
Project Tenji: Physique des solides

Contents

1	INTRO	3
1.1	L'entité et la Temperature	3
1.1.1	À haute température	3
1.1.2	Température décroît	4
1.1.3	La température diminue davantage	4
1.2	Types des cristaux	4
1.3	Types de liaisons	5
1.3.1	Chimiques	5
1.3.2	Physiques	5
1.3.3	Conclusion	5
2	Généralités Cristallographie	7
2.1	Définition	7
2.1.1	Cristal	7
2.1.2	Maille	7
2.1.3	Nœud	8
2.1.4	Motif	8
2.2	Types des mailles	8
2.3	Réseau Cristallin - Réseau de Bravais	8
2.3.1	Réseau de Bravais - Réseau a 2 Dimension	9
2.3.2	Réseau du Bravais - Réseau a 3 Dimension	9
2.4	Notions cirstallographiques	11
2.4.1	Direction cristallographique-Range réticulaire	11
2.5	Plans cristallins-Indice de Miller	12
2.5.1	Cas général des indices de Miller	13
2.5.2	Indices de Miller pour une structure hexagonale	13
2.5.3	Famille de plan $\{hkl\}$	13
2.5.4	Pour une maille multiple	14
2.5.5	Distance interréticulaire (inter-planaire)	14
2.6	Caractéristique de la maille	15
2.6.1	Population/Motif	15
2.6.2	Compacité ou densité d'empilement	15
2.6.3	Coordinance	16
2.6.4	Habitabilité	16
2.7	Site interstitiel	17
2.8	Structures	18
2.9	Applications	19



3	Diffraction des Rayons X.	24
3.1	Interaction R.X/matière	24
3.1.1	Effet photoélectrique	24
3.1.2	Diffusion élastique	25
3.1.3	Diffusion inélastique	26
3.2	Processus de diffusion élastique	26
3.2.1	L'interaction avec un électron isolée	26
3.2.2	L'interaction avec un proton	28
3.2.3	Diffusion par une assemblée quelconque d'atomes	28
3.2.4	Diffraction par un cristal	31
3.3	Réseau Réciproque	33
3.3.1	Introduction	33
3.3.2	Définition mathématique	34
3.3.3	Propriétés géométriques.	35
3.3.4	Facteur de structure	36
3.3.5	Extraction de la contribution liée au motif	37
3.3.6	Maille - Motif	38
3.3.7	T_R dans les mailles modes	39
3.3.8	Géométrie du processus de diffraction par un cristal	40
3.3.9	Application	40
3.4	Zones de brillouin	44
3.4.1	Équation des planes de Bragg	45
3.4.2	Construction de zone de Brillouin	45
3.5	Quelques Remarques	47
4	Les Différents types de cristaux	48
4.1	Cristaux de Van-Der Waals	49
4.1.1	Interaction attractive :	49
4.1.2	Plus sur le terme de Van-Der Waals (Pourquoi $\frac{c}{r^6}$?)	50
4.1.3	Interaction répulsive	52
4.1.4	Module de rigidité et compressibilité	53
4.1.5	Application	54
4.2	Cristaux ioniques	55
4.2.1	Application Na^+Cl^-	55
4.3	Énergie d'attraction (énergie de Madelung)	56
4.4	Energie répulsive	58
4.4.1	Equation de Born-Lande	58
4.4.2	L'énergie de Born Mayer	59
4.4.3	Energie de Van-DerWaals	60
4.4.4	Application a l'expression de Born-Mayer	61

Chapter 1

INTRO

Pendant longtemps et en se basant sur l'apparence immédiate des corps qui nous entourent (l'état en relation avec l'apparence physique), les physiciens ont classifié la matière en :

- Gaz.
- Liquide.
- Solide.
- Plasma (gaz a l'état ionique).

La matière est constituée par des entités maintenues par des interactions de cohésion et sont soumises à des agitations (vibrations thermiques qui définie la température).

C'est l'importance relative de ces deux facteurs (agitation thermique — interaction de cohesions) qui permet aux entités de se regrouper (liquide, solide) ou de rester isolées (gaz).
en compétition

Entité qui constitue la matière : $\left\{ \begin{array}{l} \text{atome} \\ \text{ion} \\ \text{molécule} \end{array} \right.$

1.1 L'entité et la Temperature

1.1.1 À haute température

- Les entités sont pratiquement indépendantes les unes des autres.
- Les entités sont en mouvement Brownien (mouvement perpétuel au hasard : translation, rotation, vibration),
le mouvement au hasard produit des chocs entre les entités qui déterminent la pression du gaz.
- L'état d'un Gaz :
 - ni volume, ni forme fixe
 - compressible.
 - interaction de cohésion faible (négligeable devant l'agitation thermique).
 - agitation thermique très importante.



1.1.2 Température décroît

- l'agitation thermique des entités diminue.
- Les entités se meuvent les unes par rapport aux autres tout en restant en contact les unes avec les autres.
(liaison rompue et reformée perpétuellement, ce qui donne écoulement de l'eau.)
l'état liquide ou l'interaction de cohésion est plus important que l'agitation thermique.
- Le liquide a un volume fixe, mais aucune forme précise.

1.1.3 La température diminue davantage

- L'interaction de cohésion est très importante par rapport à l'agitation thermique qui est restreinte (négligeable)
- Chaque entité peut effectuer seulement des mouvements de vibration autour des positions fixes
- L'entité se structure en état solide avec volume fixe et forme bien déterminée.
- L'état solide possède une forme bien déterminée \equiv dispositions des entités dans l'espace bien ordonnées.
- Volume fixe \equiv distance entre les entités est bien déterminée.
- Force d'interaction qui les relie à laquelle on peut associer une énergie potentielle ou énergie de cohésion.

1.2 Types des cristaux

Principalement, on a 4 types de cristaux

- cristaux de Van-Der-Walls.
- Cristaux covalents.
- Cristaux ioniques.
- Cristaux métalliques.



1.3 Types de liaisons

1.3.1 Chimiques

- liaison forte d'énergie de liaison de plusieurs électrons volt.
- les atomes réagissent pour avoir la configuration électronique du gaz rare le plus proche par :
 - perte ou gain d'électrons (ionique).
 - mise en commun d'électrons (liaison covalente, liaison métallique et liaison covalente polaire aussi nomme liaison hétéropolaire (intermédiaire mixte entre ionique et covalente)).

1.3.2 Physiques

- Liaisons de faible énergie de liaison (dixième d'électron volt).
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{Liaison de Van-Der-Walls.} \\ \text{Liaison d'hydrogène.} \end{array} \right.$

Note que :

la liaison chimique donne naissance à une nouvelle entité.

Par contre, la liaison physique est une force faible dans les résultats sont des états physiques (variation des propriétés physiques). (pas nouvelle entité)

1.3.3 Conclusion

Le type de liaison détermine le type de cristal.

Ensuite, ces types déterminent les propriétés physique-chimique (mécanique, optique, électrique, magnétique, magnétooptique, piézoélectrique ...)

Exemple

- $\frac{LaNiO_3 - LaNiO_{2.75}}{LaNiO_3}$

– Très bon conducteur.

- Graphite - Diamant

Diamant :

- structure cubique à faces centres avec 4 sites interstitielles tétraédriques occupés.
- très dure.
- transparent.
- isolant électrique.
- parmi les meilleurs conducteur thermique.

$LaNiO_{2.75}$

– un isolant.

Graphite :

- lame des hexagones avec des liaisons différentes entre les atomes du même plan ou du plan différent.
- Fragile (lubrifiant).
- opaque.
- conducteur électrique.
- mauvais conducteur thermique.



Classification des matiers

La classification classique de la matière basée sur l'apparence physique (macro).

Cependant, la classification moderne (actuelle) repose sur la structure atomique des matériaux, et ne considère plus que deux états :

- État désordonné :
 - gaz.
 - liquide.
 - solide amorphe.
 - certains polymères (liquide de viscosité élevée).
- État ordonné :
 - solide cristallin (cristaux)
 - Certain polymère

Chapter 2

Généralités Cristallographie

2.1 Définition

2.1.1 Cristal

Un cristal est un solide polyédrique à structure régulières et periodique, formé d'un ensemble ordonné d'un grand nombre d'atomes, de molécules ou d'ions (C'est un assemblage ordonné et periodique des entités). Un cristal peut être décrit par translation suivant les 3 directions de référence d'une entité de base appelée maille.

La description de cristal nécessite la connaissance des réseaux et celle de motif.

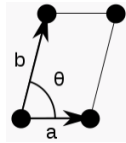
2.1.2 Maille

- Définition

- De point de vue géométrique :

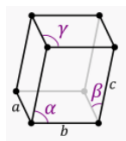
- * A 2 dimension :

- la maille est le plus petit parallélogramme qui suffit à décrire le plan (remplir le plan sans laisser des lacunes (vides), cette maille est définie par les deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} et l'angle compris entre ces deux vecteurs



- * A 3 dimension :

- la maille est le plus petit parallélépipède (plus petit volume) qui suffit à décrire l'espace dans les 3 directions parallélépipèdes de faces contigus → pavage (pas de vide de l'espace) la maille est définie par 3 vecteurs non coplanaires (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}), et les angles α (entre \vec{b} et \vec{c}), β (entre \vec{a} et \vec{c}) et δ (entre \vec{a} et \vec{b}). Maille (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c} , α , β , δ)



- Du point de vue physique :

- une maille est le plus petit groupement des entités (atomes, ions, etc) ordonné et périodique, suffisant pour construire tous les cristaux.



- Volume de la maille :

$$V = \vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{b}(\vec{c} \wedge \vec{a}) = \vec{c}(\vec{a} \wedge \vec{b})$$

$$V = a.b.c[1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\delta) + 2 \cos(\alpha). \cos(\beta) \cos(\delta)]^{\frac{1}{2}}$$

2.1.3 Nœud

- Du point de vue géométrique, c'est l'extrémité du vecteur.
- Du point de vue physique, c'est la position occupée par une entité dans une maille.

2.1.4 Motif

Un motif est une entité (atome, ion ou molécules), ou groupement d'entités de même nature ou de nature différent qui se répète périodiquement selon les 3 directions d'espace, pour décrire le cristal.

2.2 Types des mailles

- Maille primitive (P)
- Volume centré (I)
Nœuds au centre du volume
- Face centré (F)
Nœuds au centre des faces (6 faces)
- Base centrée (C)
Nœuds aux centres de deux faces opposées

Alors, on compte 4 modes de maille : P, I, F, C

2.3 Réseau Cristallin - Réseau de Bravais

Le réseau est engendré par la translation des mailles par les vecteurs de bases.

Tous les nœuds du réseau sont définis par cette translation.

Les arêtes des mailles sont contigües, les faces des mailles sont contigües.

Autrement dit :

le réseau cristallin, qui est purement une notion géométrique est constitué de l'ensemble des points extrémités de tous les vecteurs de translations possibles, sur lesquels se trouvent des entités.

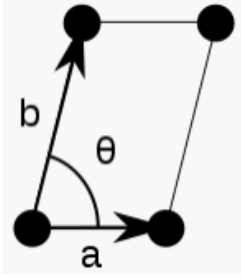


2.3.1 Réseau de Bravais - Réseau a 2 Dimension

- A 2 dimension, il existe 5 types des réseaux dans cet espace :

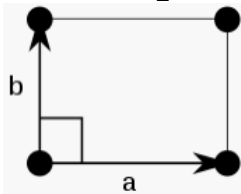
- Oblique :

$$a \neq b, \alpha \neq \frac{\pi}{2}$$



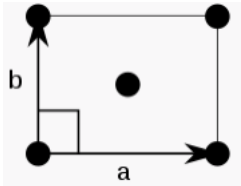
- Rectangulaire :

$$a \neq b, \alpha = \frac{\pi}{2}$$



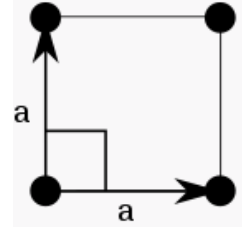
- Rectangulaire Centré :

$$a \neq b, \alpha = \frac{\pi}{2} \text{ (cas spécial)}$$



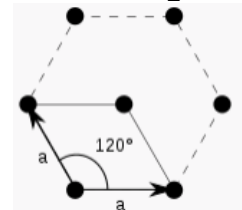
- Carré :

$$a = b, \alpha = \frac{\pi}{2}$$



- Hexagonal :

$$a = b, \alpha \neq \frac{\pi}{2}$$



2.3.2 Réseau du Bravais - Réseau a 3 Dimension

1848 : Bravais a montré que le nombre des systèmes cristallins possibles était très limité.

Il a répertorié 14 types des réseaux qui sont des variantes de seulement 7 systèmes cristallins.

Combinaisons possibles entre les paramètres linéaires (a, b, c) et les paramètres angulaires (α, β, γ) donne 7 systèmes cristallins, 7 forme géométrique de bases (briques de réseau).

Les Combinaisons entre 7 systèmes cristallins et les 4 modes de réseaux (présence d'atome : P, I, F, C) donne 14 Réseaux de Bravais

Noté que :

Dans la nature, seulement 7 formes polyédriques de basse (7 éléments de briques) élémentaires, permettent de construire l'infinité structurale des minéraux.



Famille	Primitif (P)	Base Centrée (C)	Volume Centré (I)	Face Centrée (F)
Triclinique (pas des restrictions)				
Monoclinique ($\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$)				
Orthorhombique ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}$)				
Tétragonal ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}, a = b$)				
Hexagonale ($\alpha = \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{4\pi}{3}, a = b$)				
Rhomboédrique ($\alpha = \beta = \gamma, a = b = c$)				
Cubique ($\alpha = \beta = \gamma = \frac{\pi}{2}, a = b = c$)				



2.4 Notions cristallographiques

On Note : $\begin{cases} \text{Le base d'une maille : } (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \\ \text{Le vecteur du translation : } \vec{T} \end{cases}$

- Maille P : $\vec{T}(n_a, n_b, n_c) = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}$
- Maille I : $\vec{T}(n_a, n_b, n_c, n_I) = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_I \frac{\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}}{2}$
- Maille F : $\vec{T}(n_a, n_b, n_c, n_1, n_2, n_3) = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_1 \left(\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}\right) + n_2 \left(\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}\right) + n_3 \left(\frac{\vec{b} + \vec{c}}{2}\right)$
- Maille C : $\vec{T}(n_a, n_b, n_c, n_C) = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c} + n_C \left(\frac{\vec{a} + \vec{b}}{2}\right)$

L'unité de mesure pour les paramètres de maille et les distances interréticulaires est l'Angström :
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

2.4.1 Direction cristallographique-Range réticulaire

Deux nœuds du réseau définissent la droite support d'une direction cristallographique, celle-ci est caractérisée par sa direction, et la période qui sépare deux nœuds consécutifs.

Droite cristallographique passe par deux nœuds + périodicité dans le cristal \implies droite cristallographique passe par une infinité des nœuds.
 On définit des séries des droites cristallographiques, parallèles et équidistantes qui contiennent tous les centres des atomes de cristal.

Pour déterminer une direction cristallographique, on choisit une droite parallèle à la direction, passante par l'origine.

Soit u, v et w les coordonnées du premier nœud trouvé sur cette droite en partant de l'origine.

- La direction de la rangée est $\vec{R} = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$
- La distance inter-nœuds (période) : $|\vec{R}| = |u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}|$

Une droite cristallographique est désignée par (Direction Cristallographique) : $[u \ v \ w]$ (sans virgule)

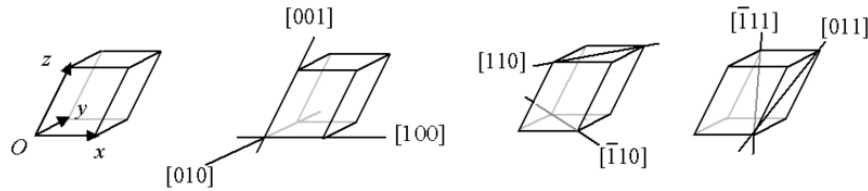
L'ensemble des droites cristallographiques parallèles et équidistantes est désigné par (Rangée) $\langle uvw \rangle$.
 $\langle 110 \rangle$ Désigne la direction $[110]$ et toutes les autres directions équivalentes par symétrie.

Si u, v et w sont des entiers positifs ou négatives : $\begin{cases} u < 0 \rightarrow \bar{u} \\ v < 0 \rightarrow \bar{v} \\ w > 0 \rightarrow w \end{cases} \implies [\bar{u}, \bar{v}, w]$

Dans une maille primitive (P) : u, v et w sont des entiers premiers entre eux (Plus grand diviseur commun est 1).
 Dans les Mailles I, F : u, v et w peuvent être demi-entier (dans ce cas, on multiplie par un facteur pour le rendre entier).



Exemple :



2.5 Plans cristallins-Indice de Miller

Trois nœuds non linéaires du cristal définissent un plan réticulaire qui contient une infinité des nœuds.

Ce plan constitue un réseau à 2 Dimension.

L'ensemble des plans parallèles et équidistants découpent entièrement le réseau (sans oublier les nœuds) est appelé famille de plan réticulaire.

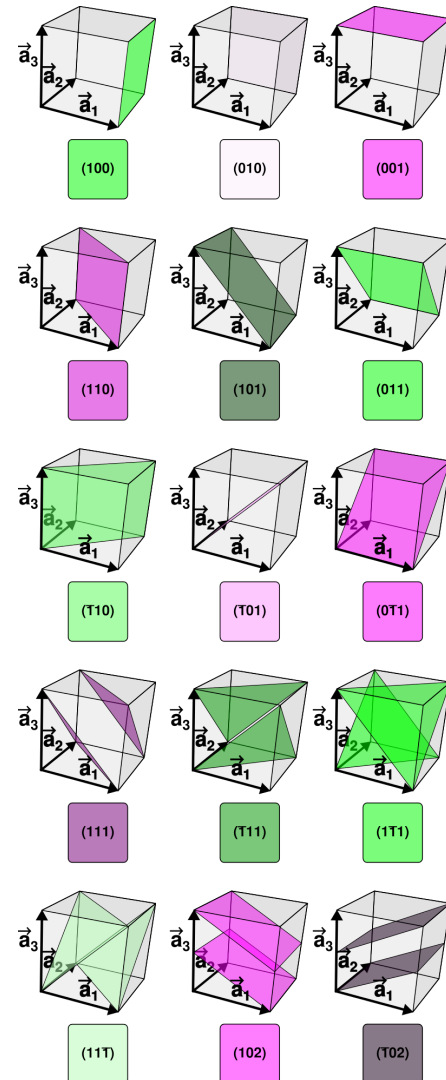
Un plan réticulaire est désigné par les indices de Miller (hkl) (h, k, l sont des entiers positifs ou négatifs).

Le plan le plus proche de l'origine coupe :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{l'axe des x en : } \frac{a}{h} \\ \text{l'axe des y en : } \frac{b}{k} \\ \text{l'axe des z en : } \frac{c}{l} \end{array} \right.$$

Un plan réticulaire désigné par (hkl)

La famille des plans réticulaires désignée par {hkl}





2.5.1 Cas général des indices de Miller

Cas où les inverses des intersections ne sont pas des nombres entiers (Mettez-les à l'échelle jusqu'à ce qu'ils soient entiers)

Exemple :

$$\text{Considère l'intersection suivante : } \frac{1}{2}, \frac{1}{1}, \frac{3}{4} \implies \begin{cases} h = \frac{2}{1} \\ k = \frac{1}{1} \\ l = \frac{4}{3} \end{cases} \implies \text{l'indice de Miller : } \left(2, 1, \frac{4}{3}\right),$$

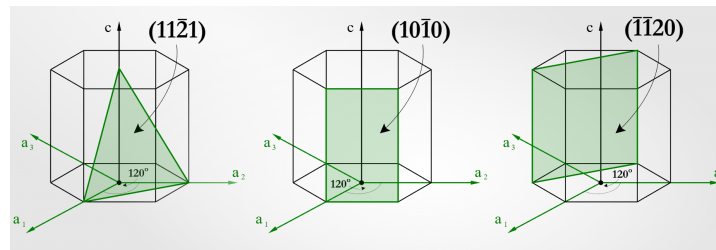
on multiplie l'indice par 3 : $\left(2, 1, \frac{4}{3}\right) \times 3 \implies (6, 3, 4)$, $(6,3,4)$ est l'indice de Miller selon cette intersection.

