

# Chapitre I : La description des solides

clement.guibert@sorbonne-universite.fr

## La bibliographie :

Définitions : annexe du sujet C 2023.

A. **Casalot**, A. **Durupthy**, *Chimie Inorganique*, Hachette ; très abordable.

L. **Smart**, E. **Moore**, *Introduction à la chimie du solide*, Masson 1997;

C. **Kittel** *Introduction to Solid State Physics*. de la physique et très calculatoire.

W. **Clegg**, *Crystal structure determination*, OCP60

A. R. **West**, *Solid state chemistry and its applications*, 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, 2014; très complet et actualisé .

J.-J **Rousseau**, A. **Gibaud**, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod

R. **Wyckoff**, *Crystal structures*, Wiley 1964, la bible des données

### • Du solide amorphe au solide cristallisé

- Connaître les principales définitions permettant de qualifier les solides.

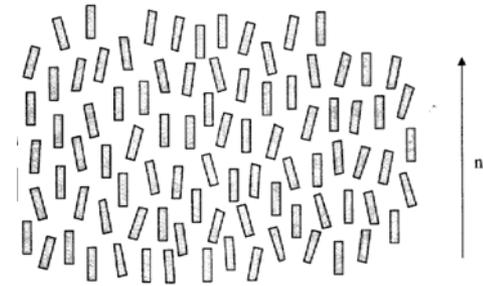
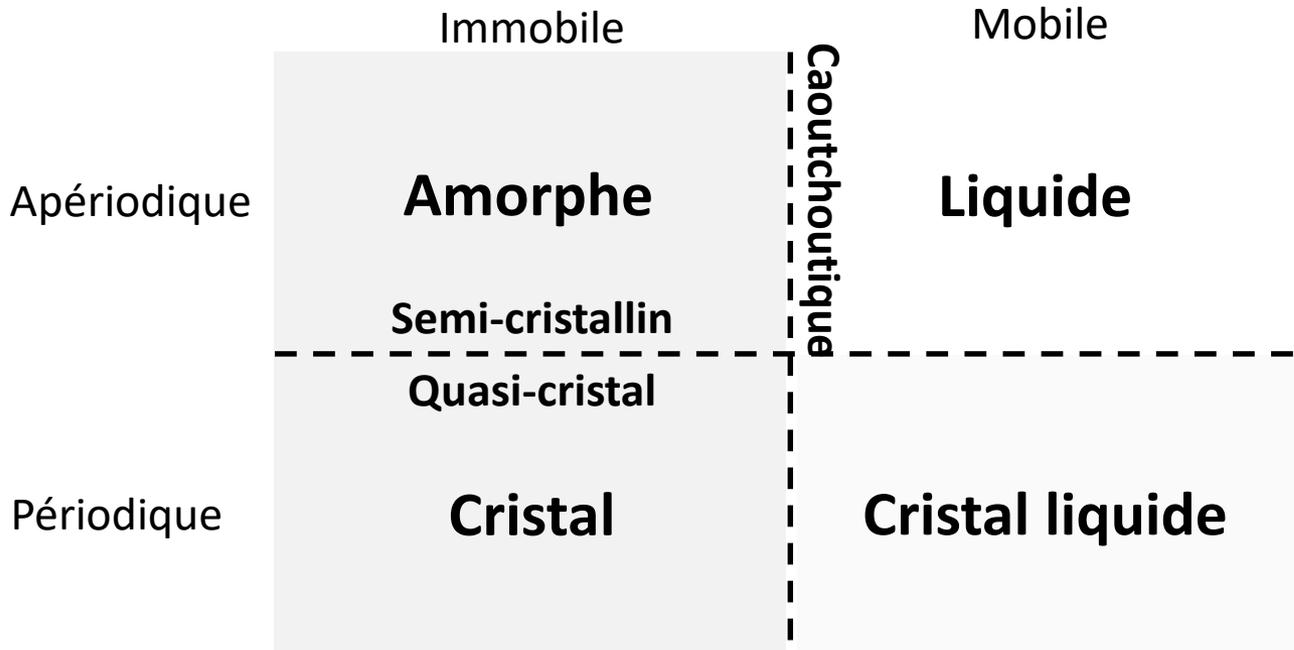
### • Les outils de description du cristal

- Connaître et utiliser les différents éléments de représentation des cristaux.
- Comprendre la classification des cristaux selon leur géométrie.

