composés d'un petit nombre de particules, présentent des propriétés thermodynamiques qui diffèrent de celles des systèmes plus grands. En caractérisant des propriétés essentielles telles que les variations de pression et d'enthalpie, nous avons fourni une compréhension détaillée de ces systèmes à petite échelle.

De plus, cette recherche a permis d'identifier trois régions universelles qui sont essentielles pour faire progresser notre compréhension de l'interaction entre la mécanique

quantique et la thermodynamique dans les systèmes constitués d'un nombre limité de particules.

L'identification de ces régions est cruciale pour déchiffrer le comportement thermodynamique unique des systèmes composés d'un nombre limité de particules.

Cette nouvelle approche de la thermodynamique représente non seulement une étape critique dans le développement de la nanotechnologie et des sciences des matériaux, mais elle offre également de grandes perspectives pour l'avenir de la nanomédecine.

Bibliographie

[1] G. Ali Mansoori. *Principles of nanotechnology : Molecular-based study of condensed matter in small systems.* World Scientific, 2005.

[2] A. Boudiar and S. Khène. Stripes in cuprates as dominoes tilings of an (n2)-checkerboard. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 27 :1031–1034, 2014.

[3] V. N. Lutskii. Quantum size effect—present state and perspectives of experimental investigations. *Physica Status Solidi (a)*, 1(2) :199–220, 1970.

[4] Terrell L. Hill. Thermodynamics of small systems. *The Journal of Chemical Physics*, 36(12) :3182–3197, 1962.

[5] Terrell L. Hill and Ralph V. Chamberlin. Extension of the thermodynamics of small systems to open metastable states : An example. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 95(22) :12779–12782, 1998.

[6] Terrell L. Hill. A different approach to nanothermodynamics. *Nano Letters*, 1(5) :273–275, 2001.

[7] Terrell L Hill. *Thermodynamics of Small Systems.* Courier Corporation, 1994.

[8] M Louis De Broglie. La thermodynamique relativiste et la thermodynamique cachée des particules. *International Journal of Theoretical Physics*, 1(1) :1–24, 1968.

[9] Héctor González-Herrero, José M. Gómez-Rodríguez, Pierre Mallet, Mohamed Moaied, Juan José Palacios, Carlos Salgado, Miguel M. Ugeda, Jean-Yves Veuillen, Félix Yndurain, and Iván Brihuega. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms. *Science*, 352(6284) :437–441, 2016.

[10] Dick Bedeaux and Signe Kjelstrup. Hill's nano-thermodynamics is equivalent with gibbs' thermodynamics for surfaces of constant curvatures. *Chemical Physics Letters*, 707 :40–43, 2018.

[11] Sneha Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal, and Sabu Thomas. Synthesis of inorganic nanomaterials : advances and key technologies. 2018.

[12] Richard Feynman. There's plenty of room at the bottom. In *Feynman and computation*, pages 63–76. CRC Press, 2018.

[13] N. K. Tolochko. History of nanotechnology. *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, 2009.

[14] Sean Bailly. L'angle magique du graphène continue de surprendre. *Pour la Science*, 548(6) :14–14, 2023.

[15] Veer Singh, Priyanka Yadav, and Vishal Mishra. Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*, pages 83–97, 2020.

[16] Slavica Brkić. Applicability of quantum dots in biomedical science. *Ionizing Radiation Effects and Applications*, pages 21–39, 2018.

[17] Yarub Al-Douri. *Graphene, Nanotubes and Quantum Dots-Based Nanotechnology : Fundamentals and Applications*. Woodhead Publishing, 2022.

[18] S Mahajan, Meenu Rani, RB Dubey, and Jagrati Mahajan. Characteristics and properties of cdse quantum dots. *Int. J. Latest Res. Sci. Tech*, 2 :457–459, 2013.

[19] Lucjan Jacak, Pawel Hawrylak, and Arkadiusz Wojs. *Quantum dots*. Springer Science & Business Media, 2013.

[20] Xiaohu Yang, Xinyi An, Sisi Ling, Haoying Huang, Yejun Zhang, Guangcun Chen, Chunyan Li, and Qiangbin Wang. A cascade targeted and activatable nir-ii nanoprobe for highly sensitive detection of acute myeloid leukemia in an orthotopic model. *CCS Chemistry*, 3(3) :895–903, 2021.