2.5.2 Indices de Miller pour une structure hexagonale

Les trois indices de Miller (hkl) sont utilisés pour tous les systèmes cristallins sauf le système hexagonal. À cause de l'existence de symétrie hexagonale qui n'existe pas dans le prisme de base (losange), dans le système hexagonal, on utilise 4 indices $(h\ k\ k'\ l)$ avec $k' = -(h+k)$.

On considère un axe supplémentaire (Oy') qui est la bissectrice extérieure de l'angle $x\hat{O}y = \gamma$.

Les axes ox, oy, oy' sont à 120° l'un de l'autre.



2.5.3 Famille de plan $\{hkl\}$

Si le plan b est le plan d'ordre (1) d'une famille de plan réticulaire (plan d'ordre 0 pass par l'origine), le plan d'ordre n coupe les axes $(a, b$ et $c)$ aux coordonnées nx_a, ny_b et nz_c

Soit h , l'ordre du plan qui passe par le nœud repéré par le vecteur $\vec{a} \implies hx_a = 1 \implies h = \frac{1}{x_A}$

de même $k = \frac{1}{y_b}$ et $l = \frac{1}{z_c} \implies hu + kv + lw = 1$ (h, k et l sont des entiers \equiv indices de Miller)

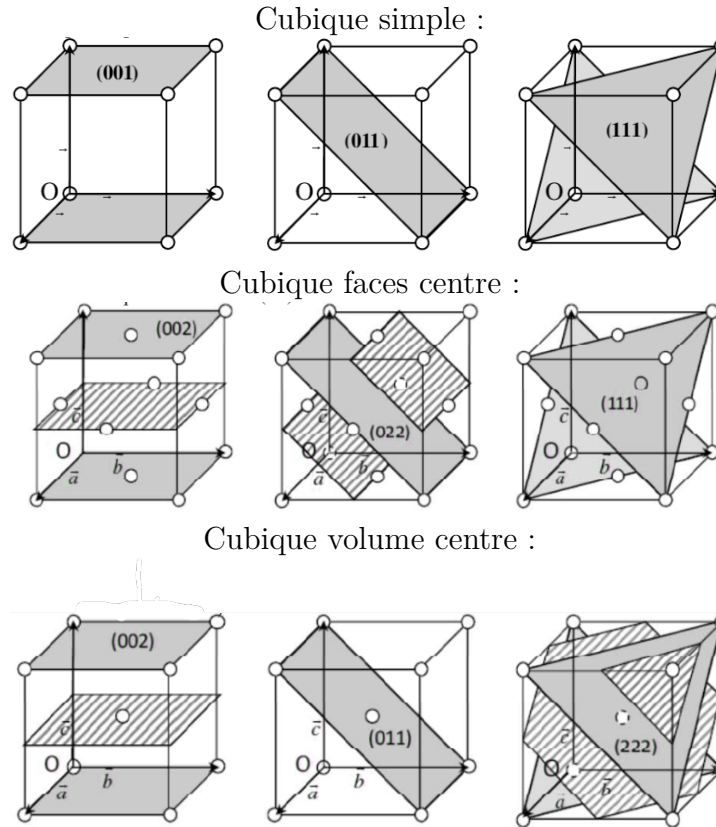
Plan d'ordre n : $nx_a = \frac{n}{h}, ny_b = \frac{n}{k}$ et $nz_c = \frac{n}{l}$



2.5.4 Pour une maille multiple

du fait de présence des nœuds à l'intérieur de la maille, toute série d'entiers (h, k, l) ne définit pas une famille du plan réticulaire.

Exemple :



Condition d'existence des familles de plans réticulaire :

- MODE P (simple) : pas de condition (h,k,l doivent être des entiers simplement).
- MODE I (Volume centre) : $h+k+l = 2m$ (n entier).
- MODE F (Face centre) : h, k et l doivent être de même parité.
- MODE C (Base centre) : h,k et l doivent être de même parité.

Note bien : si l'on souhaite qu'une famille de plan ne représente aucune plane vide de nœuds, on ajoute la condition suivante :

le diviseur commun a l, k et l doit être le plus petite possible

2.5.5 Distance interréticulaire (inter-planaire)

Les plans de famille {hkl} sont parallèles et équidistants, cette distance interréticulaire $\equiv d_{hkl}$.

Un calcul de géométrie analytique permet de calculer d_{hkl} qui peut être directement mesure par diffraction des Rayons X (loi de Bragg).

d_{hkl} Permet d'identifier le cristal en question par comparaison avec les banques des donnes disponibles, on obtient (a, b, c α, β, γ) et par suite, on peut calculer des propriétés physiques.

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}{\frac{h^2}{a^2} \sin^2 \alpha + \frac{k^2}{a^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{a^2} \sin^2 \gamma - 2 \frac{2kl}{bc} (\cos(\alpha) - \cos \beta \cos \gamma) - 2 \frac{lh}{ca} (\cos \beta - \cos \gamma \cos \alpha) - 2 \frac{hk}{ab} (\cos(\gamma - \cos \alpha \cos \beta))}}$$



2.6 Caractéristique de la maille

2.6.1 Population/Motif

Population/Motif c'est le nombre d'atomes par maille

Les atomes aux sommets des cubes en commun entre 8 mailles $\rightarrow 8 \times \frac{1}{8} = 1$

Les atomes aux sommets d'un hexagone en commun entre 6 maille $\rightarrow 12 \times \frac{1}{6} = 2$

Les atomes aux centres des faces, en commun entre 2 mailles $\rightarrow \begin{cases} 6 \times \frac{1}{2} = 3(F) \\ 2 \times \frac{1}{2} = 1(C) \end{cases}$

Les atomes aux $\begin{cases} \text{centre de cube} \rightarrow 1 \\ \text{l'interieur d'une structure hexagone compacte} \rightarrow 3 \end{cases}$

Les atomes aux milieux des arrêtes en commun entre 4 mailles $\rightarrow 12 \times \frac{1}{4} = 3$

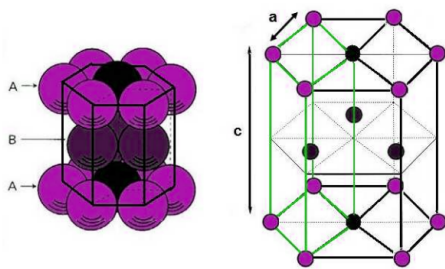
2.6.2 Compacité ou densité d'empilement

L'empilement

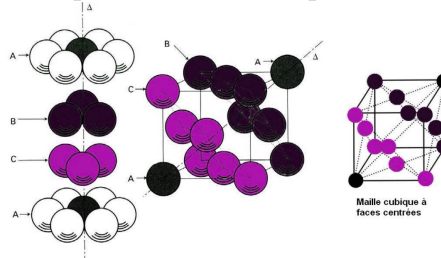
En cristallographie, on fait l'hypothèse que les constituants du cristal (atomes, ions, molécules) se comportent comme des sphères dures, rigides et indéformables.

Exemples :

L'empilement de L'hexagone compact :



L'empilement de cubique faces centre :



La compacité

$$C = \tau = \frac{V_a}{V_m} = \frac{N \times V_{\text{atome}}}{V_m}$$

Avec :

- N : nombre du motif : nombre d'atomes dans la maille.
- V_a : volume d'atome occupant la maille.
- V_m : volume de maille.

La densité d'empilement permet de savoir le taux de compacité, poursuit permet de savoir le vide dans la maille, ce qui permet de savoir la nature d'atome à ajouter à la maille (dopage).

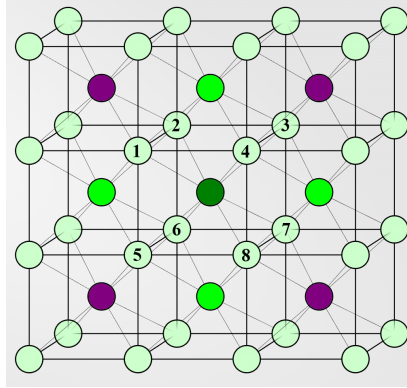


2.6.3 Coordination

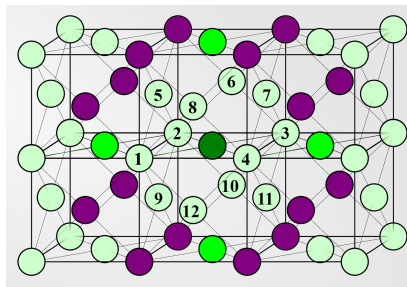
Le nombre de coordinations d'un atome est le nombre d'atomes équidistants de l'atome considéré et qui en sont les voisins le plus proche.

Exemple :

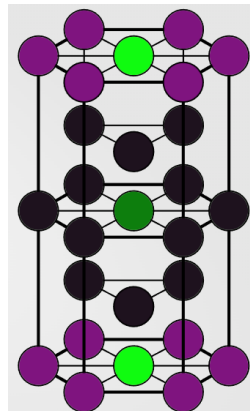
- Système cubique volume centre (c.c.) coordination = 8 :



- Système cubique faces centrées (c.f.c.) coordination = 12



- Système hexagonal compact coordination = 12



Note : {
 Nombre ou bleu : plus proches voisins
 Rouge : seconds plus proches voisins
 Vert : troisiem plus proches voisins

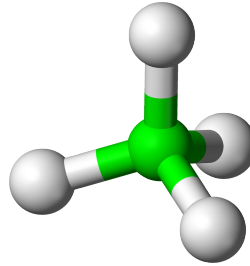
2.6.4 Habitabilité

Habitabilité est le rayon maximal d'une entité qu'on voudrait insérer dans l'un des sites, selon le volume de site.

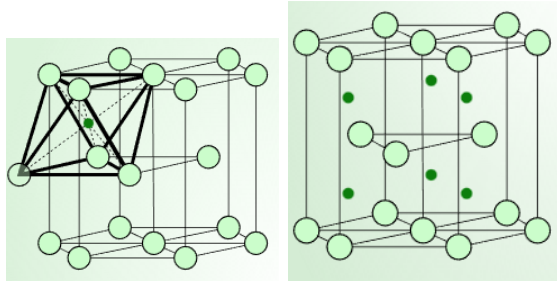
2.7 Site interstitiel

Dans un cristal, des motifs (atomes, ions ou molécules) sont situés aux nœuds d'un réseau. L'espace entre ces motifs est appelé sites interstitiels.

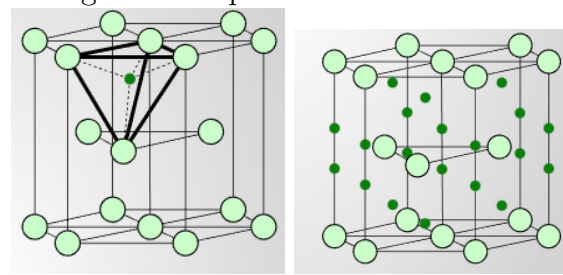
- Site tétraédrique:



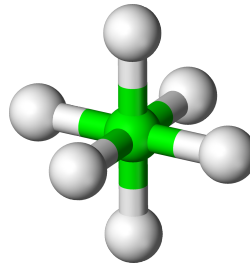
Cubique faces centres :



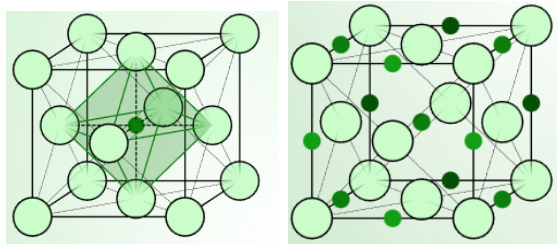
Hexagonal Compact :



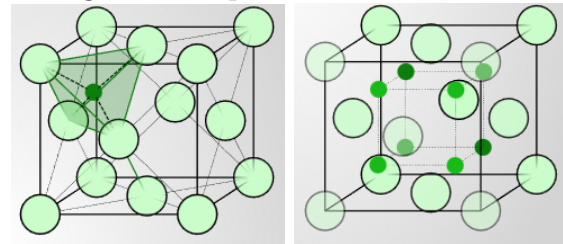
- Site octaédriques:



Cubique faces centres :



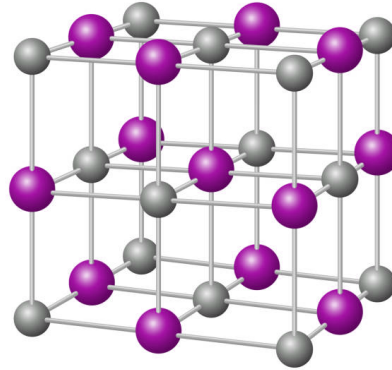
Hexagonal Compact :





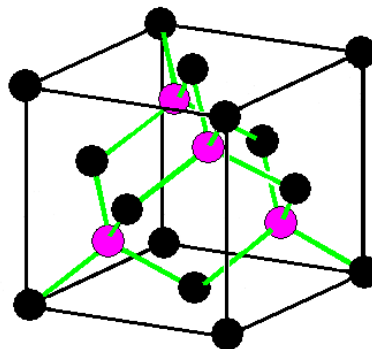
2.8 Structures

- Structure NaCl :



- les ions Cl^- occupent les sommets de cube et les centres de faces $\rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ions Cl^- .
- les ions Na^+ les milieux des arêtes et le centre du cube $\rightarrow 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ ions Na^+ .
- Structure NaCl est composée de deux sous-réseaux c.f.c.
- Les ions Na^+ occupent tous les sites octaédriques du système c.f.c. forme par les ions Cl^- . chaque ion Cl^- est entouré par 6 ions Na^+ et inversement. \Rightarrow coordinence 6.
- Le Motif est molécule NaCl.
- Les ions qui composent la structure NaCl ne sont pas identiques.

- Structure diamant :



Les atomes qui composent la structure diamant sont identiques (C).

Les semi-conducteurs comme Si et Ge ont une structure de type diamant. C'est aussi le cas du Zn- α et Sb- α

le motif est forme d'atome en $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$.

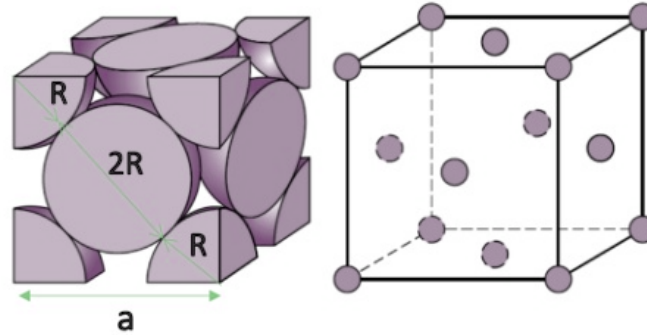
4 sites tétraédriques parmi les 8 sites sont occupés

(moitiés des sites tétraédriques sont occupées diagonalement opposés)

2.9 Applications

Densité d'empilement, Taux de remplissage, Compacité.

- Structure c.f.c. (Cas général)



$$C = \tau = \frac{V_{\text{occupé par les atomes}}}{V_{\text{maill}}} = \frac{N_{\text{atomes}} \times V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}}$$

$$V_{\text{atome}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$V_{\text{maille}} = a^3 (V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c}) = \vec{c} \cdot (\vec{a} \wedge \vec{b}))$$

$$N_{\text{atomes}} \begin{cases} 8 \times \frac{1}{8} = 1 \\ 6 \times \frac{1}{2} = 3 \end{cases} = 4$$

Noté bien :

pour chercher la relation entre a et r , on cherche la direction la plus dense en atome.

C'est un c.f.c. (atomes contact selon la face) \implies diagonale de la face est la direction la plus dense.

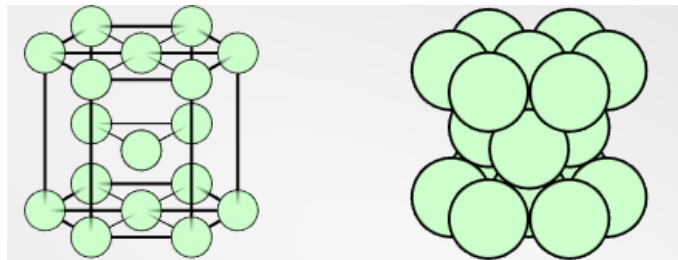
Diagonale du carré : $a\sqrt{2}$ contient 4 r .

$$a\sqrt{2} = 4r \implies a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 2\sqrt{2}r$$

$$\tau = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = \frac{2}{3}\pi = 0.74$$

$$\tau = 74\% \text{ remplie} \implies \text{vide} \approx 26\%$$

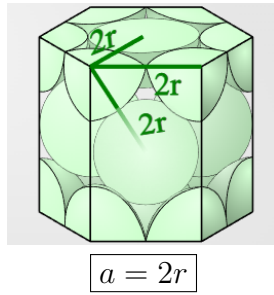
- Structure H.C (exemple : Zn, Co,)



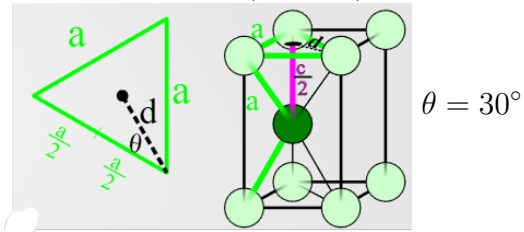
Cristal du Zinc qui se cristallise selon la structure de l'hexagonal compact, on donne

$$\begin{cases} \text{Paramètre de maille } a = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm} \\ \text{masse molaire } M = 64,4 \text{ g/mol} \end{cases}$$

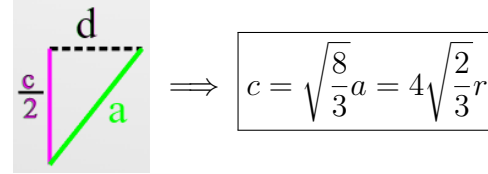
Trouver la masse volumique du Zinc.



La pseudo maille (losange) :



$$\cos(\theta) = \frac{a}{d} \implies d = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad a^2 = \left(\frac{c}{2}\right)^2 + d^2$$



L'aire de l'hexagonal : $\frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$ (somme des aires des 6 triangles)

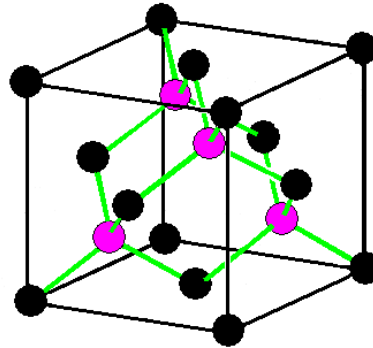
volume de l'hexagonal : $c \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \implies \boxed{24\sqrt{2} r^3}$

Nombres d'atome dans l'hexagone :

$$\begin{cases} 12 \times \frac{1}{6} = 2 \\ 2 \times \frac{1}{2} = 1 \\ 3 \times 1 = 3 \end{cases} = 6 \text{ atomes}$$

$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times V} = \dots$$

- Structure diamant (C)



On donne $\begin{cases} r = 8 \times 10^{-11} m \\ N_A = 6,02 \times 10^{23} / mol \\ M_C = 12g/mol \end{cases}$

1. Rappeler les 2 variétés allotropiques naturelles les plus célèbres du C
 - * graphite
 - * diamant
2. Quelle est la structure cristalline du C.
 - * graphite : couches de feuillets hexagonaux de faibles liaisons (empilement des plans de pavage hexagonal)
 - * diamant : structure c.f.c. + moitié des sites tétraédriques occupés (diagonalement opposés)
3. Calculer : la coordinence, le groupement formulaire (nombre d'atomes/mailles), le nombre de sites tétraédriques et octaédriques.