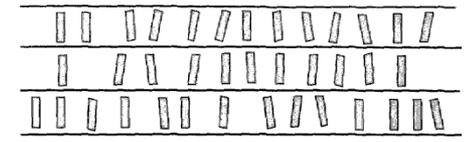
### • Les structures cristallines classiques

- Comprendre les concepts d'empilements compact et non-compact.
- Savoir calculer la compacité et les conditions d'habitabilité des sites d'insertion de structures compactes.
- Connaître les structures cristallines classiques et savoir les représenter.

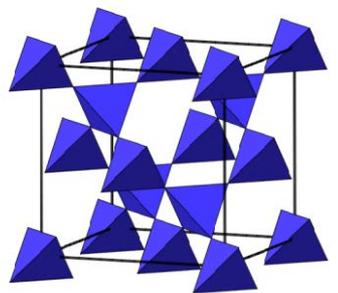
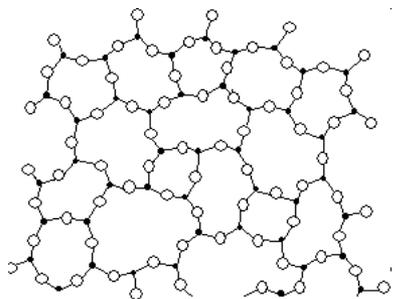
# Du solide amorphe au solide cristallisé



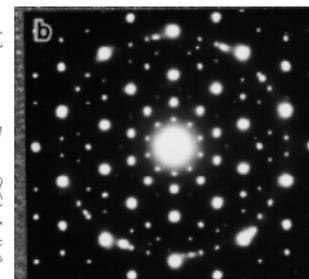
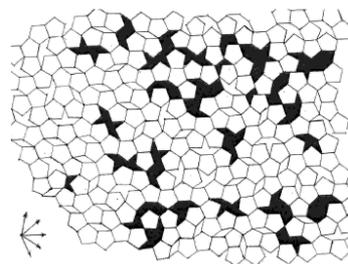
cristal liquide nématique



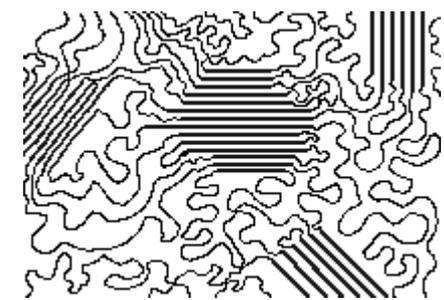
cristal liquide smectique



Représentations 2D de SiO<sub>2</sub> amorphe et 3D de SiO<sub>2</sub> cristobalite



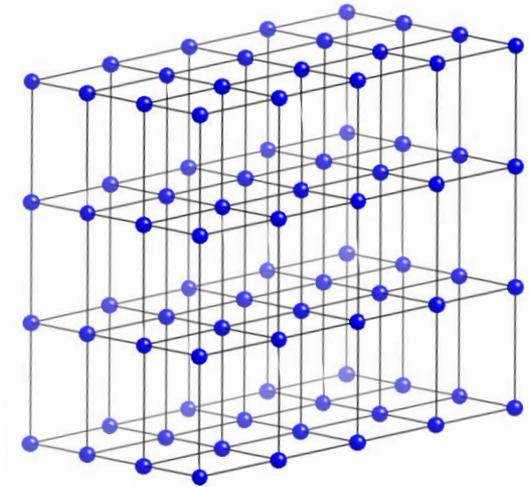
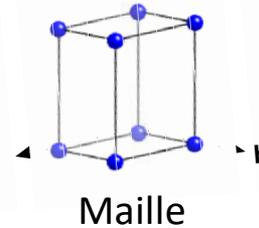
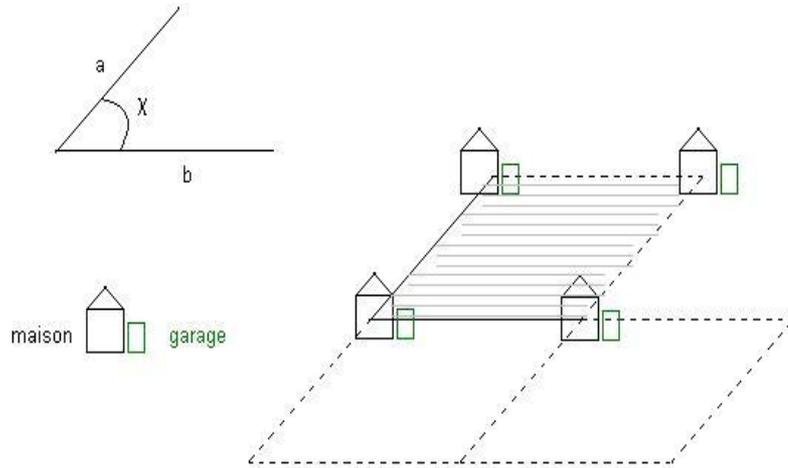
Quasi cristal (Al<sub>75</sub>Cu<sub>15</sub>V<sub>10</sub>)  
(structure 2D et diffractogramme)