[21] Shengjie Peng and Peng Li. Nanomaterials and nanotechnology, 2024.

[22] João Valente, Eric Plum, Ian J Youngs, and Nikolay I Zheludev. Nano-and microauxetic plasmonic materials. *Advanced Materials*, 28(26) :5176–5180, 2016.

[23] John H Moore and Nicholas D Spencer. *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry : Volume 2 : Methods*. CRC Press, 2023.

[24] Chunping Xu, Mahmoud Nasrollahzadeh, Maurizio Selva, Zahra Issaabadi, and Rafael Luque. Waste-to-wealth : Biowaste valorization into valuable bio (nano) materials. *Chemical Society Reviews*, 48(18) :4791–4822, 2019.

[25] Gilad James. *Introduction à la nanotechnologie*. Gilad James Mystery School.

[26] Ghazaleh Ashrafi, Mahmoud Nasrollahzadeh, Babak Jaleh, Mohaddeseh Sajjadi, and Hossein Ghafuri. Biowaste-and nature-derived (nano) materials : Biosynthesis, stability and environmental applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 301 :102599, 2022.

[27] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.

[28] T Pradeep. *Nano : The essentials : Understanding nanoscience and nanotechnology*. 2008.

[29] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430) :603–605, 1993.

[30] Dirk M Guldi and Nazario Martin. *Carbon nanotubes and related structures : Synthesis, characterization, functionalization, and applications*. John Wiley & Sons, 2010.

[31] Morinobu Endo, Sumio Iijima, and Mildred S Dresselhaus. *Carbon nanotubes*. Elsevier, 1997.

[32] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7) :883–891, 1995.

[33] Sneha Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi, Nandakumar Kalarikkal, and Sabu Thomas. *Applications of nanomaterials : Advances and key technologies*. Woodhead Publishing, 2018.

[34] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and Ph. Avouris. Carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics*, 80, 2001.

[35] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18) :2204–2206, 1992.

[36] L. Chico, Vincent H. Crespi, Lorin X. Benedict, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Pure carbon nanoscale devices : Nanotube heterojunctions. *Physical Review Letters*, 76(6) :971, 1996.

[37] Eui-Hyeok Yang, Dibakar Datta, Junjun Ding, and Grzegorz Hader. *Synthesis, modelling and characterization of 2D materials and their heterostructures*. Elsevier, 2020.

[38] Phaedon Avouris, Tony F. Heinz, and Tony Low. *2D Materials*. Cambridge University Press, 2017.

[39] Antonio H. Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno M. R. Peres, Kostya S. Novoselov, and Andre K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1) :109–162, 2009.

[40] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622, 1947.

[41] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79(2) :677–732, 2007.

[42] Alessandro Cresti, Norbert Nemec, Blanca Biel, Gabriel Niebler, François Triozon, Gianaurelio Cuniberti, and Stephan Roche. Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials. *Nano Research*, 1 :361–394, 2008.

[43] V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus. Physical properties of low-dimensional sp^2-based carbon nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, 88(2) :025005, 2016.

[44] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Physical Review*, 109(2) :272, 1958.

[45] Craig E. Banks and Dale A. C. Brownson. *2D Materials : Characterization, Production and Applications*. CRC Press, 2018.

[46] Xi Wang, Qunhong Weng, Yijun Yang, Yoshio Bando, and Dmitri Golberg. Hybrid two-dimensional materials in rechargeable battery applications and their microscopic mechanisms. *Chemical Society Reviews*, 45(15) :4042–4073, 2016.

[47] Manuel Cardona, Peter Fulde, and Hans Joachim Queisser. *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer-Verlag, 1978.

[48] Xiao Huang, Zongyou Yin, Shixin Wu, Xiaoying Qi, Qiyuan He, Qichun Zhang, Qingyu Yan, Freddy Boey, and Hua Zhang. Graphene-based materials : Synthesis, characterization, properties, and applications. *Small*, 7(14) :1876–1902, 2011.