* Coordinence : 4

$$* \text{ Groupement formulaire : } \begin{cases} \frac{1}{8} \times 8 \\ \frac{1}{2} \times 6 = 3 \\ 4 \text{ sites interstitiels} \end{cases} = 1 + 3 + 4 = 8 \text{ atomes}$$

* Nombre de sites tétraédriques : 4

$$* \text{ Nombre de sites octaédriques : } \begin{cases} 12 \times \frac{1}{4} = 3 \\ 1 \end{cases} = 4 \text{ sites octaédriques}$$

– 4. Trouver relation entre paramètre de maille et le rayon atomique.

Les atomes les plus proches voisins sont selon la moitié de la diagonale du petit cube $2r =$

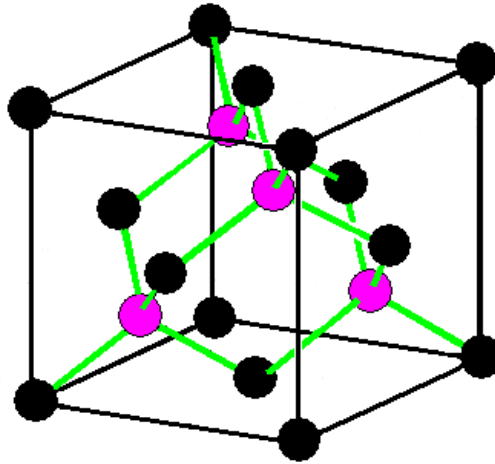
$$\frac{\frac{1\sqrt{3}}{2}}{2} \implies 1 = \frac{8}{\sqrt{3}}r$$

– 5. Déterminer la compacité et la masse volumique.

$$C = \frac{N_{\text{atomes}} \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{\left(\frac{8}{\sqrt{3}}r\right)^3} = 0.34 \implies 34\%$$

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{N \times M}{N_A \times V} = \frac{8 \times 12}{6.02 \times 10^{23} \times \left(8 \times \frac{8}{\sqrt{3}} \times 8 \times 10^{-11} m \times 10^2\right)} = 3,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

• Structure diamant



$$\begin{cases} \rho = 3.55 \\ N_A = 6.02 \times 10^{23} \\ M = 12 \text{ g/mol} \end{cases}$$

– 1. Trouver la valeur du paramètre de maille

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{N \times M}{N_A \times a^3} \implies a^3 = \frac{N \times M}{N_A \times \rho} \rightarrow a = 357 \text{ pm}$$

– 2. Déterminer le rayon covalent du carbone

D'après l'hypothèse du contact de sphère \rightarrow direction la plus dense en atome \equiv diagonale du petit cube \equiv 8eme du cube initial.

$$\text{diagonale du petit cube } \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

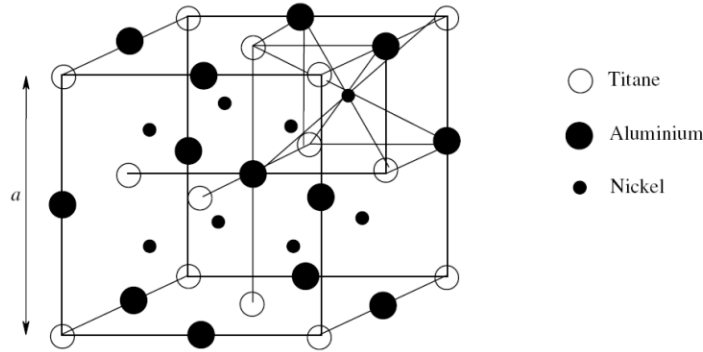


$$2r \text{ est comprise dans la moitié de la diagonale : } 2r = \frac{a\sqrt{3}}{2} \implies r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 77.3 \text{ pm}$$

- 3. chercher la compacité du diamant.
rayon de covalence, \equiv liaison covalente entre les atomes de carbone.

$$– 4. \text{ Compacité : } C = \frac{N \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{N \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3} = 34\%$$

- Alliage du Al_x, Ni_y, Ti_z



Le Ti est de variété β qui se cristallise en c.f.c ($Ti_{i-\alpha} = H.C$)

Les atomes d'Al occupent la totalité des sites octa.

les atomes de Ni occupent la totalité des sites tétra.

$$a = 0.589 \text{ nm}$$

- 1. Représenter la maille en perspective

Ti en c.f.c. \rightarrow $\begin{cases} \text{sommets de cube} \\ \text{centres des faces} \end{cases}$

Al en sites octa $\begin{cases} \text{centre} \\ \text{milieux des arrêtes} \end{cases}$

Ni en sites tétra \rightarrow centre des cubes qui sont les 8eme du cube initial.

- 2. Dédurre la formule de l'alliage (chercher x, y, z)

$$Ti \text{ en c.f.c } \rightarrow 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ atomes } \implies z = 4$$

$$Al \text{ en sites octa } \rightarrow 1 + 12 \times \frac{1}{4} = 4 \text{ atomes } \implies x = 4$$

$$Ni \text{ en sites tétra } \rightarrow 8 \text{ atomes } \implies y = 8$$

$$Al_4Ni_8Ti_4 \rightarrow AlNiTi$$

- 3. Chercher le taux de compacité de l'alliage et calculer sa masse volumique.

$$\begin{cases} r_{Ti} = 0.147 \text{ nm} \\ r_{Al} = 0.143 \text{ nm} \\ r_{Ni} = 0.104 \text{ nm} \end{cases} \implies \begin{cases} M_{Ti} = 48 \text{ g/mol} \\ M_{Al} = 27 \text{ g/mol} \\ M_{Ni} = 58.7 \text{ g/mol} \end{cases}$$

$$\text{Compacité : } \tau = \frac{\sum N_i \times V_i}{V_{\text{maille}}} \approx 68\%$$

$$\rho = \frac{n}{v} = \frac{\sum_i n_i}{V} = \frac{\sum_i N_i M_i}{N_A V} = 6 \text{ g/cm}^3$$



- 4. Comparer L'alliage avec ρ_{acier} $\left\{ \begin{array}{l} \rho_{\text{acier}} = 7800 \text{kg/m}^3 \\ \tau_{\text{acier}} = 70\% \end{array} \right.$

$$\rho_{\text{alliage}} < \rho_{\text{acier}}$$

$$\tau_{\text{alliage}} \approx \tau_{\text{acier}}$$

L'alliage $AlNi_2Ti$ est plus léger que l'acier et ils ont presque la même compacité \implies d'où l'utilisation de cet alliage dans l'industrie aéronautique.

Remarque : Pour que la structure NaCl (cristal ionique) soit observée, il faut que $0.414 < \frac{R^+}{R^-} < 0.732$

Remarque : Pour chercher la direction plus dense, il est utile de chercher le nombre de coordinations \implies plus proches voisins \implies sphère en contact.

Remarque :

Dans un C.F.C

- Site octa :

$$a = 2r_{\text{atome déjà présente}} + 2r_{\text{atome à ajouter dans le site octa}} \implies r_0 = \frac{a - 2r_{\text{atome}}}{2}$$

- Site tétra :

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = r_{\text{atome}} + 2r_t \implies r_t = \frac{a\sqrt{3} - 2r_{\text{atome}}}{4}$$

r_0 et r_t : leurs valeurs dépendent de la structure étudiée.

Chapter 3

Diffraction des Rayons X.

La théorie de la diffraction sur un cristal modélise l'interaction rayonnement-matière (rayonnement électromagnétique / rayonnement des particules ...) dans le cas où la matière est organisée de manière ordonnée.

Méthodes de diffraction :

- Diffraction par des rayonnements électromagnétiques.
- Diffraction par des particules (électrons, neutrons).

Interaction Rayon X/matière :

- Le Rayon X est un rayonnement électromagnétique.
- $0.1\text{Å} < \lambda < 100\text{Å} \rightarrow 0.1\text{Kev} < E < 100\text{Kev}$.
- Rayon X adopté pour l'étude de la matière condensée (phase liquide / cristal solide) pour deux raisons :
 - $\lambda_{R.X}$ correspond à l'ordre de grandeur de la distance interréticulaire d_{hkl} .
 - $E_{R.X}$ correspond à l'énergie de liaison des électrons de coeur au sein de l'atome.
électrons proches du noyau

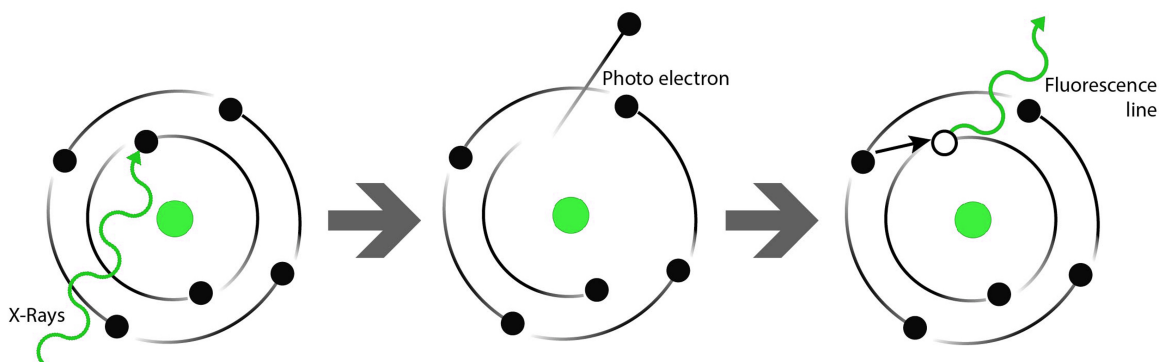
3.1 Interaction R.X/matière

3.1.1 Effet photoélectrique

Rayon X absorbé par l'échantillon (les atomes) et donne lieu à :

Fluorescence

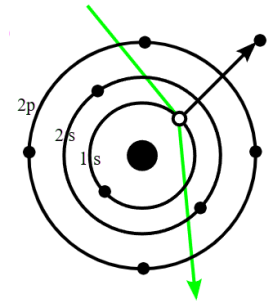
excitation suivie d'une émission spontanée brève:



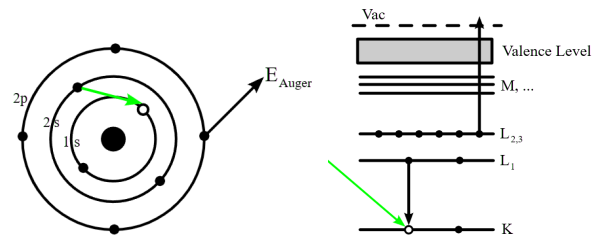


Effet Auger

- Un électron incident (ou un photon) crée un trou de cœur.



- Un électron du haut niveau remplit le trou ,et
- l'énergie de transition est transmise à un électron du niveau de valence qui est émi.



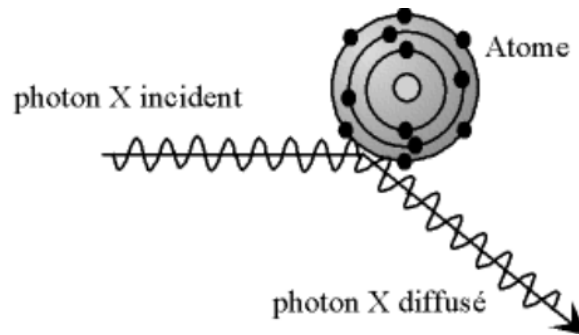
- Ces électrons émis avec des énergies caractéristiques (appelés électrons Auger) permettent d'identifier les éléments chimiques constituant les matériaux.

Note que :

Lorsqu'un atome est bombardé et l'électron du niveau 2s remplit le trou 1s, l'énergie récupérée dans le processus peut être évacuée par l'atome de différentes façons, par exemple par émission d'un photon.

3.1.2 Diffusion élastique

:

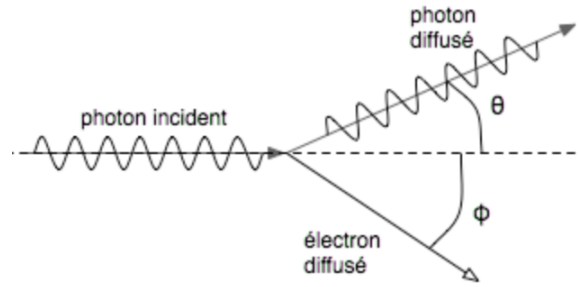


Rayon X subit une diffusion élastique lorsque les photons dévient de leur trajectoire sans perte d'énergie. Par suite, les ondes diffusées ont tous la même longueur d'onde.

Ils peuvent interférer entre elles → figure d'interférences dépend directement de :
la distribution des électrons → position atomique → structure cristalline.



3.1.3 Diffusion inélastique



Lorsque l'énergie du rayonnement diffusé est différente de l'énergie du rayonnement incident.

- Diffusion avec création/annihilation de phonons, énergie transmise va varier l'état vibratoire $\equiv mev(E_{R.X} \equiv KeV \rightarrow \frac{\Delta E}{E_{vib}} \approx 10^{-6})$
- Diffusion Compton : transfert d'énergie des Rayons X vers les électrons libres (faiblement liés) \rightarrow caractérisation de la fonction d'onde électronique

Pour étudier la structure cristallin, on va utiliser la diffusion élastique

3.2 Processus de diffusion élastique

3.2.1 L'interaction avec un électron isolée

Le processus de diffusion élastique peut se comprendre dans le cadre de la théorie classique de l'électromagnétisme.

- Le faisceau incident est assimilé à une onde électromagnétique plane progressive.
- Sous l'influence du champ électrique de l'onde, les électrons s'animent d'un mouvement oscillatoire de fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ où E est l'énergie des photons incidents.
- Ceux-ci peuvent alors être assimilés à des dipôles oscillants, qui génèrent à leur tour un rayonnement sous la forme d'une onde sphérique de fréquence ν .
les photons diffusés ont alors la même énergie $E = h\nu$ que les photons incidents

Detail

- Soit l'onde incidente se propage selon Oy' $\left\{ \begin{array}{l} \text{Champ électrique selon } Oz : \vec{E}_i(\vec{r}, t) = E_i e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \vec{u}_z \\ \text{Champ magnétique selon } Ox : \vec{B}_i(\vec{r}, t) = B_i e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \vec{u}_x \end{array} \right.$
- Le champ électrique $\vec{E}_i(\vec{r}, t)$ et le champ magnétique $\vec{B}_i(\vec{r}, t)$ exercent une action mécanique sur les électrons via la force de Lorentz.
 \implies L'accélération subit par l'électron :

$$\vec{a}_e = -\frac{e}{m_e}(\vec{E}_i(\vec{r}, t) + \vec{v} \wedge \vec{B}_i(\vec{r}, t)) = -\frac{e}{mc} e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} (E_i \vec{u}_z + \vec{v} \wedge B_i \vec{u}_x)$$

- Approximation champ magnétique:



– La résolution des équations de Maxwell dans le vide nous donne tout d'abord la relation

$$B_i = \frac{E_i}{c}$$

– la vitesse des électrons au sein des cortèges électroniques des atomes:

* l'électrons sont soumis aux forces électrostatiques exercées par les protons du noyau.

* On peut applique le Theoreme du viriel :

l'énergie cinétique moyenne de l'électron égale l'opposé de son énergie de liaison.

* En prenant une énergie de liaison typique de -1 keV, on obtient $\nu_e = \sqrt{2 \frac{-E}{m_e}} = 1.9 \times 10^7 m/s$

On obtient finalement :

$$B_i \nu_e = \frac{E_i}{c} \times \nu_e \approx E_i \times \frac{2 \times 10^7}{3 \times 10^8} = 6.6 \times 10^{-2} E_i$$

– On en conclut que $B_i \nu_e$ est petit devant E_i

On peut réduire le problème à l'interaction de l'électron avec le champ électrique de l'onde incidente.

• Après l'approximation, on peut écrire l'équation de mouvement de l'électron oscillation suivant z:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{eE_i}{m_e} e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} = 0 \implies \frac{d^2 z}{dt^2} + \frac{eE_i}{m_e} e^{-i(\omega t)} = 0$$

la solution de cette équation est sous la forme : $z(t) = z_0 e^{-i\omega t}$

Remplaçant dans l'équation $\implies -\omega^2 z_0 e^{-i\omega t} + \frac{eE_i}{m_e} e^{-i\omega t} = 0 \implies z_0 = e \frac{E_i}{m_e \omega^2}$

Alors l'équation devient :

$$z(t) = e \frac{E_i}{m_e \omega^2} e^{-i\omega t}$$

• Le moment dipolaire $\vec{P}(t)$ associé à l'électron se calcule comme le produit de sa charge par le vecteur le liant à l'origine :

$$\vec{P}(t) = -e \cdot z(t) \cdot \vec{u}_z = \frac{-e^2 E_i}{m_e \omega^2} \cdot e^{-i\omega t} \cdot \vec{u}_z$$

On peut montrer qu'à longue distance, l'onde diffusée élastiquement par l'électron(champ rayonné par le dipôle) \vec{P} , peut être considéré comme sphérique.

Alors selon les coordonnées sphériques ($\vec{u}_r, \vec{u}_\tau, \vec{u}_\phi$) l'expression du champ électrique est :

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot p \cdot x_d^2 \times \frac{e^{ik_d r}}{r} \sin(\tau) \vec{u}_\tau = \frac{e^2 E_i}{4\pi\epsilon_0 m_e} \cdot \frac{k_d^2}{\omega^2} \times \frac{e^{-i(\omega t - k_d r)}}{r} \sin(\tau) \cdot \vec{u}_\tau$$

On a $\frac{k_d}{\omega} = \frac{1}{c}$ L'équation du rayon diffusé devient :

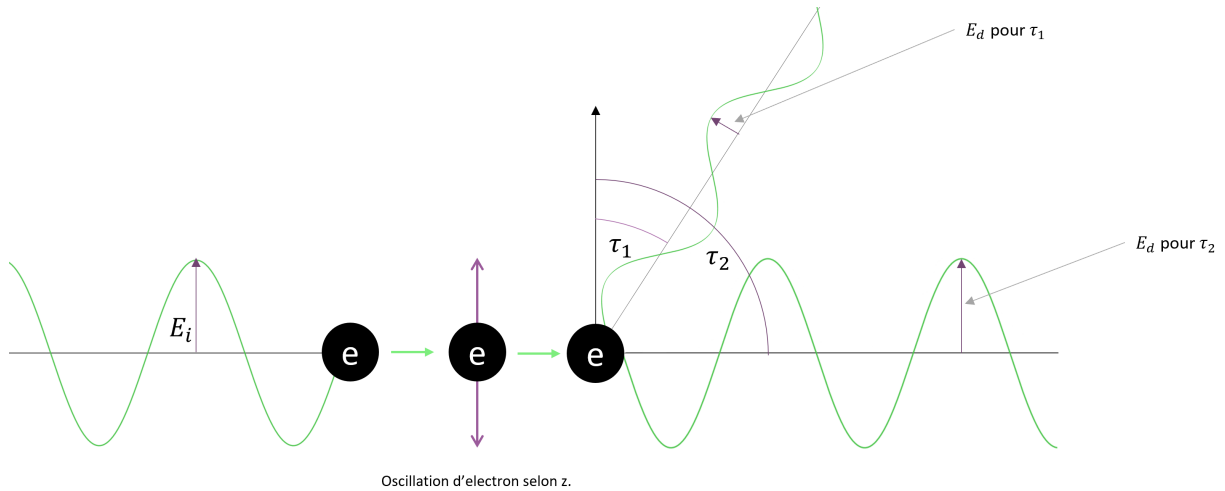
$$\vec{E}_d = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \cdot \frac{E_i e^{-i(\omega t - k_d r)}}{r} \sin(\tau) \vec{u}_\tau$$

– Le terme $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ indique la probabilité de diffusion élastique d'un photon par l'électron.

– τ est l'angle entre le champ électrique incident et la direction de propagation de l'onde diffusée.



- L'amplitude de diffusion est réduite d'un facteur suivant $\sin(\tau)$.
 $\sin(\tau)$ est appelé facteur de polarisation de l'onde diffusée.



3.2.2 L'interaction avec un proton

Pour un proton, on fait le même calcul que pour l'électron en remplaçant $-e$ par $+e$ et m_e par m_p .
 $m_p \approx 1000 \times m_e \implies (m_p \approx 1.6 \times 10^{-27} \text{ kg}, m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg})$

Alors la contribution des protons à la diffusion est négligeable devant celle de l'électron.