Polymère semi-cristallin

# Les outils de description du cristal

Cristal = répétition d'un motif sur les mailles d'un réseau



Réseau de nœuds

- Réseau = Ensemble de points (appelés nœuds) répartis périodiquement dans tout l'espace

Ici : réseau : le lotissement

et nœuds : emplacement où on pourrait poser une unité maison + garage

- Maille = unité de pavage de l'espace selon les vecteurs de bases choisis

Ici : jardin hachuré

- Motif = plus petit motif répété discernable (atome, molécule, groupe d'ions)

Ici : maison + garage

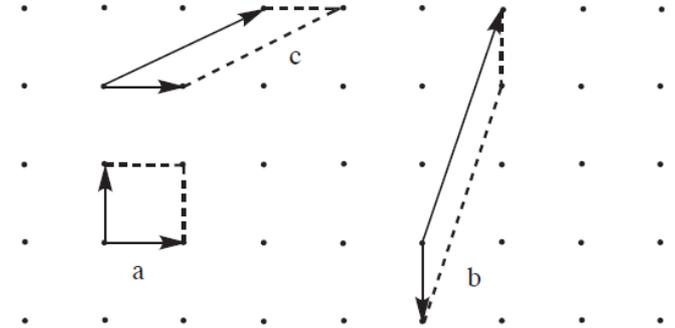
# Les outils de description du cristal

**Cristal = répétition d'un motif sur les mailles d'un réseau**

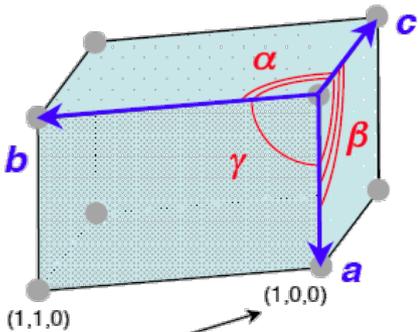
## Choix et description de la maille (arbitraire)

**Maille** : portion d'espace assurant le pavage de l'espace par translation dans les directions des trois vecteurs de base associés. On la dit **simple** si elle ne contient qu'un seul nœud.

Si les mailles présentent les symétries du réseau : **conventionnelle** (plusieurs nœuds) ou **primitives** (un seul nœud).



Mailles simples (a,b,c), primitive (a)



Nœuds : points de coordonnées  $(u, v, w)$  entières ( $\neq$  atomes !) équivalents entre eux

Paramètres de maille :

**a**, **b** et **c** distances associées aux *vecteurs de base*  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  permettant de décrire le réseau par translations  
 **$\alpha$** ,  **$\beta$**  et  **$\gamma$**  angles entre les vecteurs du trièdre

Volume d'un prisme à base parallélépipédique :

$$(\vec{a} \wedge \vec{b}) \cdot \vec{c}$$

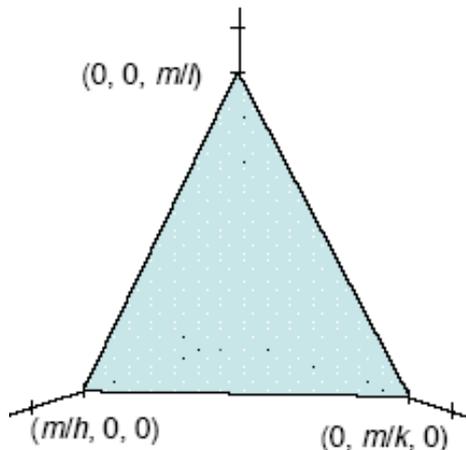
# Plans réticulaires et indices de Miller

Plans réticulaires ( $h k l$ ) :