[49] Chao Zhou, Sihao Chen, Jianzhong Lou, Jihu Wang, Qiujie Yang, Chuanrong Liu, Dapeng Huang, and Tonghe Zhu. Graphene's cousin : The present and future of graphane. *Nanoscale Research Letters*, 9 :1–9, 2014.

[50] Abid Boudiar, Habala Bendifallah, and Faten Ziani. Using two-dimensional graphene lenses to increase the effectiveness of solar panels. *Journal of Renewable Energies*, pages 13–18, 2023.

[51] Dharmesh P. Hansora and Satyendra Mishra. *Graphene Nanomaterials : Fabrication, Properties, and Applications*. Jenny Stanford Publishing, 2017.

[52] Sung Myung, Perry T. Yin, Cheoljin Kim, Jaesung Park, Aniruddh Solanki, Pavel Ivanoff Reyes, Yicheng Lu, Kwang S. Kim, and Ki-Bum Lee. Label-free polypeptide-based enzyme detection using a graphene-nanoparticle hybrid sensor. *Advanced Materials*, 24(45) :6081–6087, 2012.

[53] Xiaoze Shi, Hua Gong, Yingjie Li, Chao Wang, Liang Cheng, and Zhuang Liu. Graphene-based magnetic plasmonic nanocomposite for dual bioimaging and photothermal therapy. *Biomaterials*, 34(20) :4786–4793, 2013.

[54] Aniruddh Solanki, Sy-Tsong Dean Chueng, Perry T. Yin, Rajesh Kappera, Manish Chhowalla, and Ki-Bum Lee. Axonal alignment and enhanced neuronal differentiation of neural stem cells on graphene-nanoparticle hybrid structures. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 25(38) :5477, 2013.

[55] Minghan Xu, Zhaohui Li, Xingzhong Zhu, Nantao Hu, Hao Wei, Zhi Yang, and Yafei Zhang. Hydrothermal/solvothermal synthesis of graphene quantum dots and their biological applications. *Nano Biomedicine & Engineering*, 5(2), 2013.

[56] Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'Ko, Konstantin S. Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank H. L. Koppens, Vincenzo Palermo, and Nicola Pugno. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11) :4598–4810, 2015.

[57] Jingbo Louise Liu and Sajid Bashir. Advanced nanomaterials and their applications in renewable energy. 2015.

[58] Brun Raymond and Belouaggadia Naoual. *Thermodynamique, physique statistique et cinétique*. Editions Ellipses, 2018.

[59] Christopher Jarzynski. Nonequilibrium statistical physics of small systems.

[60] Bernard Diu, Claudine Guthmann, and Danielle Lederer. *Thermodynamique*. Editions Hermann, 2007.

[61] R Balian. Du microscopique au macroscopique, 1982.

[62] Herbert B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, New York, 1960.

[63] L. Borel. *Thermodynamique et Energétique*. Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1984.

[64] Mehmet Ali Oturan and Marc Robert. *Thermodynamique chimique*. Presses universitaires de Grenoble, 1997.

[65] François James. *Sur la modélisation mathématique des équilibres diphasiques et des colonnes de chromatographie*. PhD thesis, Palaiseau, École Polytechnique, 1990.

[66] Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands, and Everett M. Hafner. The feynman lectures on physics ; vol. i. *American Journal of Physics*, 33(9) :750–752, 1965.

[67] Loïc Benayoun. *Méthodes géométriques pour l'étude des systèmes thermodynamiques et la génération d'équations d'état*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 1999.

[68] Terrell L Hill. *Statistical Mechanics : Principles and Selected Applications*. Courier Corporation, 2013.

[69] Terrell L Hill. Physical adsorption on non-uniform surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 17(1) :106–106, 1949.

[70] J. Willard Gibbs. Thermodynamics. statistical mechanics. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, pages 288–421, 1982.

[71] Josiah Willard Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics : Developed with Especial Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics*. C. Scribner's Sons, 1902.

[72] Yu K Tovbin. Lower size boundary for the applicability of thermodynamics. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(9) :1356–1369, 2012.

[73] Nian-Tzu Suen, Sung-Fu Hung, Quan Quan, Nan Zhang, Yi-Jun Xu, and Hao Ming Chen. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction : Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2) :337–365, 2017.