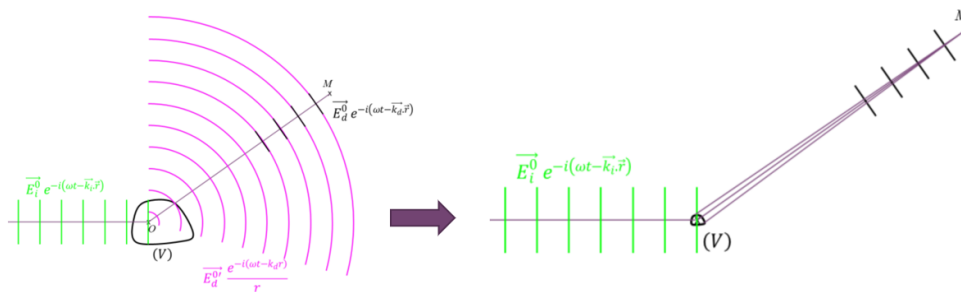
3.2.3 Diffusion par une assemblée quelconque d'atomes

- Soit (V) un volume quelconque contenant N atomes et leurs NZ électrons.
- Chaque électron étant repéré par un vecteur \vec{r}_j .
- (V) est soumis à un faisceau de rayons X incident de vecteur d'onde associé \vec{k}_i .
- L'onde plan incident : $\vec{E} e^{-i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})}$

Approximation ondes planes

Lors du processus de diffusion élastique, chaque électron de la matière émet une onde sphérique de rayonnement X.

On cherche l'onde diffusée en point M se situant à une très grande distance par rapport au volume (V) , cette hypothèse permet de se mettre dans les conditions de l'approximation appelée Fraunhofer :





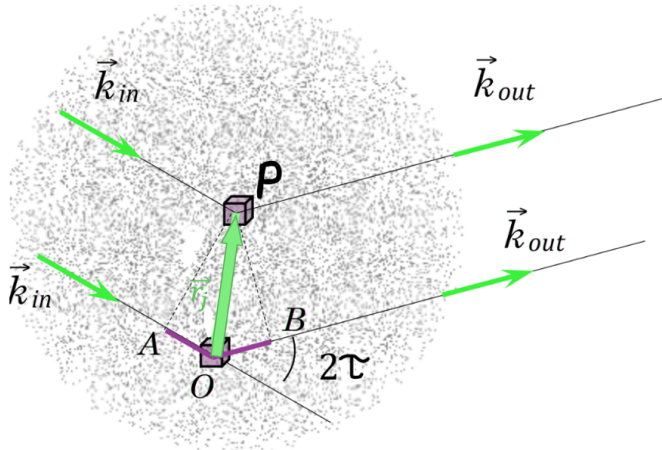
- Les fronts d'ondes interceptées dans la direction (τ, ϕ) , sont considérées comme planes. Cette approche permet de décrire l'expression de l'onde diffusée par l'électron, sous la forme d'une onde plane d'équation :

$$\vec{E}_d(r, \tau, t) \approx \vec{E}_d e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})}$$

- L'ensemble des droites liantes un électron au point M sont considérer comme parallèles. Cette approche permet de considérer que toutes les ondes diffusées par l'électron ont le même vecteur d'onde \vec{K}_d

Le déphasage

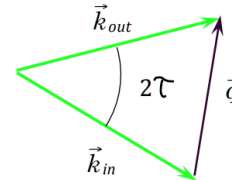
Pour calculer l'onde diffusée par l'électron situe au point P et par un autre électron situé au point O. il faut tenir compte de l'accumulation du déphasage de l'onde incidente et l'onde diffusée.



- La point P a le vectuer de position : \vec{r}_j
- La point O est l'origine
- AO : difference de chemin avec l'onde incidente
- OB : difference de chemin avec l'onde diffusée

Le difference de marche $\delta l = AO - OB = \vec{r}_j \cdot \frac{\vec{k}_i}{k_i} - \vec{r}_j \cdot \frac{\vec{k}_d}{k_d} = \frac{\vec{r}_j}{k} (\vec{k}_i - \vec{k}_d)$

Soit $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$



Le déphasage entre les deux trajets : $\Delta\phi = \frac{2\pi\delta l}{\lambda} = 2\pi(\vec{k}_i - \vec{k}_d) \cdot \vec{r}_j = -2\pi\vec{q} \cdot \vec{r}_j$

L'onde diffusée entre les 2 électrons O et P devient :

$$\vec{E}_d e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})} \times e^{-i(\vec{q} \cdot \vec{r}_j)} = \vec{E}_d e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r} + \vec{q} \cdot \vec{r}_j)}$$

L'expression de l'onde diffusée par (V) s'obtient en sommant les contributions de tous les électrons:

$$\vec{E}_d(r, \tau, t) = \vec{E}_d \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{r})} \times \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

- Le term $\sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$ note $A(\vec{q})$ est l'amplitude de diffustion:

$$A(\vec{q}) = \sum_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$$

- Le term $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ est le vecteur de diffustion.



L'amplitude du diffusion pour un volume elementaire

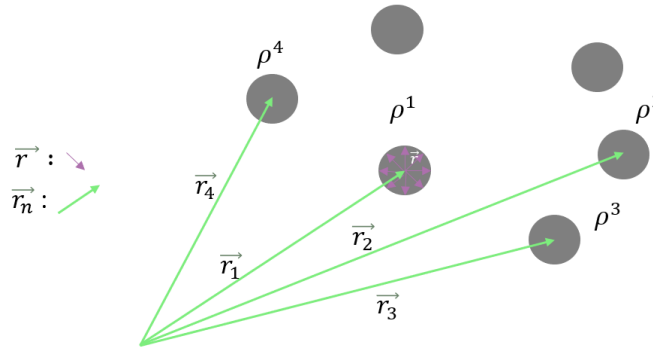
- dV est le volume elementaire centre autour d'un point P.
- dV est repéré par \vec{r} et contient $\rho(\vec{r})dV$ electrons, ou $\rho(\vec{r})$ est la densite electronique de volume total.
- dV emettent des ondes portant le dephasage $e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}$

Pour un volume elementaire en peut ecrire $A(\vec{q})$ sous la forme d'une integrale :

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV$$

On constate que l'amplitude de diffusion se calcule comme la transformée de Fourier de la densité électronique.

L'amplitude du diffusion en fonction des positions atomiques



- Soit \vec{r}_n reperant les atomes d'indice n .
- $\rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n)$ la densite electronique de l'atome n place en \vec{r}_n

L'expression de $A(\vec{q})$ devient : $A(\vec{q}) = \int_V \sum_{n=1}^N \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n)e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV$

$$A(\vec{q}) = \int_V \sum_{n=1}^N \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n).e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}_n)}.e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}dV = \sum_{n=1}^N e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n} \int_v \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n).e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}_n)}dV$$

$$A(\vec{q}) = \sum_{n=1}^N f_n(q)e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_n}$$

- Le facteur de diffusion atomique : $f_n(q) = \int_v \rho^n(\vec{r} - \vec{r}_n).e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}_n)}dV$ est la transformee de Fourier de la densite electronique de l'atome n.
- $f_n(q)$ On le trouve tabulé dans les tables internationales de cristallographie en fonction du numéro atomique et du degré d'ionisation.



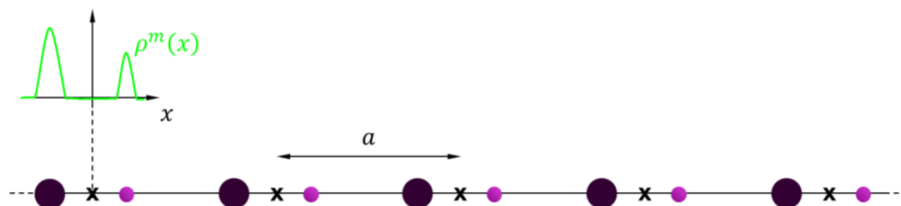
3.2.4 Diffraction par un cristal

Reseau reel

- Soit un cristal unidimensionnel de periode a , represente par :

$$R(x) = \sum_n \delta(x - na)$$

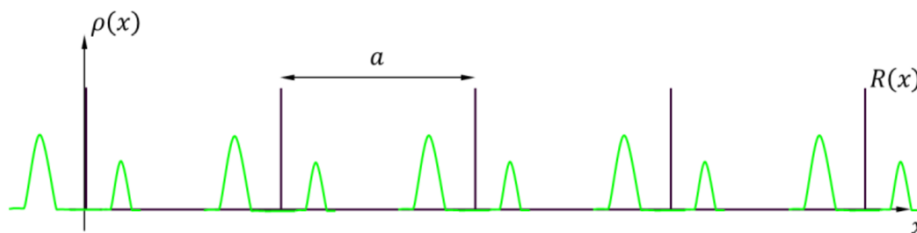
$R(x)$ valant 1 sur les noeuds du reseau et 0 partout ailleurs.



$\rho^m(x)$ est la densite electronique d'un motif atomique centre sur l'origine.

- $\rho(x)$ est la densite electronique dans le cristal:

$$\rho(x) = \sum_n \rho^m(x - na)$$



Relation entre le domain du diffusion (q) et le domain du position(x)

- La transformation de Fourier de $\rho(x)$ au domaine (q) est $A(q)$:

$$\rho(x) = \sum_n \rho^m(x - na) \xLeftrightarrow[\text{T.F.}] A(\vec{q}) = \sum_m \underbrace{\sum_n \rho^m(x - na)}_{\rho(x)} e^{iqx}$$

- Le cristal est periodique alors, on peut ecrire la densite electronique des motifs ρ_m sous la forme :

$$\rho(x + a) = \rho(x)$$

Transforme de fourier :

$$\sum_m \underbrace{\sum_n \rho^m((x + a) - na)}_{\rho(x+a)} e^{iq(x+a)} = \sum_m \underbrace{\sum_n \rho^m(x - na)}_{\rho(x)} e^{iqx}$$

$$\implies e^{iq(x+a)} = e^{iqx} \implies \frac{e^{iqx}}{e^{iq(x+a)}} = 1 \implies e^{iqa} = 1 \implies q \cdot a = 2\pi h$$

$$\boxed{q = \frac{2\pi h}{a}}$$

avec $h \in \mathbb{Z}$ est l'indice de Miller selon x.



Reseau reciproque

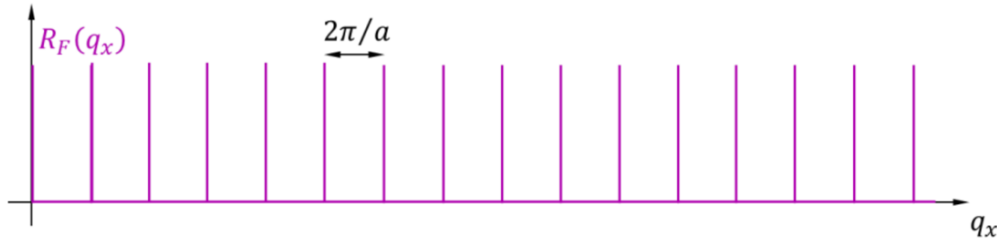
On introduit le réseau réciproque de cristal $R_F(x)$ la transformation de fourier de $R(x)$ dans le domaine q .

$$R_F(q_x) = \int \sum_n \delta(x - na) e^{-iq_x x} dx = \sum_n e^{-iq_x na}$$

Cette expression peut etre simplifiée en utilisant la relation : $\sum_n e^{-i2\pi qn} = \sum_h \delta(q - h)$

Soit $q_x = \frac{2\pi}{a} q'_x$ on obtient :

$$R_F(q'_x) = \sum_n e^{-i2\pi q'_x n} = \sum_h \delta(q'_x - h)$$



Preuve $\sum_n e^{-i2\pi qn} = \sum_h \delta(q - h) :$

Cette expression se démontre dans le cadre de la théorie des décompositions en séries de Fourier.

Soit la fonction $f(q) = \sum_h \delta(q - h)$. Il s'agit d'une fonction de periode 1, developpable en series de Fourier:

$$f(q) = \sum_{u'} C_{u'}(f) e^{i2\pi u' q} \text{ avec } C_{u'}(f) = \int_{-0.5}^{0.5} \sum_h \delta(q - h) e^{-i2\pi u' q} dq = \sum_h \int_{-0.5}^{0.5} \delta(q - h) e^{-i2\pi u' q} dq$$

L'intégrale ne peut prendre de valeur non nulle que dans le cas ou $h = 0$.

On a alors $C_{u'}(f) = e^{-i2\pi u' \times 0} = 1$

D'ou finalement : $f(q) = \sum_h \delta(q - h) = \sum_{u'} e^{i2\pi u' q}$, Soit $u = -u' \implies f(q) = \sum_u e^{-i2\pi u q}$

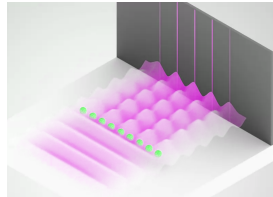


3.3 Réseau Réciproque

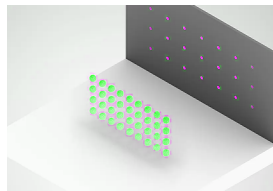
3.3.1 Introduction

- Quand on envoie des rayons X sur une rangée périodique d'atomes, ils sont diffractés par les atomes comme de la lumière.

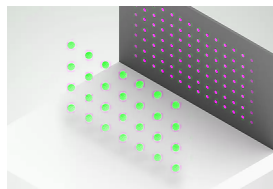
La figure visible sur l'écran est alors un réseau périodique de lignes.



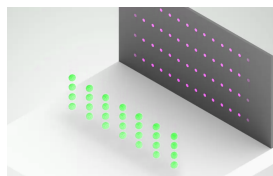
- Dans un cristal, les atomes forment un réseau régulier, et la figure de diffraction sur l'écran est alors aussi un réseau régulier de taches lumineuses. c'est le réseau réciproque.



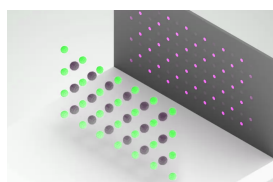
- Plus les atomes sont écartés, plus le réseau réciproque est serré.



- Si les atomes se rapprochent suivant une direction, le réseau réciproque se dilate dans cette direction seulement.



- Si on ajoute d'autres atomes sans changer la périodicité du cristal, les positions des taches ne changent pas, mais leurs intensités varient.





3.3.2 Définition mathématique

- Réseau direct définit par

- { vecteurs de base de la maille $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$
- Volume de la maille $V = \vec{a}(\vec{b} \wedge \vec{c})$
- Dimension dans l'espace réel : $\text{Å}, nm$

- Réseau réciproque définit par

- { vecteurs de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$
- Volume $V^* = \vec{a}^*(\vec{b}^* \wedge \vec{c}^*) = \frac{(2\pi)^3}{V}$

- { $\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V}$
- $\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}$
- $\vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$

- { $\cos(\alpha^*) = \frac{\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)}{\sin(\beta) \sin(\gamma)}$
- $\cos(\beta^*) = \frac{\cos(\alpha) \cos(\gamma) - \cos(\beta)}{\sin(\alpha) \sin(\gamma)}$
- $\cos(\gamma^*) = \frac{\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma)}{\sin(\alpha) \sin(\beta)}$

- Dimension dans l'espace réciproque : $\text{Å}^{-1}, nm^{-1}$

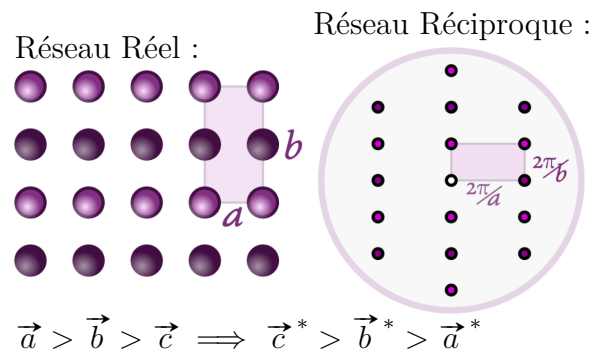
Calcul du réseau réciproque d'un réseau orthorhombique P.

- $\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V}(\vec{b} \wedge \vec{c})$
 $= \frac{2\pi}{V} \cdot b \cdot c (\vec{u}_y \wedge \vec{u}_z) = \frac{2\pi}{a \cdot b \cdot c} \cdot bc \cdot \vec{u}_x$
 $= \boxed{\frac{2\pi}{a} \vec{u}_x}$

- $\vec{b}^* = \frac{2\pi}{b} \vec{u}_y$

- $\vec{c}^* = \frac{2\pi}{c} \vec{u}_z$

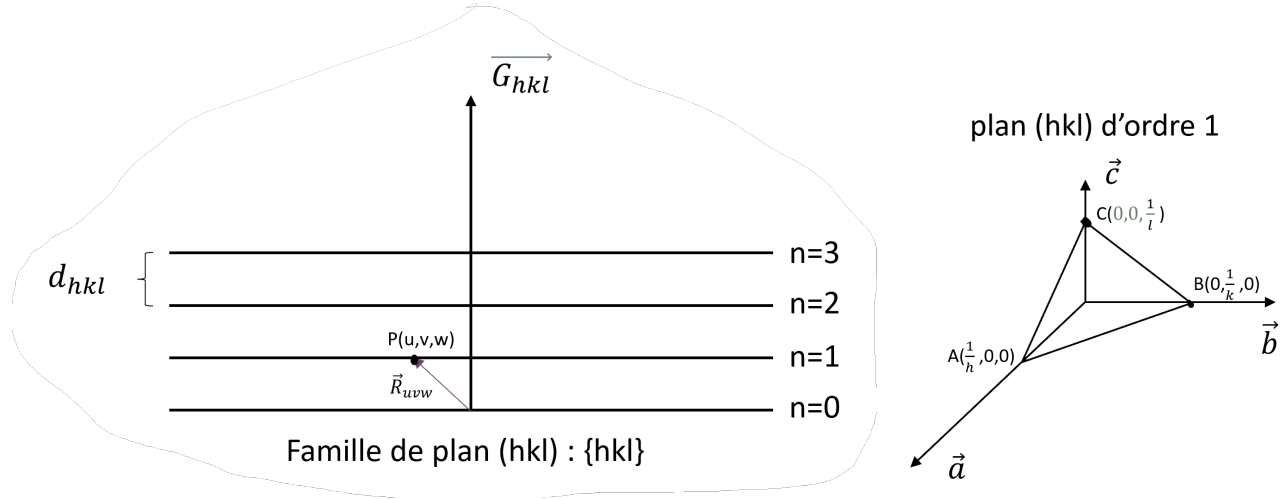
- $V^* = a^* \cdot b^* \cdot c^* = \frac{2\pi}{a} \cdot \frac{2\pi}{b} \cdot \frac{2\pi}{c} = \frac{(2\pi)^3}{V}$





3.3.3 Propriétés géométriques.

À toute rangée du R.R. caractérisée par son vecteur \vec{G}_{hkl} est associée la famille de plans réticulaires (hkl), perpendiculaire à cette rangée :



- $\vec{G}_{hkl} \perp \{hkl\}$
- \vec{R}_{uvw} = vecteur liant l'origine a un nœud P(u,v,w) dans le plan d'ordre 1.