Plans tels que  $hx + ky + lz = m$  (avec  $m$  entier relatif)

i.e. qui coupent les axes du repère en :

$(m/h, 0, 0)$ ,  $(0, m/k, 0)$  et  $(0, 0, m/l)$



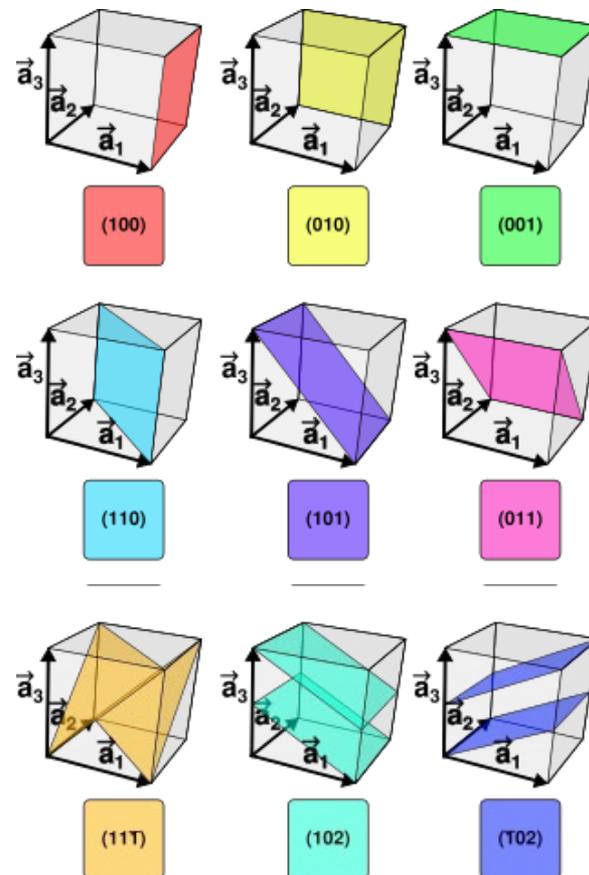
Rangées réticulaires d'indices  $[h k l]$  :

Rangées portées par une droite de vecteur directeur :

$$h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

NB : - **uniquement** pour le système cubique, les rangées ayant pour indices  $[hkl]$  sont perpendiculaires aux plans  $(hkl)$  de mêmes indices.

- les indices négatifs comme  $-1$  peuvent se noter  $\bar{1}$ .



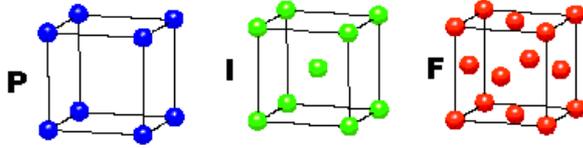
# Systemes cristallins et reseaux de Bravais

**7 systemes** cristallins combines à **4 modes** de reseaux = **14 reseaux** de Bravais

## Cubique

$$a = b = c$$

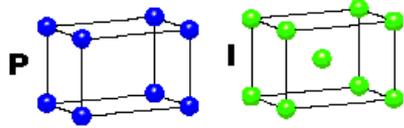
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



## Quadratique

$$a = b \neq c$$

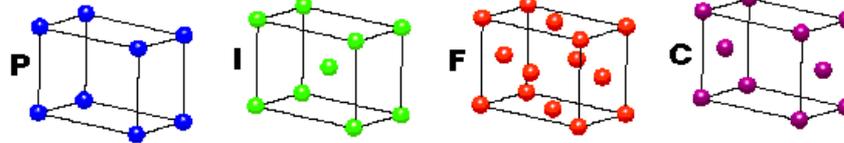
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



## Orthorhombique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

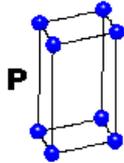


## Hexagonal

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ$$

$$\gamma = 120^\circ$$

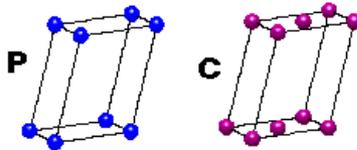


## Monoclinique

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

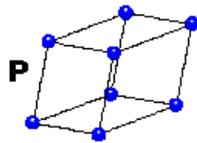
$$\beta \neq 90^\circ$$



## Triclinique

$$a \neq b \neq c$$

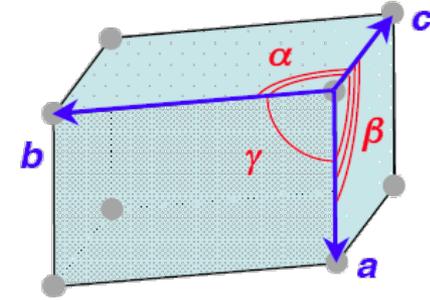
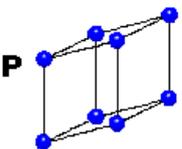
$$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$