[74] Peter P Edwards, Roy L Johnston, and C. N. R. Rao. On the size-induced metal-insulator transition in clusters and small particles. *Metal Clusters in Chemistry*, pages 1454–1481, 1999.

[75] Lu-Pan Yuan, Tang Tang, Jin-Song Hu, and Li-Jun Wan. Confinement strategies for precise synthesis of efficient electrocatalysts from the macroscopic to the atomic level. *Accounts of Materials Research*, 2(10) :907–919, 2021.

[76] Qiucheng Xu, Jiahao Zhang, Haoxuan Zhang, Liyue Zhang, Ling Chen, Yanjie Hu, Hao Jiang, and Chunzhong Li. Atomic heterointerface engineering overcomes the activity limitation of electrocatalysts and promises highly-efficient alkaline water splitting. *Energy & Environmental Science*, 14(10) :5228–5259, 2021.

[77] Xiaotong Li, Xiuju Wu, Xiangzhou Lv, Jianghao Wang, and Hao Bin Wu. Recent advances in metal-based electrocatalysts with hetero-interfaces for co reduction reaction. *Chem Catalysis*, 2(2) :262–291, 2022.

[78] Zesheng Li, Bolin Li, Mei Yu, Changlin Yu, and Peikang Shen. Amorphous metallic ultrathin nanostructures : A latent ultra-high-density atomic-level catalyst for electrochemical energy conversion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(63) :26956–26977, 2022.

[79] Zesheng Li and Changlin Yu. *Nanostructured Materials : Physicochemical Fundamentals for Energy and Environmental Applications*. Elsevier, 2023.

[80] Jean Lemaitre. *Handbook of Materials Behavior Models, Three-Volume Set : Nonlinear Models and Properties*. Academic Press, 2001.

[81] Sathish-Kumar Kamaraj, Arun Thirumurugan, Sebastián Díaz de la Torre, Suresh Kannan Balasingam, and Shanmuga Sundar Dhanabalan. *Nanostructured Magnetic Materials : Functionalization and Diverse Applications*. CRC Press, 2023.

[82] Jurgen Schulte. *Nanotechnology : Global Strategies, Industry Trends and Applications*. John Wiley & Sons, 2005.

[83] Seyed Ehsan Hosseini and Mazlan Abdul Wahid. Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy. *International Journal of Energy Research*, 44(6) :4110–4131, 2020.

[84] Sune Dalgaard Ebbesen, Søren Højgaard Jensen, Anne Hauch, and Mogens Bjerg Mogensen. High temperature electrolysis in alkaline cells, solid proton conducting cells, and solid oxide cells. *Chemical Reviews*, 114(21) :10697–10734, 2014.

[85] N Sano, M R Zulhidza, Y Kaneno, S Honda, A Ueda, and K Yoshida. Correlation effects of localized impurities on electron transport under 1-d nano-structures. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 647, page 012028. IOP Publishing, 2015.

[86] Nobuyuki Sano. Impact of the coulomb interaction on nano-scale silicon device characteristics. *Journal of Computational Electronics*, 10 :98–103, 2011.

[87] Nobuyuki Sano. Quantum kinetic equation for the wigner function and reduction to the boltzmann transport equation under discrete impurities. *Physical Review E*, 104(1) :014141, 2021.

[88] Ramamurti Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Springer Science & Business Media, 2012.

[89] Kerson Huang. *Introduction to Statistical Physics*. Chapman and Hall/CRC, 2009.

[90] Herbert B Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons, 1991.

[91] Joseph M Powers and Samuel Paolucci. Uniqueness of chemical equilibria in ideal mixtures of ideal gases. *American Journal of Physics*, 76(9) :848–855, 2008.

[92] Tamás Sándor Biró. *Is There a Temperature ? : Conceptual Challenges at High Energy, Acceleration and Complexity*, volume 171. Springer Science & Business Media, 2011.

[93] Faten Ziani and Abid Boudiar. Universal thermodynamic constraints revealed in few-particle systems on 2d material surfaces. *Physica Scripta*, 99(10) :105904, 2024.