Distance interreticulaire

$\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_{uvw}$ est la projection de \vec{R}_{uvw} sur \vec{G}_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{\vec{G}_{hkl} \cdot \vec{R}_{uvw}}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

$$d_{hkl} = \frac{(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi hu + 2\pi kv + 2\pi lw}{|\vec{G}_{hkl}|} = \frac{2\pi(hu + kv + lw)}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

On a $hu + kv + lw = 1 \implies d_{hkl}$

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|}$$

- Toute rangée du réseau direct est \perp à une famille de plan du R.R : $d_{uvw} = \frac{2\pi}{|\vec{R}_{uvw}|}$
- L'angle ϕ entre les normales des faces $(h_1, k_1, l_1)(h_2, k_2, l_2) : \phi = \cos^{-1}\left(\frac{\vec{G}_{h_1k_1l_1} \cdot \vec{G}_{h_2k_2l_2}}{|\vec{G}_{h_1k_2l_1}| \cdot |\vec{G}_{h_2k_2l_2}|}\right)$
- La distance interreticulaire en fonction de $\alpha, \beta, \gamma, h, k, l, a, b$ et c :

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{1 - \cos^2(\alpha) - \cos^2(\beta) - \cos^2(\gamma) + 2\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta) \cos(\gamma)}{h^2 \frac{\sin^2(\alpha)}{a^2} + k^2 \frac{\sin^2(\beta)}{b^2} + l^2 \frac{\sin^2(\gamma)}{c^2} + 2 \frac{hk}{ab} (\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma)) + 2 \frac{kl}{bc} (\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)) + 2 \frac{hl}{ac} (\cos(\gamma) \cos(\alpha) - \cos(\beta))}}$$

Preuve :

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\vec{G}_{hkl}|} \implies d_{hkl}^2 = \frac{4\pi^2}{|\vec{G}_{hkl}|^2} \implies d_{hkl}^{-2} = \frac{|\vec{G}_{hkl}|^2}{4\pi^2}$$

$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ avec a^*, b^* et c^* en fonction de a, b, c et α, β, γ

$$\implies d_{hkl}^{-2} = \frac{1}{V^2} [h^2 |\vec{b} \wedge \vec{c}|^2 + k^2 |\vec{c} \wedge \vec{a}|^2 + l^2 |\vec{a} \wedge \vec{b}|^2 + 2hk(\vec{b} \wedge \vec{c})(\vec{c} \wedge \vec{a}) + 2kl(\vec{c} \wedge \vec{a})(\vec{a} \wedge \vec{b}) + 2hl(\vec{b} \wedge \vec{c})(\vec{a} \wedge \vec{b})]$$

$$(\vec{a} \wedge \vec{b})(\vec{b} \wedge \vec{c}) = (\vec{a} \cdot \vec{b})(\vec{b} \cdot \vec{c}) - (\vec{a} \cdot \vec{c})(\vec{b} \cdot \vec{b}) = ab^2c(\cos(\gamma) \cdot \cos(\alpha) - \cos(\beta))$$

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{a^2 b^2 c^2}{V^2} [h^2 \frac{\sin^2(\alpha)}{a^2} + k^2 \frac{\sin^2(\beta)}{b^2} + l^2 \frac{\sin^2(\gamma)}{c^2} + 2 \frac{hk}{ab} (\cos(\alpha) \cos(\beta) - \cos(\gamma)) + 2 \frac{kl}{bc} (\cos(\beta) \cos(\gamma) - \cos(\alpha)) + 2 \frac{hl}{ac} (\cos(\gamma) \cos(\alpha) - \cos(\beta))]$$



Distance interreticulaire dans les mailles

- Pour une maille Monoclinique :

$$d_{hkl} = \frac{\sin(\beta)}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + k^2 \frac{\sin^2(\beta)}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - 2 \frac{hl \cos(\beta)}{ac}}}$$

- Pour une maille Orthorhombique :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

- Pour une maille Rhomboédrique :

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha}}{\sqrt{\sin^2(\alpha)(h^2 + k^2 + l^2) + 2(\cos^2(\alpha) - \cos(\alpha))(hk + kl + hl)}}$$

- Pour une maille Hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

- Pour une maille Cubique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

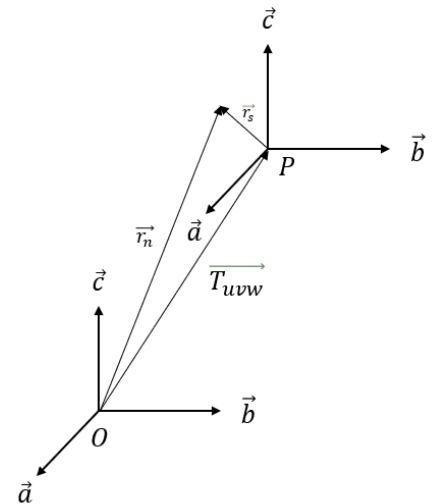
3.3.4 Facteur de structure

Dans un cristal, la périodicité est décrite par translation :

$$\vec{r}_n = \vec{T}_{uvw} + \vec{r}_s \begin{cases} \vec{T}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \\ \vec{r}_s = x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c} \end{cases}$$

Avec

- \vec{T}_{uvw} : vecteur pointant l'origine d'une maille dans le cristal.
- \vec{r}_s : vecteur pointant vers le $s^{\text{ième}}$ atome d'une maille.



Les symétries de translation permettent de donner l'ensemble des positions des atomes \vec{r}_n dans le cristal à partir d'un sous-ensemble des positions \vec{r}_s repérés au sein d'une maille.

- ⎧ La position de $n^{\text{ième}}$ atome dans le cristal : $\vec{r}_n = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} + x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c}$
- ⎧ La position de $s^{\text{ième}}$ atome dans la maille : $\vec{r}_s = x_s\vec{a} + y_s\vec{b} + z_s\vec{c}$;

On a l'amplitude de diffusion : $A(\vec{q}) = \sum_{uvw} \sum_{s=1} f_s(q) e^{-i\vec{q}(u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c})} \times e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_s}$



Avec : $\left\{ \begin{array}{l} \sum_{uvw} : \text{Somme des mailles dans le cristal} \\ \sum_{s=1} : \text{Somme des atomes dans chaque maille} \end{array} \right.$

$$\Rightarrow A(\vec{q}) = \sum_{uvw} e^{-i2\pi(q_x u + q_y v + q_z w)} \sum_{s=1} f_s(q) e^{-i2\pi(q_x x_s + q_y y_s + q_z z_s)}$$

On rappelle $f(q) = \sum_h \delta(q_x - h) = \sum_{u'} e^{-i2\pi u' q}$ avec $(u' = -u)$

$$A(\vec{q}) = \underbrace{\sum_{hkl} \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \delta(q_z - l)}_{R_F(\vec{q})} \underbrace{\sum_{s=1} f_s(q) e^{-i2\pi(q_x x_s + q_y y_s + q_z z_s)}}_{\text{T.F. de la densité électrique au sein d'une maille}}$$

$R_F(\vec{q})$ est le réseau réciproque du cristal, elle est non nulle que pour $(q_x = h, q_y = k, q_z = l)$.

L'intensité diffractée au nœud du Réseau réciproque (h,k,l) :

$$I_{hkl} = |A(\vec{q})|^2 = |\sum_{hkl} \delta(q_x - h) \delta(q_y - k) \delta(q_z - l)|^2 \cdot \left| \sum_{s=1} f_s(\vec{G}_{hkl}) \cdot e^{-i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)} \right|^2$$

$$\approx \left| \underbrace{\sum_{s=1} f_s(\vec{G}_{hkl}) \cdot e^{-i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)}}_{F_{hkl}} \right|^2$$

F_{hkl} : Facteur de structure , ce facteur dépend des positions atomiques dans la maille.

La direction du rayonnement diffracté par l'échantillon nous indique sur le réseau cristallin : a, b, c et α, β, γ .
Tandis que l'intensité diffractée permet de déterminer les positions atomiques à l'intérieur de la maille.

3.3.5 Extraction de la contribution liée au motif

- Pour les mailles multiples, il y a des conditions d'existence pour les nœuds (h, k, l) selon les modes (I, F, C) .
- Il existe une correspondance entre une rangée du réseau réciproque \vec{G}_{hkl} et la famille des plans $\{h, k, l\} \Rightarrow$ les mêmes conditions d'existences doivent s'appliquer aux nœuds (h,k,l) du R.R.
- Lorsqu'on calcule le R.R. d'une maille multiple et on ne prend pas en compte les nœuds de coordonnées demi-entiers (centre de maille, centre des faces F, C), les plus petites périodes du réseau sont oubliées. \Rightarrow Dans l'espace réciproque les nœuds en surnombre.
- Pour éliminer ces extra nœuds en plan du réseau réciproque, en doit respecter les conditions d'existence sur (h,k,l)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mode I} : h + k + l = 2n \\ \text{Mode F} : h, k \text{ et } l \text{ de meme parite} \\ \text{Mode C} : h \text{ et } k \text{ sont de meme parite} \end{array} \right.$$

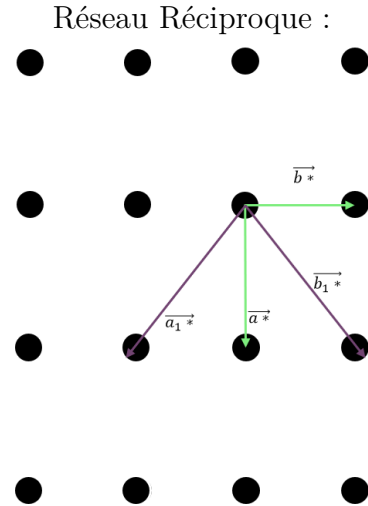
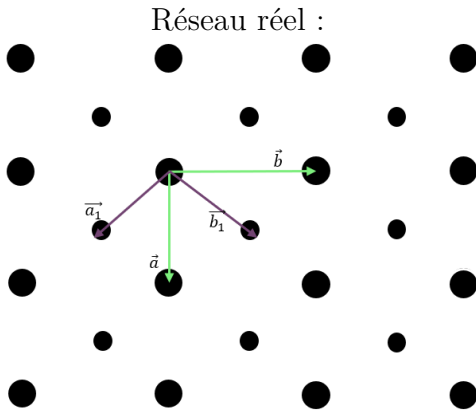
Exemple : maille orthorhombique centrée C (base centre)

- la multiplicité de maille (C) est $2 \left\{ \begin{array}{l} (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) \\ V \end{array} \right. \rightarrow R.R. \left\{ \begin{array}{l} (\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*) \\ V^* = \frac{(2\pi)^3}{V} \end{array} \right.$



- Si on définit une maille primitive (P) au lieu de volume centre (C), la multiplicité de maille (P) est 1

$$\begin{cases} (\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1) \\ V_1 = \frac{V}{2} \end{cases} \rightarrow R.R \begin{cases} (\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*, \vec{c}_1^*) \\ V_1^* = \frac{(2\pi)^3}{V_1} = 2 \times \frac{(2\pi)^3}{V} = 2V^* \end{cases}$$



3.3.6 Maille - Motif

- Pour une maille Primitive :
L'ensemble des positions atomiques \vec{r}_s au sein d'une maille est l'ensemble des positions atomiques constituant le motif nœud.(0,0,0)

- Pour une maille centrée I (multiplicité 2) \implies le motif est de 2 nœuds $\begin{cases} (0, 0, 0) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{cases}$

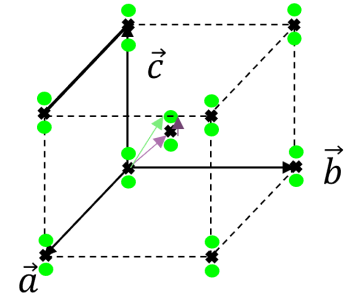
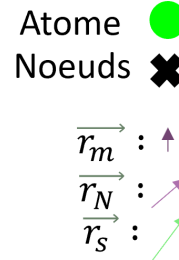
- Pour une maille centre C (multiplicité 2) \implies le motif est de 2 nœuds $\begin{cases} (0, 0, 0) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \end{cases}$

- Pour une maille centre F (multiplicité 4) \implies le motif est de 4 nœuds $\begin{cases} (0, 0, 0) \\ (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \\ (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \\ (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \end{cases}$



$$\vec{r}_s = \vec{r}_n + \vec{r}_m$$

$$\begin{cases} \vec{r}_N : \text{Position du nœud au sein de la maille.} \\ \vec{r}_m : \text{Position du atome au sein du nœud.} \\ \vec{r}_s : \text{Position du atom au sein du maille.} \end{cases}$$



La sommation des atomes par maille est la sommation des atomes dans chaque nœud : $\sum_{s=1} = \sum_N \sum_m$ // Le facteur de structure devient :

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_{s=1} f_s(q) \cdot e^{-i2\pi(hx_s + ky_s + lz_s)} \\ &= \sum_N \sum_m f_m(q) \cdot e^{-i2\pi(hx_N + ky_N + lz_N + hx_m + ky_m + lz_m)} \\ &= \underbrace{\sum_N e^{-i2\pi(hx_N + ky_N + lz_N)}}_{T_R} \underbrace{\sum_m f_m(q) e^{-i2\pi(hx_m + ky_m + lz_m)}}_{T_m} \end{aligned}$$

- T_R : décrire la structure des nœuds au niveau de maille.
L'analyse de $T_R \rightarrow$ condition d'existence de la famille de plans (hkl).
 T_R : Dépend du réseau (mode P,I,F,C).
- T_m : Décrire la structure des atomes dans chaque nœud.

Remarque : On remarque que T_m peut s'annuler pour certaines valeurs de h,k et l du fait de la presence de symetries avec translation,(ne fait pas partie de notre cours)

3.3.7 T_R dans les mailles modes

- Les modes P ne contiennent qu'un seul nœud (0,0,0)
 $T_R = e^{-i2\pi \times 0} = 1$

- Les modes I contiennent 2 nœuds (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
 $T_R = e^{-i2\pi \cdot 0} + e^{-i2\pi \times \frac{1}{2}(h+k+l)} = 1 + e^{-i\pi(h+k+l)} \begin{cases} 2 \text{ si } (h+k+l) = 2n \rightarrow (1+1) \\ 0 \text{ si non} \end{cases}$

- les modes C : 2 nœuds (0,0,0) et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$
 $T_R = 1 + e^{-i2\pi \times (h+k)} = 1 + e^{-i\pi(h+k)} \begin{cases} 2 \text{ si } h+k = 2n \text{ où h et k de même parité} \\ 0 \text{ si non} \end{cases}$

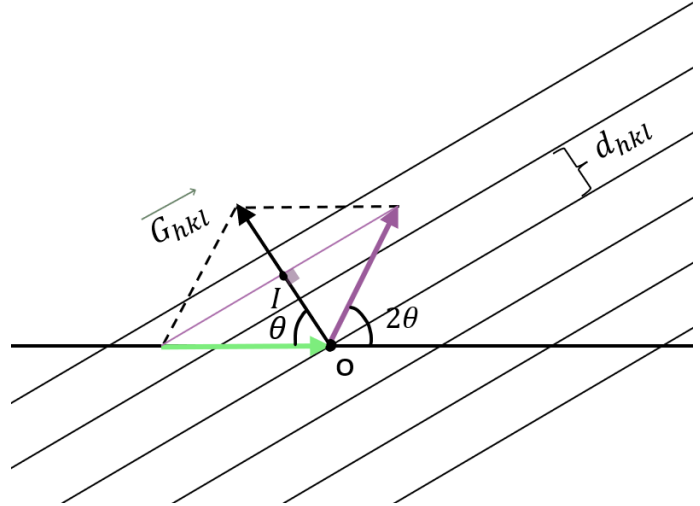
- les modes F : 4 nœuds (0,0,0); $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ et $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 $T_R = 1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(k+l)} \begin{cases} 4 \text{ si } h, k \text{ et } l \text{ de même parité (paire ou impaire tous)} \\ 0 \text{ si non} \end{cases}$



3.3.8 Géométrie du processus de diffraction par un cristal

- Loi de Bragg :

$$\begin{aligned}
 & - |\vec{q}| = 2k_d \sin(\theta) \text{ avec } |k_d| = \frac{2\pi}{\lambda} \\
 & |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \\
 & - |\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \\
 & - |\vec{q}| = |\vec{G}_{hkl}| = 2OI. \\
 & \implies \boxed{2d_{hkl} \times \sin(\theta) = n\lambda}
 \end{aligned}$$



Remarque :

- $\sin(\theta) \leq 1 \implies \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \leq 1 \implies \lambda$ doit être de longueur d_{hkl} ou inférieur.
- En Changeant θ on change d_{hkl} étudiée.

- Construction d'Ewald:

- L'onde incidente sur le cristal est de vecteur \vec{K}_i avec $|K_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

- L'onde diffracte à un vecteur \vec{K}_f .

puisque la diffraction est élastique alors $|K_f| = |K_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$

alors K_f et K_i sont à la même sphère. Cette sphère est appelée la sphère d'Ewald.

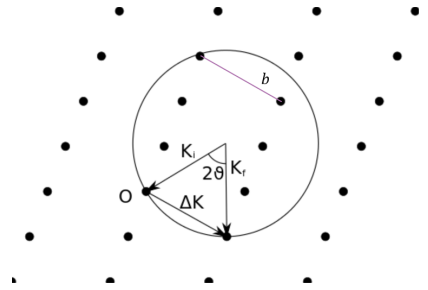
- $\Delta K = K_f - K_i$

- b est la distance entre 2 nœuds dans le réseau réciproque

- Pour avoir une diffraction :

$$\begin{cases} q \text{ doit être égal à : } b \\ q \text{ doit être égal à : } \Delta K \end{cases} \implies \text{la condition est :}$$

$$\Delta K = b$$

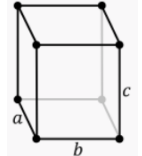
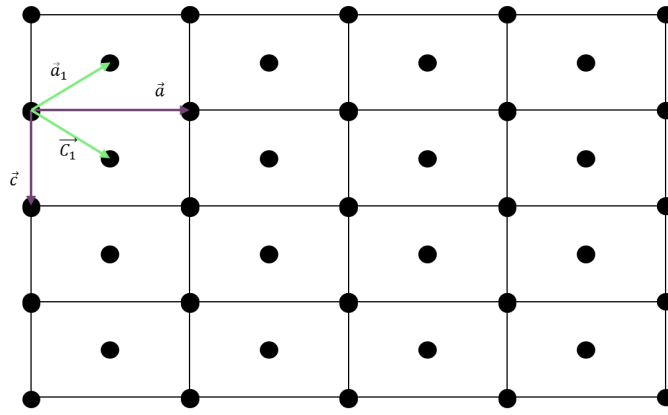


Si on met l'origine du réseau réciproque au centre de la sphère, la diffraction se produira seulement pour les points du réseau réciproque qui se trouvent sur la surface de la sphère d'Ewald.

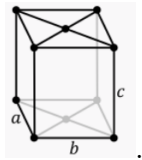
3.3.9 Application

Une maille orthorhombique

- Le réseau réel :

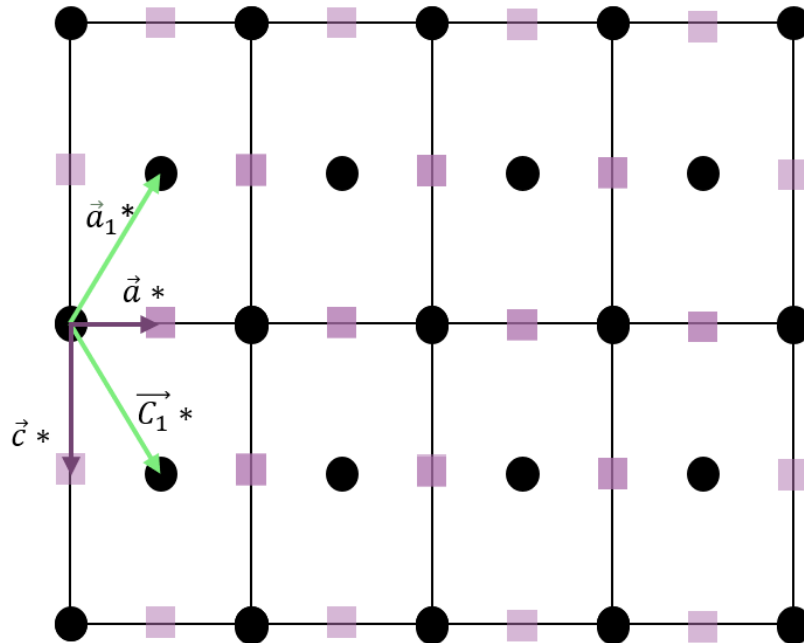


– Maille orthorhombique Primitive (P) : (\vec{a}_1, \vec{c}_1) contient 1 nœud $(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4})$:



– Maille orthorhombique Base centre (C) : (\vec{a}, \vec{c}) contient 2 nœud $(1 + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4})$:

- Le réseau réciproque : construction selon
$$\begin{cases} \vec{a}^* \perp (\vec{b}, \vec{c}) \\ \vec{c}^* \perp (\vec{a}, \vec{b}) \\ \vec{a}_1^* \perp (\vec{b}_1, \vec{c}_1) \\ \vec{c}_1^* \perp (\vec{a}_1, \vec{b}_1) \end{cases}$$



les carrés verts sont l'absence de nœuds

– Maille orthorhombique Primitive (P) : (\vec{a}_1, \vec{c}_1) contient 1 nœud $(\frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4})$ reste orthorhombique primitive (en changeant d'angle β entre \vec{a}_1^* et \vec{c}_1^*)



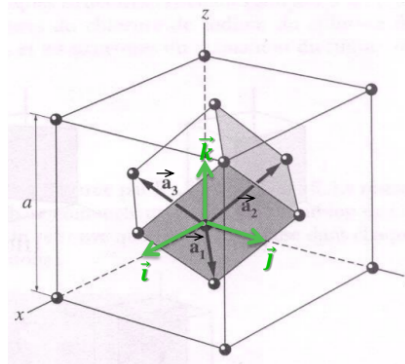
- Maille orthorhombique Base centrée (C) (\vec{a}, \vec{c}) devient une maille orthorhombique réciproque (\vec{a}^*, \vec{c}^*) contient seulement $\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$ nœuds.