## Trigonal

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



**4 modes** de reseaux :

P : primitif

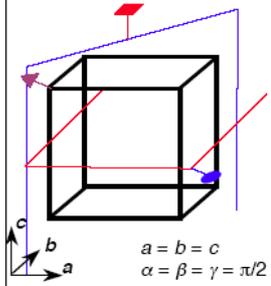
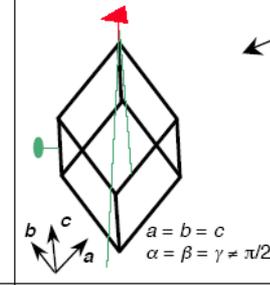
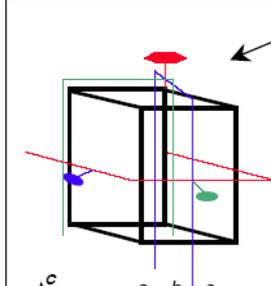
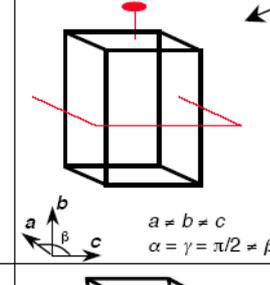
I : centre

F : à faces centrees

C : à bases centrees

(un seul type de face)

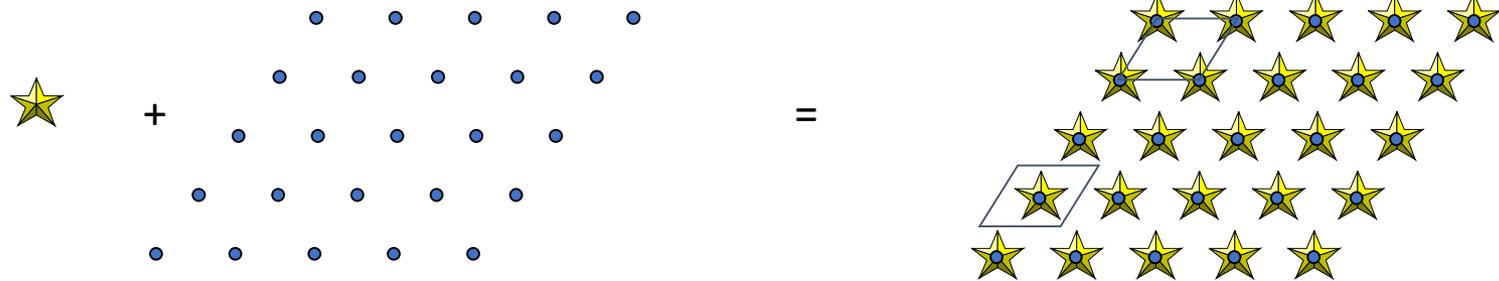
# 14 réseaux de Bravais et 32 groupes de symétrie ponctuels

système cristallin	maille (symétrie maximale)	classes Hermann-Mauguin, ordre	classes Schönflies-Fedorov	Réseaux de Bravais					
Cubique	 <p><math>a = b = c</math> <math>\alpha = \beta = \gamma = \pi/2</math></p>	$3A4 \perp 3M$ ; $4A3$ ; $6A2 \perp 6M$ $m3m$ (48) $432$ (24) $m3$ (24) $\bar{4}3m$ (24) $23$ (12)	$O_h$ $O$ $T_h$ $T_d$ $T$	$P, I, F$	Rhomboédrique	 <p><math>a = b = c</math> <math>\alpha = \beta = \gamma = \pi/2</math></p>	$\bar{3}m$ (12) $32$ (6) $3m$ (6) $\bar{3}$ (6) $3$ (3)	$D_{3d}$ $D_3$ $C_{3v}$ $C_{3i}$ $C_3$	$P(R)$
Hexagonal	 <p><math>a = b = c</math> <math>\alpha = \beta = \pi/2</math> <math>\gamma = 2\pi/3</math></p>	$6/mmm$ (24) $6/m$ (12) $6mm$ (12) $\bar{6}2m$ (12) $622$ (12) $6$ (8) $\bar{6}$ (8)	$D_{6h}$ $C_{6h}$ $C_{6v}$ $D_{3h}$ $D_6$ $C_6$ $C_{3h}$	$P$	Monoclinique	 <p><math>a = b = c</math> <math>\alpha = \gamma = \pi/2 = \beta</math></p>	$2/m$ (4) $2$ (2) $m$ (2)	$C_{2h}$ $C_2$ $C_h$	$P, C$