[94] Mituo Taketani, Seitaro Nakamura, and Muneo Sasaki. On the method of the theory of nuclear forces. *Progress of Theoretical Physics*, 6(4) :581–586, 1951.

[95] Masanao Ozawa. Quantum measurements, instruments, and uncertainty principle. *Interdisciplinary Information Sciences*, 10(1) :69–81, 2004.

[96] So-Young Baek, Fumihiro Kaneda, Masanao Ozawa, and Keiichi Edamatsu. Experimental violation and reformulation of the heisenberg's error-disturbance uncertainty relation. *Scientific Reports*, 3(1) :2221, 2013.

[97] Tingrui Dong, Soyoung Baek, Fumihiro Kaneda, and Keiichi Edamatsu. Error-disturbance uncertainty relations in a superconducting quantum processor. *arXiv preprint arXiv :2311.00303*, 2023.

[98] Aleksandr Dmitrievich Sukhanov. Generalized energy-time uncertainty relation. *Theoretical and Mathematical Physics*, 125(2) :1489–1505, 2000.

[99] Jos Uffink and Janneke Van Lith. Thermodynamic uncertainty relations. *Foundations of Physics*, 29(5) :655–692, 1999.

Notations

e_i : niveaux d'énergie discrets.
θ : fonction échelon de Heaviside.
δ : fonction de Dirac.

$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$: Vecteurs de base dans l'espace réel.
$\vec{C}_h$: Vecteur chiral.
L : Circonférence du nanotube.
d_t : Diamètre du nanotube.
$\vec{T}$: Vecteur de translation du nanotube.

$\vec{\delta}_1, \vec{\delta}_2, \vec{\delta}_3$: Vecteurs de position des plus proches voisins.
$\vec{b}_1, \vec{b}_2$: Vecteurs de base dans l'espace réciproque.
$\vec{K}, \vec{K'}$: Points de haute symétrie dans la zone de Brillouin.

n : Quantité de matière.
R : Constante des gaz parfaits.
X_i : Fraction molaire.
P_i : Pression partielle.
C_i : Concentration molaire.
m_i : Molalité.

ΔU : Changement de l'énergie interne du système.
Q : Chaleur fournie / échangée.
W : Travail effectué.

dS : Changement d'entropie du système.
T : Température
U : Énergie interne
S : Entropie.
V : Volume.

P : Pression.
μ_i : Potentiel chimique.
N^i : Nombre de moles du constituant i.

H : Enthalpie.
A : Énergie libre'
G : Enthalpie libre.
U : Énergie interne

$\lambda = \dfrac{h}{p}$: Longueur d'onde de de Broglie.
r_{Bohr} : Rayon de Bohr excitonique.
ξ_{coh} : Longueur de cohérence supraconductrice.

δe_0 : Variation de e_0, énergie de référence.
$i\delta e$: Variation énergétique multipliée par i.
Ψ : Fonction d'onde.

$\dfrac{\delta v}{\delta t}$: Taux de variation du volume.
$\dfrac{\partial v}{\partial t}$: Dérivée locale du volume.
$\nabla v \cdot \dfrac{P}{m}$: Terme convectif.
p : Quantité de mouvement.
m : Masse de la particule.

τ : Temps moyen entre deux collisions successives.
v_0 : Volume à l'état d'équilibre.
V_0 : Volume de référence.
k_B : Constante de Boltzmann.
$\hbar$: Constante de Planck réduite.
$\Phi(N)$: Fonction dépendante de N.

N_1, N_2 : Nombre de particules dans les deux gaz.
τ_1, τ_2 : Temps de relaxation des deux gaz.
T_1, T_2 : Températures des deux gaz.
N : Nombre de particules dans les systèmes.
$\alpha(x)$: Paramètre dépendante de x.
$\Phi(x)$: Fonction associée à x.

ΔH : Changement d'enthalpie pour le système macroscopique.

Δh : Changement d'enthalpie pour une seule particule.

$y = \dfrac{v}{v_0}$: Ratio du volume microscopique au volume de référence.
$-\coth(N)\log(y)$: Contribution due à l'énergie interne.
$\dfrac{Pv}{k_B T}(1 - y^{-1})$: Contribution liée à la pression et au volume.