On peut remarquer que pour $h + l$ pair \implies nœuds existent, et pour $h + l$ impaire \implies absence de nœuds \implies

Il existe une correspondance entre une rangée du réseau réciproque \vec{G}_{hkl} et la famille des plans $\{h, k, l\} \implies$ les mêmes conditions d'existences doivent s'appliquer aux nœuds (h, k, l) du R.R.

Une maille cubique face centres

- Réseau réel :



- Maille Primitive (P) : $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$ contient 1 nœud.
- Maille cubique face centre (F) : $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ contient 4 nœud, $V = a^3$

Relation entre la maille (P) et (F) :

- $\vec{a}_1 = \frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c})$
- $\vec{b}_1 = \frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{a})$
- $\vec{c}_1 = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$

le volume de la maille primitive :

$$V_1 = \vec{a}_1(\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1) = \frac{a}{2}(\vec{b} + \vec{c}) \left[\frac{a}{2}(\vec{c} + \vec{a}) \wedge \frac{a}{2}(\vec{a} + \vec{b}) \right] = \frac{a^3}{4}$$

$$\implies V_1 = \frac{V}{4}$$

- Réseau réciproque :

$$\vec{a}_1^* = \frac{2\pi}{V_1}(\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1) = \frac{2\pi}{V} \times \frac{a^2}{4} [(\vec{c} \wedge \vec{a}) + (\vec{c} \wedge \vec{b}) + (\vec{a} \wedge \vec{b})]$$

$$\vec{a}_1^* = \underbrace{2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V}}_{\vec{b}^*} + \underbrace{2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{b}}{V}}_{-\vec{a}^*} + \underbrace{2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}}_{\vec{c}^*} = -\vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*$$

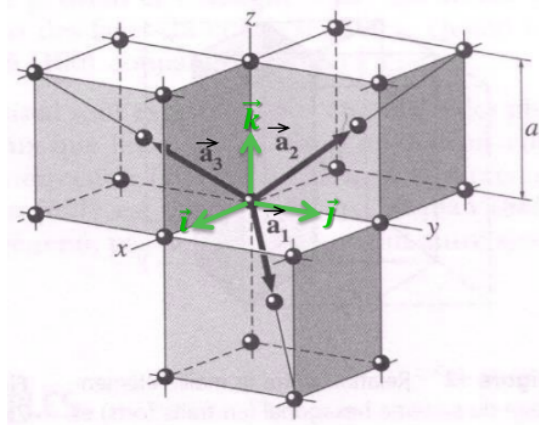
$$\vec{b}_1^* = \frac{2\pi}{V_1}(\vec{c}_1 \wedge \vec{a}_1) = \vec{a}^* - \vec{b}^* + \vec{c}^*$$

$$\vec{c}_1^* = \frac{2\pi}{V_1}(\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) = \vec{a}^* + \vec{b}^* - \vec{c}^*$$



Une maille cubique volume centre

- Réseau réel :



- Maille Primitive (P) : $(\vec{a}_1, \vec{b}_1, \vec{c}_1)$ contient 1 nœud.
- Maille cubique volume centre (I) : $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ contient 2 nœud, $V = a^3$

Relation entre la maille (P) et (I) :

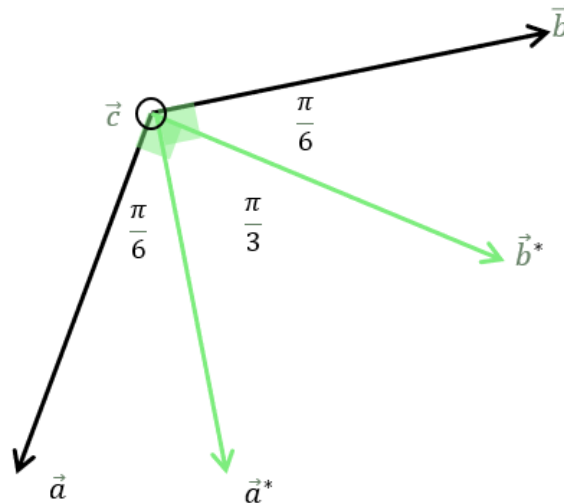
- $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})$
- $\vec{b}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})$
- $\vec{c}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})$

- Réseau réciproque :

$$\begin{aligned}
 - \vec{a}_1^* &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1)} (\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1) \\
 &= \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\right) \cdot \left(\left(\frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\right)\right)} \left(\left(\frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\right)\right) \\
 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j}) \\
 - \vec{b}_1^* &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1)} (\vec{c}_1 \wedge \vec{a}_1) \\
 &= \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\right) \cdot \left(\left(\frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\right)\right)} \left(\left(\frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\right)\right) \\
 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{j} + \vec{k}) \\
 - \vec{c}_1^* &= \frac{2\pi}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{b}_1 \wedge \vec{c}_1)} (\vec{a}_1 \wedge \vec{b}_1) \\
 &= \frac{2\pi}{\left(\frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\right) \cdot \left(\left(\frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k})\right)\right)} \left(\left(\frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k})\right) \wedge \left(\frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k})\right)\right) \\
 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{k})
 \end{aligned}$$



Hexagon



$$\vec{a}^* \perp \vec{b}, \vec{b}^* \perp \vec{a}$$

on a $\vec{a} \cdot \vec{a}^* = 2\pi$, l'angle entre \vec{a} et \vec{a}^* est $\frac{\pi}{6}$
 alors $\vec{a} \cdot \vec{a}^* \cos(\frac{\pi}{6}) = 2\pi \implies \vec{a}^* = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \frac{2\pi}{a}$

$$a = b \implies \vec{a}^* = \vec{b}^* = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$$

$$c^* = \frac{2\pi}{c}$$

$$\vec{c}^* \parallel \vec{c}$$

$$\alpha = \beta = \frac{\pi}{2} \implies \alpha^* = \beta^* = \frac{\pi}{2}$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{3} \rightarrow \gamma^* = \frac{\pi}{3}$$

3.4 Zones de brillouin

L'une des propriétés importantes de la propagation du rayonnement dans les cristaux est l'apparition d'interférences constructives si et seulement si la loi de Bragg est vérifiée.

Cette loi impose que pour une diffusion élastique, on doit vérifier $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i - \vec{G}_{hkl}$.

avec \vec{G}_{hkl} est un vecteur du R.R ($\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}^* + K\vec{b}^* + l\vec{c}^*$)

La réflexion de Bragg est un phénomène fondamental qui intervient notamment pour les ondes associées aux mouvements des électrons de valences dans les solides (un cristal)

Condition de Bragg: $2\vec{k} \cdot \vec{G}_{hkl} + G_{hkl}^2 = 0$



3.4.1 Équation des planes de Bragg

les plans de Bragg sont des plans médiateurs des segments joignant l'origine et les nœuds plus proches

A 2 dimension pour un cubique simple :

$$\vec{a} = a \cdot \vec{i}; \vec{b} = a \cdot \vec{j};$$

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$$

$$v = a^2; \vec{a}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{i}; \vec{b}^* = \frac{2\pi}{a} \vec{j}$$

$$\implies \vec{G}_{hkl} = h \times \frac{2\pi}{a} \vec{i} + k \times \frac{2\pi}{a} \vec{j} = \frac{2\pi}{a} (h \vec{i} + k \vec{j})$$

$$\vec{k} = k_x \vec{i} + k_y \vec{j}$$

voisins du R.R.

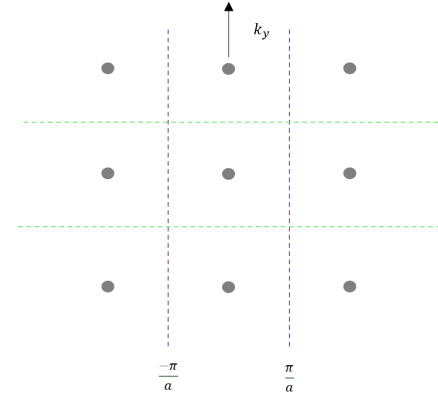
Condition de Bragg : $2\vec{k} \cdot \vec{G}_{hk} + G_{hk}^2 = 0$

$$2(k_x \vec{i} + k_y \vec{j}) \times \frac{2\pi}{a} (h \vec{i} + k \vec{j}) + \left[\frac{2\pi}{a} (h \vec{i} + k \vec{j}) \right]^2 = 0$$

$$\frac{4\pi}{a} (hk_x + kk_y) = -\frac{4\pi^2}{a^2} (h^2 + k^2)$$

$$\implies \boxed{hk_x + kk_y = -\frac{\pi}{a} (h^2 + k^2)}$$

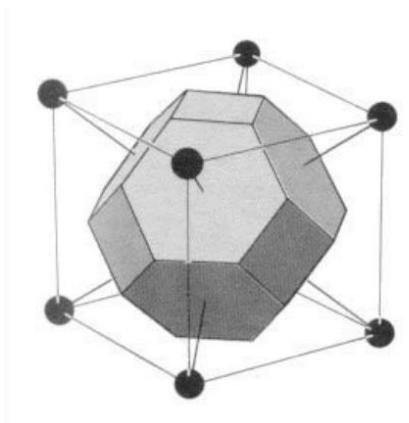
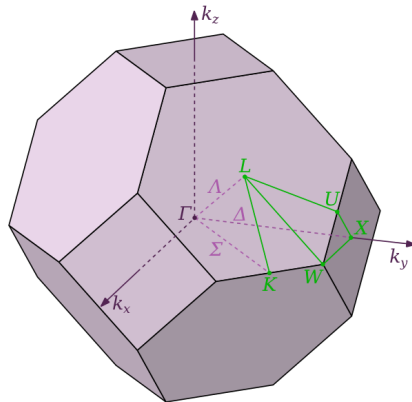
À 3D : $hk_x + kk_y + lk_z = -\frac{\pi}{2} (h^2 + k^2 + l^2)$



3.4.2 Construction de zone de Brillouin

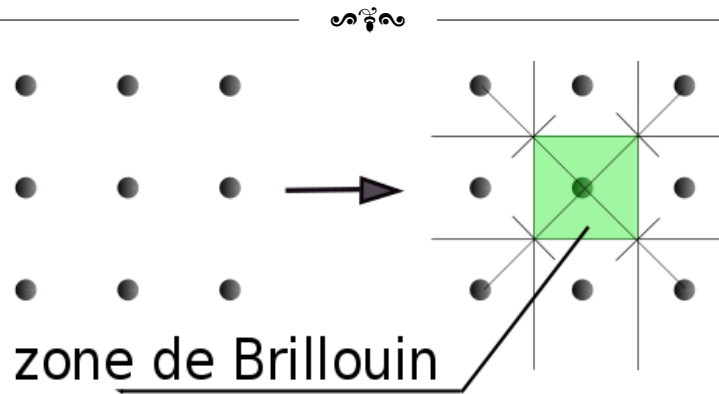
- À 3D et dans le cas d'un réseau quelconque, on peut construire un polyèdre délimité par les plans de Bragg, ce polyèdre définit la 1ere zone de Brillouin
la première zone de Brillouin est l'ensemble des points de l'espace-k pouvant être atteints depuis l'origine sans croiser de plan de Bragg.
- Pour construire la 2eme zone, on trace les plans médiateurs des distances aux 2eme voisins dans le R.R.
la 2eme zone de Brillouin est le lieu des points qui peuvent être atteint à partir de la 1ere zone en ne croisant aucun plan de Bragg.

La première zone du Brillouin pour un cubique volume centre (I) :



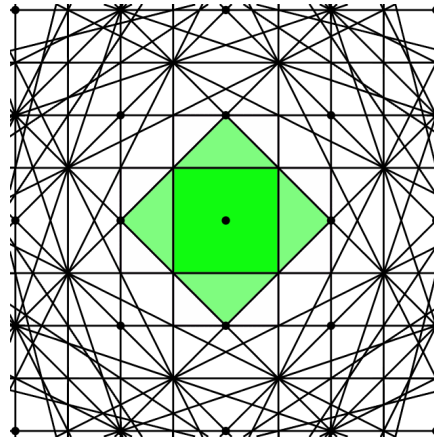
A 2 Dimension

À 2D, pour un cubique simple :
La Première zone :

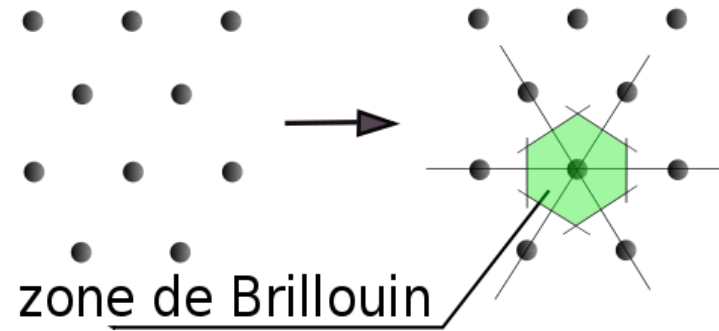


zone de Brillouin

Les zones : { Rouge : 1er zone
Orange : 2eme zone
Jaune : 3eme zone



La première zone pour un cubique face centre :



zone de Brillouin

Note

- Toutes les zones de Brillouin ont le même volume.
 - Tous les cristaux ayant la même symétrie auront les mêmes zones de Brillouin
 - Discontinuité de l'énergie à la limite de la zone de Brillouin implique les bandes interdites à l'origine de définition des propriétés électriques des cristaux.
 - Dans le cas d'un réseau direct (F) en réseau réciproque C.C. (I) : 1er zone de Brillouin est un polyèdre à 14 faces.
 - Dans le cas d'un réseau direct (C.C.) (I) en réseau réciproque C.F.C (F) : 1er zone de Brillouin 12 faces.
- Cellule de Wigner-Seitz dans le réseau direct est la 1er zone de Brillouin dans le réseau réciproque

Note Bien :

1. Grâce à la symétrie de translation du réseau, on peut se limiter lors de la résolution de l'équation de Schrödinger à une seule cellule élémentaire du réseau cristallin → on peut limiter la variation de \vec{k} à l'intérieur de la 1ere zone de Brillouin = cellule élémentaire du réseau réciproque
Intérêt à choisir la plus petite zone symétrique autour d'un point $\vec{k} = \vec{0}$



3.5 Quelques Remarques

- Définition moderne du réseau cristallin :

Un Réseau cristallin est une répétition périodique d'une maille élémentaire (motif) dans les 3 directions de l'espace.

→ Modification de la définition officielle d'un cristal selon l'union internationale de cristallographie :

Un cristal est un solide dont le spectre de diffraction est essentiellement discret.

Cette définition englobe les cristaux classiques, mais aussi une variété récemment établie qu'on a appelé quasi-cristal.

Les cristaux classiques sont depuis considérés comme un cas particulier :

ceux sont les cristaux périodiques.

La périodicité est une composante suffisante, mais non nécessaire à l'ordre cristallin.

→ La périodicité engendre un groupe de symétrie, constitue des opérations de translation et de rotation, laissant ce réseau de Bravais invariant.

Lorsqu'il existe dans un cristal une invariance par rotation, on dit qu'il possède un axe de symétrie d'ordre 2,3,4 et 6 selon que la rotation en question correspond respectivement à un angle :

$$\pm\pi, \pm\frac{2\pi}{3}, \pm\frac{\pi}{2} \text{ et } \pm\frac{2\pi}{6} \left(\frac{\pi}{3}\right)$$

On montre aisément que dans les espaces 2D et 3D, il n'existe pas de cristal ayant un axe de symétrie d'ordre 5 : autrement dit, il est impossible de paver l'espace euclidien avec des pentagones (5 cotes) et des icosaèdres (3D \equiv pentagone en 2D)

Simplement, un cristal est caractérisé par son groupe d'espace qui est l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent invariante sa structure périodique (23 groupes d'espaces)

$$\rightarrow \text{Symétrie ponctuelle} \begin{cases} \text{rotation (axe de symétrie)} \\ \text{réflexion (plan de symétrie ou miroir)} \\ \text{inversion (centre de symétrie)} \end{cases}$$

La combinaison de rotation et d'inversion \rightarrow roto-inversion

Combinaison des éléments de symétrie (ponctuelle et translative) \rightarrow symétrie à composante translative.

- Défauts cristallins

Un cristal idéal ne comporte pas de défauts, mais les cristaux réels sont loin de cette perfection. Au-delà d'une certaine concentration des défauts, le concept de structure cristalline cesse d'être utile et l'on considère que c'est un matériau amorphe (verre)

cristal idéal + défaut \equiv cristal réel

– Défauts ponctuels : lacunes, atomes interstitiels, atomes de substitutions

– Défauts étendus $\begin{cases} \text{linéaires (dislocation)} \\ \text{bidimensionnels : glissements, empilement, joints de grains} \end{cases}$

Les cristaux sont comme les humains, ceux sont les défauts qui les rendent intéressants
Frederick Frank

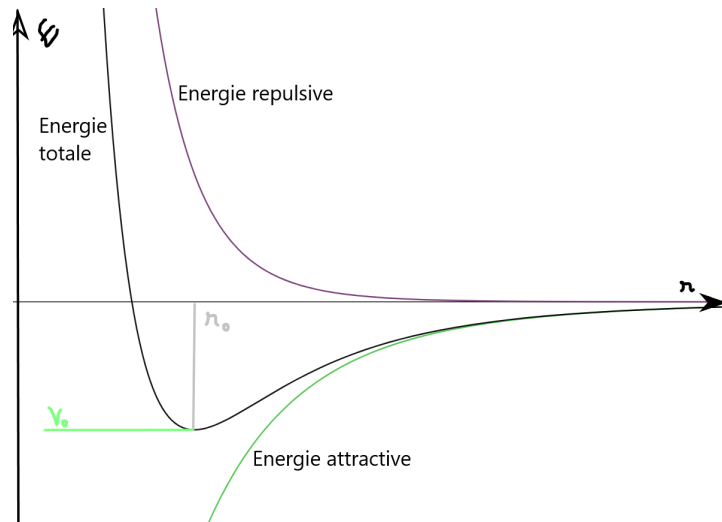
Chapter 4

Les Différents types de cristaux

Existence de l'état solide \equiv existence de deux types de forces inter-entités : $\left\{ \begin{array}{l} \text{force d'attraction} \\ \text{force de répulsion} \end{array} \right.$

Entre deux entités A et B séparés par une distance r , il doit y avoir :

- Une force attractive qui tend à rapprocher les entités (faire diminuer r), agit à grande distance.
- Une force répulsive qui tend à éloigner les entités (faire augmenter r), agit à courte distance.



$$\underbrace{U(r)}_{\text{L'énergie Total}} = \underbrace{U_{\text{rep}}(r)}_{\text{Energie repulsive}} + \underbrace{U_{\text{att}}(r)}_{\text{Énergie attractive}} = \frac{\alpha}{r^n} - \frac{\beta}{r^m}$$

À l'état d'équilibre, pour $r = r_0$, la somme des forces est nulle et l'énergie potentielle est minimale :

$$\vec{F}_{\text{Tot}}(r_0) = \vec{F}_{\text{rep}}(r_0) + \vec{F}_{\text{att}}(r_0) = \vec{0} \implies \|\vec{F}_{\text{rep}}\| = \|\vec{F}_{\text{att}}\|; \vec{F}_{\text{rep}}(r_0) = -\vec{F}_{\text{att}}(r_0)$$

$$\text{mais } U_{\text{rep}}(r_0) \neq U_{\text{att}}(r_0) \implies U_{\text{tot}} \neq 0; U_{\text{Tot}}(r_0) = U_0 < 0$$

$$\vec{F}(r) = -\vec{\text{grad}}U(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \cdot \vec{e}_r \implies F(r) = \frac{-dU(r)}{dr} = -\left(-\frac{n\alpha}{r^{n+1}} - \frac{-m\beta}{r^{m+1}}\right)$$

$$\text{À l'état d'équilibre } \frac{dU(r)}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0 \implies \frac{n\alpha}{r_0^{n+1}} = \frac{m\beta}{r_0^{m+1}} \implies \frac{r_0^{m+1}}{r_0^{n+1}} = \frac{m}{n} \times \frac{\beta}{\alpha} \implies r_0^{m-n} = \frac{m}{n} \times \frac{\beta}{\alpha}$$

$$U(r_0) = \frac{\alpha}{r_0^n} - \frac{\beta}{r_0^m} = \frac{\beta}{r_0^m} \left(\frac{\alpha}{r_0^n} \frac{r_0^m}{\beta} - 1 \right) = \frac{\beta}{r_0^m} \left(\frac{m}{n} \times \frac{\beta}{\alpha} \times \frac{\alpha}{\beta} - 1 \right) \implies \boxed{U(r_0) = \frac{\beta}{r_0^m} \left(\frac{m}{n} - 1 \right)}$$

Sur les courbes, on peut voir qu'un minimum de $U(r)$ ne peut avoir lieu que pour $n > m$. Preuve :



Équilibre stable pour $r = r_0 \implies U(r_0)$ est minimal $\left\{ \begin{array}{l} \frac{dU(r)}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0 \\ \frac{d^2U(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_0} > 0 \end{array} \right.$

$$\begin{aligned} \frac{d^2U(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_0} &= +\frac{n(n+1)-\alpha}{r_0^{n+2}} + \frac{-m(m+1)\beta}{r_0^{m+2}} > 0 \\ \frac{n(n+1)\alpha}{r_0^{n+2}} > \frac{m(m+1)\beta}{r_0^{m+2}} &\implies \frac{r_0^{m+2}}{r_0^{n+2}} > \frac{m(m+1)\beta}{n(n+1)\alpha} \\ \implies \frac{m}{n} \times \frac{\beta}{\alpha} > \frac{m(m+1)\beta}{n(n+1)\alpha} &\implies n+1 > m+1 \implies n > m \end{aligned}$$

4.1 Cristaux de Van-Der Waals

- Ceux sont les cristaux de gaz rares (inertes : Ne, Ar, Xe...) et les cristaux organiques (menthol, sucre canne...)
- La cohésion de ces cristaux s'explique par l'existence d'interactions, qui s'exercent à faibles distances entre les différents atomes du gaz ou bien les différentes molécules
- Interactions d'énergie de liaison d'ordre de $kJ/mol \rightarrow$ dizaine de kJ/mol c.-à-d. 10 à 100 fois plus faibles que celles des liaisons covalentes.
- Interaction de Van-Der Waals qui rassemble 3 contributions distinctes :
 - Interaction entre entités polaires (étudiée par Keeson)
 - Interaction entre polaire et apolaire (étudiée par Debye)
 - Interaction entre apolaires (étudiée par London)

4.1.1 Interaction attractive :

Interaction entre entités polaires

Interaction dipôle permanent - dipôle permanent qui s'établit entre deux entités polaires A et B on parle d'effet d'orientation \rightarrow moments dipolaires p_1 et p_2

L'énergie d'interaction de Keeson : $E_k = -\frac{2}{3} \times \frac{p_1^2 p_2^2}{(4\pi\epsilon)^2} \times \frac{1}{R \times T} \times \frac{1}{r^6}$

$$E_k = -\frac{A_k}{r^6}$$

Cette interaction dépend de la température : E_k diminue lorsque T augmente, l'effet d'orientation est concurrencé par l'agitation thermique.

Interaction entre polaire et apolaire

Interaction dipôle permanent - dipôle induit qui s'établit entre entités polaire et apolaire, mais polarisables. Déformation de nuage électronique d'une entité apolaire (B) mais polarisable, par le champ électrique créé par une entité polaire (A) possédant un moment dipolaire permanent.



(B) va posséder un moment dipolaire induit proportionnel à la polarisabilité α de l'entité (B).

L'énergie d'interaction de Debye : $E_D = -\frac{\alpha p^2}{(4\pi\epsilon)^2} \times \frac{1}{r^6}$

$$E_D = -\frac{A_D}{r^6}$$

Interaction dipôle instantané - dipôle instantané

Interaction dipôle instantané - dipôle instantané s'établit entre entités apolaires.

L'énergie d'interaction de London : $E_L = \frac{-3 E_i(1) \times E_i(2)}{2 E_i(1) + E_i(2)} \times \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{(4\pi\epsilon)^2} \times \frac{1}{r^5}$

$$E_L = -\frac{A_L}{r^6}$$

À un instant donné, la répartition électronique n'est pas symétrique \rightarrow entité possède un moment dipolaire instantané.

Ce phénomène d'interaction entre moments dipolaires instantanés est appelé "effet de dispersion"

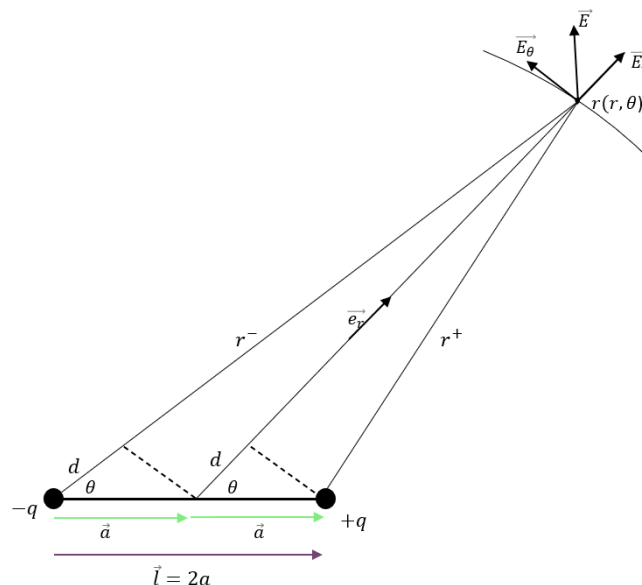
Interaction de Van-Der Waals

Sous le terme de Van-Der Waals, il y a donc 3 contributions :

$$E_{VDW} = E_k + E_D + E_L = -\frac{A_k + A_D + A_L}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

4.1.2 Plus sur le terme de Van-Der Waals (Pourquoi $\frac{C}{r^6}$?)

Rappel : dipôle électrique





$$V(\vec{r}) = V_{-q}(\vec{r}) + V_{+q}(\vec{r}) = -\frac{kq}{r^-} + \frac{kq}{r^+} \begin{cases} r^+ = r - a \cos(\theta) = r^- \vec{a} \cdot \vec{e}_r \\ r^- = r + a \cos(\theta) = r^+ \vec{a} \cdot \vec{e}_r \end{cases}$$

$$V(\vec{r}) = kq \left(\frac{1}{r^+} - \frac{1}{r^-} \right) = kq \left(\frac{r^- - r^+}{r^+ \cdot r^-} \right) = \frac{kq \times \overbrace{2a \cos(\theta)}^{\vec{a} \cdot \vec{e}_r}}{(r - a \cos(\theta))(r + a \cos(\theta))} = \frac{kq}{r^2} \times \vec{l} \cdot \vec{e}_r$$

Moment dipolaire $\vec{P} = q \vec{l}$
 $\Rightarrow V(\vec{r}) = k \times \frac{\vec{p} \times \vec{e}_r}{r^2} = \frac{K \times \vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3}; V(r, \theta) = k \times \frac{P \cos(\theta)}{r^2}$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V(\vec{r}); \vec{E} = \vec{E}_r + \vec{E}_\theta = -\left(\underbrace{\frac{dV}{dr}}_{\vec{E}_r} \times \vec{e}_r + \underbrace{\frac{1}{r} \frac{dV}{d\theta}}_{\vec{E}_\theta} \vec{e}_\theta \right); E_r = 2k \frac{P \cos(\theta)}{r^3}; E_\theta = \frac{Kp \sin(\theta)}{r^3}$$

pour $\theta = 0 \Rightarrow E = E_r = \frac{2kp}{r^3}$

pour $\theta = \frac{\pi}{2} \Rightarrow E = E_\theta = \frac{kp}{r^3}$

Énergie potentielle : $u = -\vec{p} \cdot \vec{E}$

$$\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}}V(\vec{r}) = -\overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3}\right)$$

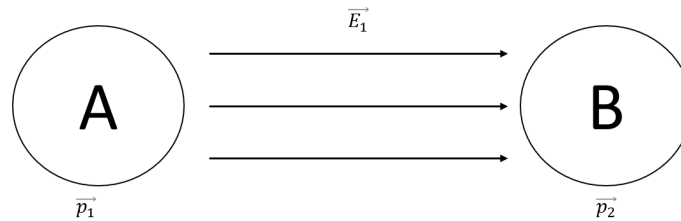
$$\vec{E} = -\frac{1}{r^3} \overrightarrow{\text{grad}}(\vec{p} \cdot \vec{r}) - \vec{p} \cdot \vec{r} \overrightarrow{\text{grad}}\left(\frac{1}{r^3}\right)$$

$$\vec{E} = -\frac{\vec{p}}{r^3} + 3\vec{p} \cdot \vec{r} \times \frac{\vec{e}_r}{r^4}$$

$$\vec{E} = -\frac{\vec{p}}{r^3} + 3\frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^5}$$

$$U = -\vec{p}' \cdot \vec{E} = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}'}{r^3} - 3\frac{(\vec{p} \cdot \vec{r})(\vec{p}' \cdot \vec{r})}{r^5}$$

Interaction attractive entre deux entités



Le vecteur E_1 est selon r, $\Rightarrow \|\vec{E}_1\| = \frac{2p_1}{r^3} \vec{p}_2 = \alpha \vec{E}_1 \Rightarrow p_2 = 2\frac{\alpha p_1}{r^3}$

$$U = -\vec{p}_2 \cdot \vec{E}_1 = -\frac{2\alpha p_1}{r^3} \times \frac{2p_1}{r^3} = -4\alpha \frac{p_1^2}{r^6} \rightarrow U_{att}(r) = -\frac{c}{r^6}$$



4.1.3 Interaction répulsive

Les nuages électroniques des atomes ne peuvent pas s'interpénétrer → il faut ajouter un terme répulsif à l'énergie attractive de Van Der-Waals.

Principe d'interdiction du chevauchement de Pauli

Si on force deux atomes à se rapprocher jusqu'au chevauchement des nuages électroniques

- Les électrons seront amenés à avoir 4 nombres quantiques identiques
- Les électrons vont occuper des niveaux d'énergie plus élevée
- Le système aura une énergie plus élevée
- Or, les systèmes préfèrent toujours l'énergie la plus basse → répulsion due à l'interaction du chevauchement de Pauli.

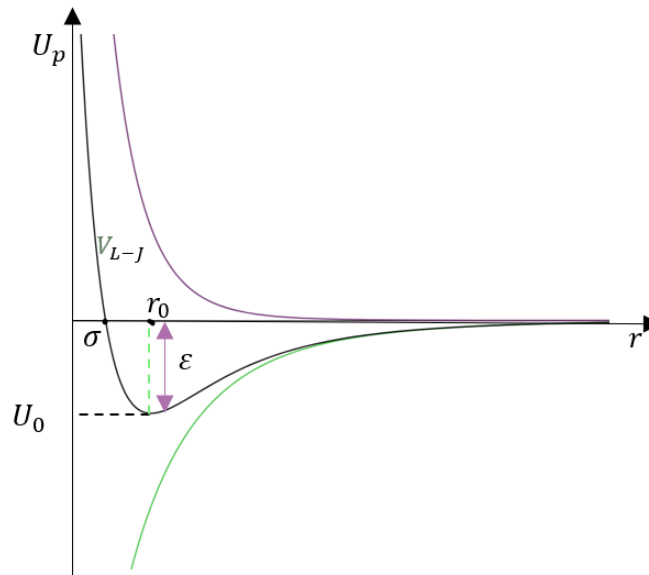
Le terme répulsif est pris suivant les modèles, et comme la propose Lennard-Jones sous la forme $\frac{B}{r^{12}}$

Loi de force interatomique semi-empirique, potentiel de Lennard-Jones : $V_{L-J}(r)$

Modèle mathématique simple qui se rapproche de l'interaction existante entre une paire d'entités neutres.

$$U_{Tot}(r) = V_{L-J}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

formulation utilisée par les logiciels de simulations



L'expression la plus courante où $B = 4\epsilon\sigma^{12}$ et $C = 4\epsilon\sigma^6$ est :

$$V_{L-j}(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

- Le terme de puissance 6 modélise les interactions dipôle-dipôle due à la dispersion des électrons dans les entités neutres (atomes de gaz rares)
- Le terme de puissance 12 est choisi pour sa facilité de calcul pour les simulations numériques; aucune raison théorique ne le justifie, la seule contrainte est qu'il soit fortement répulsif et il l'est.



- $\varepsilon \equiv$ profondeur du potentiel d'interaction
- $\sigma \equiv$ diamètre atomique (c'est également la distance finie à laquelle le potentiel inter-entité est nul)
- $r = r_{ij} = P_{ij} \times R$ représente la distance de l'atome j à l'atome central (atome de référence) i avec $R \equiv$ distance entre les deux plus proches voisins

On note que :

- ε et σ sont des constantes déterminées à partir de résultats sur l'état gazeux
- Ce potentiel (V_{L-J}) diverge lorsque deux atomes se rapprochent l'un de l'autre.

4.1.4 Module de rigidité et compressibilité

Module de rigidité :

$$B = -V \frac{\overbrace{dP}^{\text{Pression}}}{\underbrace{dV}_{\text{volume}}}$$

on a $dU = \delta Q + \delta W = TdS - PdV$

Au zéro absolue, l'entropie est constante $dS = 0 \implies dU = -PdV \implies P = -\frac{dU}{dV} \implies$

$$B = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

$$\text{Compressibilité} = \frac{1}{B}$$

Paramètres du réseau à l'équilibre

- Soit $u_{ij}(r_{ij}) \equiv$ énergie d'interaction entre l'atome "i" et l'atome "j".

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$
- Soit $U_i(r_{ij}) \equiv$ énergie d'interaction de l'atome "i" avec tous les autres atomes "j" du cristal $U_i(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij})$
- Pour N atomes loin des bords, la périodicité topologique permet de considérer que chacun de ces atomes a la même énergie d'interaction $U_i(r_{ij})$

$$U_{Tot}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N U_i(r_{ij}) = \frac{N}{2} \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij})$$

le facteur $\frac{1}{2}$ est mis car l'énergie d'interaction entre l'atome "i" et l'atome "j" est apparait deux fois dans le calcul de U_{Tot} (une fois sous forme u_{ij} et une 2eme fois sous forme u_{ji})

$$U_{Tot}(r_{ij}) = \frac{N}{2} \times 4\varepsilon \left[\sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

En fonction de R :

$$U_{Tot}(R) = 2N\varepsilon \left[\sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{P_{ij} \times R} \right)^{12} - \sum_{j \neq i} \left(\frac{\sigma}{P_{ij} \times R} \right)^6 \right] = 2N\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-6} \right]$$



4.1.5 Application

Système cubique face centrée, cristal X_e

$$\sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-12} = 12,13; \sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-6} = 14,45$$

Déterminer l'énergie de cohésion a l'état d'équilibre

L'état d'équilibre correspond au minimum de l'énergie de cohésion.

$$\left. \frac{dU_{Tot}(R)}{dR} \right|_{R=R_0} = 0$$

$$\left. \frac{dU_{Tot}(R)}{dR} \right|_{R=R_0} = 2N\varepsilon \left[-12 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{14}} \sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-12} + 5 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \sum_{j \neq i} (P_{ij})^{-6} \right] = 0$$

$$12 \frac{\sigma^{12}}{R_0^{13}} \times 12,13 = 6 \frac{\sigma^6}{R_0^7} \times 14,45$$

$$\left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 = \frac{14,45}{2 \times 12,13} \implies \frac{R_0}{\sigma} = \left(\frac{2 \times 12,13}{14,45} \right)^{\frac{1}{6}} \approx 1,09$$

	$\frac{R_0}{\sigma}$
Ne	1,14
Ar	1,11
Kr	1,10
Xe	1,09

→ Au zéro absolue, et sous pression nulle (pas d'énergie cinétique)

$$U_{Tot}(R_0) = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^{12} - 14,45 \left(\frac{\sigma}{R_0} \right)^6 \right] = 2N\varepsilon \left[12,13 \left(\frac{R_0}{\sigma} \right)^{-12} - 14,45 \left(\frac{R_0}{\sigma} \right)^{-6} \right] = -8,6N\varepsilon$$

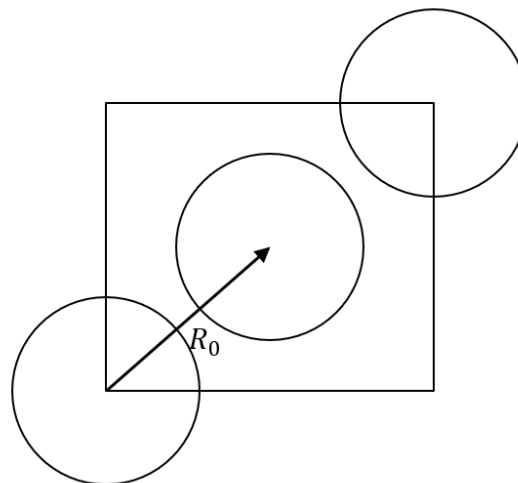
Déterminer le module de rigidité B

- Une maille CFC contient 4 atomes. $\implies V_{maille} = 4 \times V_{atome} \implies V_{atome} = \frac{V_{maille}}{4}$
- maille cubique $\implies V_{maille} = a^3$
- N atomes occupent un volume $V = \frac{N}{4} \times a^3$
les deux plus proches voisins sont sur la diagonale d'une face :

$$2R = a\sqrt{2} \implies a = \frac{2R}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}R$$

$$V = \frac{N}{4} \times 2\sqrt{2}R^3 = \frac{N}{\sqrt{2}}R^3$$

$$R^3 = \frac{\sqrt{2}}{N}V$$



R_0 : Distance plus proche voisins (pas rayon atomique)



$$\bullet U_{tot} = 2N\varepsilon \left[12,13 \times \frac{\sigma^{12}}{\left(\frac{\sqrt{2}V}{N}\right)^4} - 14,45 \frac{\sigma^6}{\left(\frac{\sqrt{2}V}{N}\right)^2} \right]$$

$$U_{tot}(V) = \frac{12,13}{2} N^5 \varepsilon \sigma^{12} V^{-4} - 14,45 N^3 \varepsilon \sigma^6 V^{-2} = \frac{b_{12}}{V^4} - \frac{b_6}{V^2} \text{ avec } \begin{cases} b_{12} = \frac{12,13}{2} N^5 \varepsilon \sigma^{12} = \frac{12,13}{8} N^5 B \\ b_6 = 14,45 N^3 \varepsilon \sigma^6 = \frac{14,45}{4} N^3 C \end{cases}$$

$$B = -V \frac{dP}{dV} \dots = V \frac{d^2U}{dV^2}$$

$$\bullet \text{ À l'état d'équilibre } V_0 \frac{dU(v)}{dv} \Big|_{v=V_0} = 0 \implies -4 \frac{b_{12}}{V_0^5} + \frac{2b_6}{V_0^3} = 0 \implies V_0^2 = \frac{2b_{12}}{b_6} \dots V_0 = \sqrt{\frac{12,13}{14,45}} N \sigma^3$$

$$\implies \frac{d^2U(v)}{dV^2} = 20 \frac{b_{12}}{V^6} - \frac{6b_6}{v^4}$$

$$B = V_0 \times \frac{d^2U(v)}{dV^2} \Big|_{v=V_0} = \frac{20b_{12}}{V_0^5} - \frac{6b_6}{V_0^3} = \frac{\sqrt{2}(b_6)^{\frac{5}{2}}}{(b_{12})^{\frac{3}{2}}}$$

4.2 Cristaux ioniques

Arrangement ions positifs et négatifs, ou chaque ion présente une charge électrique et une configuration électronique analogue à celle d'un gaz rare.

En général, on considère que les cristaux ioniques sont composés d'anions de grandes tailles arrangées de façon compacte et de cations de petites tailles remplissant les espaces interstitiels.

Les forces intervenant lors de la formation d'un cristal ionique sont :

- Force attractive $\begin{cases} \text{de Coulomb entre deux ions de charges opposées} \\ \text{De Van Der-waals} \ll \text{de l'ordre de 1 à 2 \% de l'énergie de cohésion} \end{cases}$
- Force répulsive de Coulomb entre deux ions de mêmes signes due à l'interdiction du chevauchement de Pauli (de nuage électronique)

Entre deux ions de charge $+e$ et $-e$, l'énergie attractive coulombien :

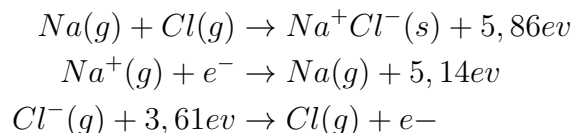
$$U_{att} = \frac{k(-e)(+e)}{r_0} = -\frac{ke^2}{r_0}$$

avec r_0 distance entre les deux noyaux des ions à l'état d'équilibre.

4.2.1 Application Na^+Cl^-

$$r_0 = 2,81 \text{ \AA}; U_p = -9 \times 10^9 \times \frac{1,6 \times 10^{-19} \times e}{2,81 \times 10^{-10}} = -5,1 \text{ eV}$$

L'expérience donne (cycle de Born-Haber)



$$U_{ret} = -5,86 - 5,14 + 3,61 = -7,39 \text{ eV (expérience)}$$

$$U_p = -5,1 \text{ eV (énergie coulombienne)}$$



Donc, l'essentiel de l'énergie du cristal est l'énergie Coulombienne (69% de l'énergie totale)

Calcul de r_0 :

De façon simplifiée, on considère que chaque ion est une sphère indéformable présentant, pour une charge donnée, le même rayon ionique dans tous les composés, quelle que soit la coordinence.

4.3 Énergie d'attraction (énergie de Madelung)

$$U_{Tot} = \frac{N}{2} \times U_i, U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

N est le nombre de motifs : le nombre des molécules = $2 \times N$ ions.

$$U_{Tot} = \frac{2N}{2} \sum_{j \neq i} u_{ij} = N \sum_{j \neq i} u_{ij} \begin{cases} U_{ij} = +\frac{q^2}{r_{ij}} \text{ si les ions "i" et "j" sont de même signe} \\ U_{ij} = -\frac{q^2}{r_{ij}} \text{ si les ions "i" et "j" sont de signes opposés} \end{cases}$$

$q = Z \times e$; $r_{ij} = P_{ij} \times R$; $P_{ij} = cte$ avec Z valence de cation et d'anion

$$U_{Tot} = N \sum_{j \neq i} \pm \frac{q^2}{r_{ij}} = N \sum_{j \neq i} \pm \frac{q^2}{P_{ij} \times R}$$

Énergie totale attractive :

$$U_{Tot(att)} = -N \frac{q^2}{R} \sum_{j \neq i} \underbrace{\pm \frac{1}{P_{ij}}}_{\alpha_i}$$

avec $\alpha = \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{P_{ij}}$ appelé constant de Madelung

$$U_{att} = -N \alpha \frac{q^2}{R} = -N \frac{\alpha Z^2 e^2}{R}$$

On obtient une série d'un nombre infini de termes dont il faut effectuer la somme (α).

α dépend uniquement du type du réseau.



Calculer α

Il existe 3 méthodes pour calculer α : une méthode géométrique et deux méthodes empiriques (Kaputinki et Templeton)

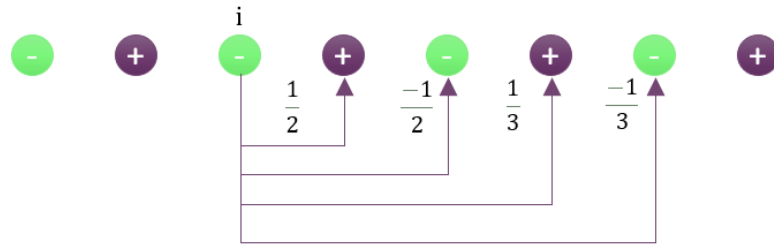
- Méthode géométrique $\alpha = \sum_{j \neq i} \pm \frac{1}{P_{ij}}$

$$U_{att} = -N\alpha \frac{q^2}{R} \begin{cases} < 0 \text{ Pour "i" et "j" de signes opposés} \\ > 0 \text{ pour "i" et "j" de même signe} \end{cases}$$

$$\alpha_i = +\frac{1}{p_{ij}} \text{ pour "i" et "j" de signes opposés}$$

$$\alpha_i = -\frac{1}{p_{ij}} \text{ pour "i" et "j" de même signe}$$

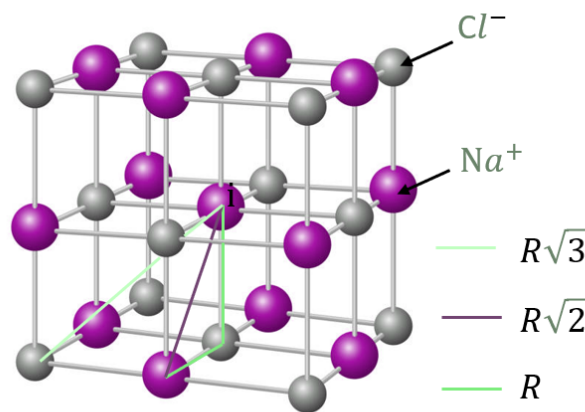
Réseau a 1D d'ions + et - alternés



i = ion de référence pris au centre et entourés de part et d'autre du même nombre d'ions (symétrique)

$$\alpha = 2\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots \implies \alpha = 2 \ln(1+1) = 2 \ln(2)$$



L'ion de reference \equiv ion Na^+ au centre de cube, il possède :

- 6 ions Cl^- plus proches voisins au centres des faces $\rightarrow \alpha_i = 6 \times \frac{1}{1}$



- 12 ions Na^+ , aux milieux des arretes $\rightarrow \alpha_i = -12 \frac{1}{\sqrt{2}}$
- 8 ions Cl^- aux sommets de cube $\rightarrow \alpha_i = 8 \times \frac{1}{\sqrt{3}}$
- 6 ions Na^+ aux centres des cubes qui entourent le cube central $\rightarrow \alpha_i = -6 \times \frac{1}{2}$
- 24 ions Cl^- aux centres des cubes qui entourent le cube central $\rightarrow \alpha_i = -6 \times \frac{1}{2}$
- ...

Donc $\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots$

La convergence de cette somme n'est pas bonne par rapport a la valeur exacte.

On a mentionne la convergence en considérant les charges électriques des ions partages entre plusieurs

cubes. $\left\{ \begin{array}{l} \text{ion au sommet participe avec } \frac{1}{8} \\ \text{ion au centre de face participe avec } \frac{1}{2} \\ \text{ion au milieu d'arretes participe avec } \frac{1}{4} \end{array} \right.$

- 6 ions Cl^- situes aux centres des faces (participent avec $\frac{1}{2}$ de leurs charges) a une distance R
 $\rightarrow \alpha_i = +6 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{1}$.
- 12 ions Na^+ situes aux milieux des arretes a une distance $\sqrt{2}R$ et participent avec $\frac{1}{4}$
 $\rightarrow \alpha_i = -12 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{\sqrt{2}}$.
- 8 ions Cl^- situes aux sommets de cubes a une distance $\sqrt{3}R$ participent avec $\frac{1}{8}$
 $\rightarrow \alpha_i = 8 \times \frac{1}{8} \times \frac{1}{\sqrt{3}}$

En s'arrêtant au 1er cube: $\alpha = \sum_{i \neq j} \pm \frac{1}{P_{ij}} = 3 - \frac{3}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} = 1.46$

En considérant au plus les 2emes cubes qui entoure ce cube central, on trouve $\alpha = 1.75$ tres proche de la valeur exact 1.747

Note Bien :

En tenant compte des 2emes cubes , les ions du 1er cube (cube central) participent au calcule par l'inegalite de charges c.a.d participent avec leurs charges totales

$$\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{2}} + \frac{24}{\sqrt{5}} \times \frac{1}{2} - \frac{24}{\sqrt{6}}$$

aux centres des 2eme cubes participent avec la totalite des charges

4.4 Energie répulsive

4.4.1 Equation de Born-Lande

1918 : Born et lande ont montre que les forces de répulsions varient comme $U_{rep} = \frac{B}{r^n}$ avec n est l'exposant de Born.



Donc, l'énergie réticulaire pour un cristal ionique est : $U_R = -N\alpha \frac{q^2}{R} + \frac{B}{R^n}$

a l'état d'équilibre $\frac{dU(R)}{dR}|_{R=R_0} = 0$

$$+ N\alpha \frac{q^2}{R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}} = 0 \rightarrow B = \frac{N\alpha q^2 R_0^{n+1}}{n R_0^2} = \frac{N\alpha q^2}{n} \times R_0^{n-1}$$

$$\Rightarrow U_0 = U(R_0) = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} + \frac{B}{R_0^n} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} + \frac{B}{R_0^n} = -\frac{N\alpha q^2}{R_0} + \frac{N\alpha q^2 R_0^{n-1}}{n R_0^n}$$

$$\Rightarrow \text{Equation de Born-Lande : } U_0 = \underbrace{-\frac{N\alpha q^2}{R_0}}_{\text{Energie electrostatique de Madelung}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Energie électrostatique de Madelung

"n" n'intervient que par son inverse dans l'expression de l'énergie, sa valeur choisie ne modifie pas finalement l'ordre de grandeur de l'énergie, mais intervient ainsi comme une correction (n est un facteur correcteur)
La valeur de n est déterminée à partir des mesures de compression.

4.4.2 L'énergie de Born Mayer

Pour les cristaux ionique, la fonction de Born-Lande n'est plus utilisée ultérieurement avec les progrès de la mécanique quantique, on a appris que la densité électronique de la couche la plus externe décroît exponentiellement avec la distance.

1932: Born et Mayer ont exprimé l'énergie répulsive entre deux ions plus proches voisins (de signes opposés):

$$U_{rep} = \lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$$

avec λ et ρ sont des constantes bien déterminées empiriquement par des mesures de compression.

ρ : est de Répulsion ou rayon d'interaction

Pour un cristal constitué de N molécule (2 N ions), l'énergie électrostatique de Madelung $-\frac{N\alpha q^2}{R}$

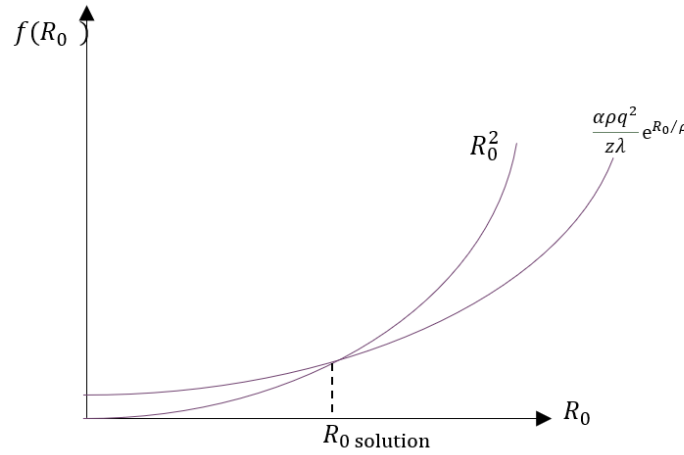
Pour "z" ions plus proches voisins de l'ion central, l'énergie de Born-Mayer: $U_{rep} = Nz\lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$

$$\text{L'énergie repulsive devient : } U_R = Nz\lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - N\alpha \frac{q^2}{R} \Rightarrow U(R) = N(z\lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \alpha \frac{q^2}{R})$$

pour $R = R_0$: $U_{tot}(R_0)_{min} \Rightarrow$ A l'équilibre : $\frac{dU(R)}{dR}|_{R=R_0} = 0$ et $\frac{d^2U(R)}{dR^2}|_{R=R_0} > 0$

$$\frac{dU(R)}{dR}|_{R=R_0} = N\left(-\frac{z}{\rho}\lambda e^{-\frac{R_0}{\rho}} + \alpha \frac{q^2}{R_0^2}\right) = 0 \Rightarrow \frac{z}{\rho}\lambda e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{\alpha q^2}{R_0^2} \Rightarrow \lambda e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{\rho\alpha q^2}{zR_0^2}$$

Note Bien : R_0 ne peut pas être déterminée par calcul mais à partir de l'intersection des 2 courbes R_0^2 et $\frac{\alpha\rho q^2}{z\lambda} e^{-\frac{R_0}{\rho}}$



$$U(R_0) = N(z\lambda e^{-\frac{R_0}{\rho}} - \frac{\alpha q^2}{R_0}) = N(z \times \frac{\rho\alpha q^2}{zR_0^2} - \alpha \frac{q^2}{R_0})$$

$$U(R_0) = \underbrace{-N \frac{\alpha q^2}{R_0}}_{\text{energie de Madelung}} (1 - \frac{\rho}{R_0}) \text{ (Equation de Born-Mayer)}$$

Remarque :

ρ est de l'ordre de 0,1 R_0 : l'énergie de Madelung est preponderante dans l'énergie reticulaire du cristal. La faible valeur de $\frac{\rho}{R_0}$ signifie que la repulsion a un gradient eleve ($e^{-\frac{R_0}{\rho}}$) et qu'elle agit a tres courte distance.

4.4.3 Energie de Van-DerWaals

1930: London a etudie les interactions attractives a propose le potentiel d'interaction dipole-dipole sous la forme :

$$W_{d-d} = -\frac{\alpha_i p_{ij}}{(r_{ij})^6} \begin{cases} \alpha_j \equiv \text{Polarisabilite de l'ion} \\ P_{ij} \equiv \mu_{ij} \equiv \text{moment dipolaire} \end{cases}$$

$$W_{d-d} = -\frac{C}{(r_{ij})^6}$$

1933 : mayer a propose une nouvelle expression de l'énergie de Van-Der Waals en tenant compte des interactions dipole-quadripole aussi (correction de l'énergie W_{d-d})

$$V_{VDW} = -\frac{C}{(r_{ij})^6} - \frac{D}{(r_{ij})^8} \begin{cases} C \equiv \text{Coefficient d'interaction dipole-dipole} \\ D \equiv \text{coefficient d'interaction dipole-quadripole} \end{cases}$$

$$U_0 = U(R_0) = \underbrace{-N\alpha \frac{q^2}{R_0} (1 - \frac{\rho}{R_0})}_{\text{Energie de Madelung + energie repulsive deme aux plan proches voisins}} \overbrace{-\frac{NC}{R_0} (1 - \frac{6\rho}{R_0}) - \frac{ND}{R_0} (1 - \frac{8\rho}{R_0^8})}^{\text{energie attractive de Van-Der Waals}}$$

On montre que l'énergie de Van-Der Waals est tres faible et represente dans les oxydes de 1 a 7% de l'énergie reticulaire, donc on simplifie (on neglige la contribution de Van-Der Waals l'énergie reticulaire donnee par les expressions de Born-Lande et Born-Mayer en tenant compte seulement de l'énergie attractive de Madelung (preponderante) et de l'énergie repulsive due a l'interdictions du chevauchement des nuages electroniques).

L'énergie reticulaire peut etre egalemeent determinee a partir des mesures thermodynamiques dans une serire de tranformations appele cycle de Born-Haber.



4.4.4 Application a l'expression de Born-Mayer

Determiner le module de rigidite (compression) de NaCl
cube de type NaCl \equiv 2 cubes :

- cube a face centre $\text{Cl}^- \rightarrow 4$ ions Cl^-
- cube volume centre $\text{Na}^+ \rightarrow 4$ ions Na^+

Volume du cristal : $V_c = N \times V_{\text{NaCl}}$

Volume du maille : $V_{\text{maille}} = 4 \times V_{\text{ions}}$

Puisque la multiplicité de la maille est 4 alors : $V_{\text{ion}} = \frac{a^3}{4} \implies V_c = N \times \frac{a^3}{4}$

On a $a = 2R$ où R est distance plus proche voisins $R = r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Na}^+}$

$$\implies V_c = N \times \frac{(2R)^3}{4} = 2NR^3$$

$$V_c \equiv V = 2NR^3 \rightarrow \frac{dV}{dR} = 6NR^2 \rightarrow \frac{1}{\frac{dV}{dR}} = \frac{1}{6NR^2}$$

Module de rigidité : $B = \dots = V_0 \frac{d^2U(v)}{dV^2} \Big|_{V=V_0}$

$$\frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dR} \times \frac{dR}{dV}$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} = \frac{d}{dV} \left(\frac{dU}{dR} \right) \times \frac{dR}{dV} + \frac{dU}{dR} \times \frac{d^2R}{dV^2} = \left[\frac{d}{dR} \left(\frac{d^2U}{dR^2} \right) \times \frac{dR}{dV} \right] \times \frac{dR}{dV} + \underbrace{\frac{dU}{dR_0}}_0 \times \frac{d^2R}{dV^2}$$

$$\frac{d^2U}{dV^2} \Big|_{V=V_0} = \frac{d^2U}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \times \left(\frac{dR}{dV} \right)^2 = \frac{d^2U}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \times \frac{1}{\left(\frac{dV}{dR} \right)^2} \Big|_{R=R_0}$$

- $U(R) = N \left(z\lambda e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{\alpha q^2}{R} \right)$
- $\frac{dU(R)}{dR} = N \left(-\frac{z\lambda}{\rho} e^{-\frac{R}{\rho}} + \frac{\alpha q^2}{R^2} \right)$
- $\frac{d^2U(R)}{dR^2} = N \left(\frac{z\lambda}{\rho^2} e^{-\frac{R}{\rho}} - 2\frac{\alpha q^2}{R^3} \right)$

$$\text{Pour } R = R_0 \rightarrow \lambda e^{-\frac{R_0}{\rho}} = \frac{\alpha q^2 \rho}{z R_0^2}$$

$$\frac{d^2U(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0} = N \left(\frac{z\alpha q^2 \rho}{z R_0^2 \rho^2} - 2\frac{\alpha q^2}{R_0^3} \right) = N \frac{\alpha q^2}{R_0^2} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2}{R_0} \right) = \frac{n\alpha q^2}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{z} - 2 \right) \quad \frac{R_0}{\rho} > 2 \implies R_0 > 2\rho$$

$$B = V_0 \times \frac{d^2U(R)}{dR^2} \Big|_{R=R_0} \times \frac{1}{\left(\frac{dV}{dR} \right)^2 \Big|_{R=R_0}} = 2NR_0^3 \times \frac{N\alpha q^2}{R_0^3} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right) \times \frac{1}{36 \times N^2 \times R_0^4}$$

$$B = \frac{\alpha q^2}{18R_0^4} \left(\frac{R_0}{\rho} - 2 \right)$$