# Description du cristal

**Cristal = motif + réseau**

Motifs : constitués de sous-unités asymétriques assemblées selon des éléments de symétrie ponctuelle



Passage de l'unité asymétrique au cristal :

- à l'aide de l'un des **230 groupes d'espace** qui combine la symétrie ponctuelle du motif et la symétrie du réseau

# 14 réseaux de Bravais et 32 groupes de symétrie ponctuels : 230 groupes d'espace possibles

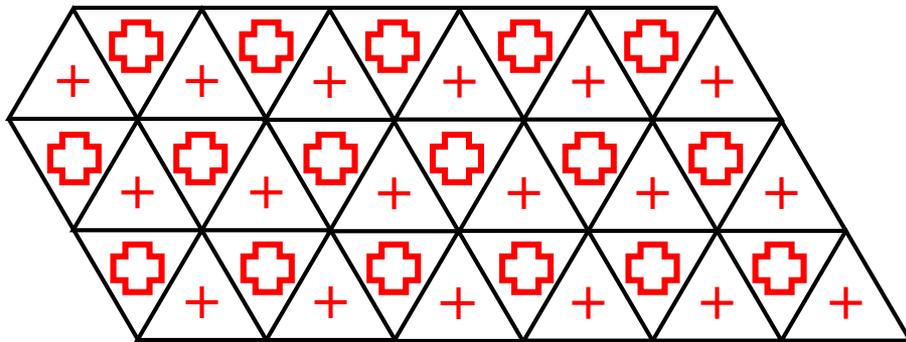
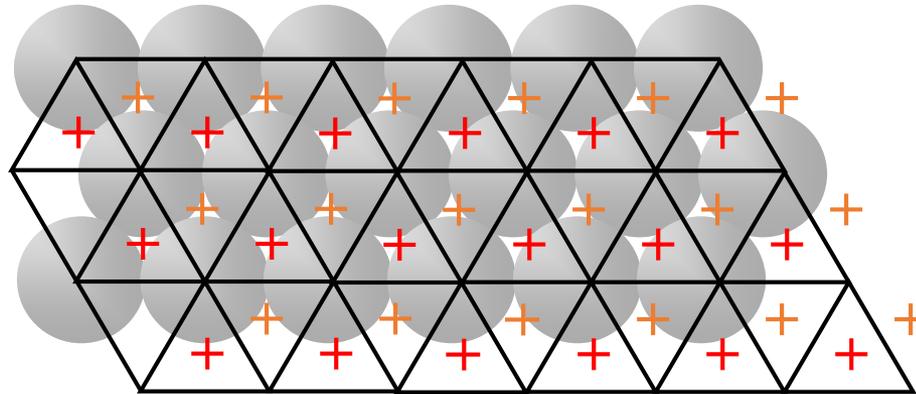
<http://dx.doi.org/10.13140/2.1.3495.6163>

triclinic		37	<i>Ccc2</i>	tetragonal		115	<i>P-4 m 2</i>	154	<i>P3<sub>2</sub> 2 1</i>	193	<i>P6<sub>3</sub>/m c m</i>	6/m m m
1	<i>P1</i>	38	<i>Amm2</i>	75	<i>P4</i>	116	<i>P-4 c 2</i>	155	<i>R3 2</i>	194	<i>P6<sub>3</sub>/m m c</i>	
2	<i>P-1</i>	39	<i>Abm2</i>	76	<i>P41</i>	117	<i>P-4 b 2</i>	156	<i>P3 m 1</i>	cubic		
monoclinic		40	<i>Ama2</i>	77	<i>P4<sub>2</sub></i>	118	<i>P-4 n 2</i>	157	<i>P3 1 m</i>	195	<i>P2 3</i>	2 3
3	<i>P2</i>	41	<i>Ab a 2</i>	78	<i>P4<sub>3</sub></i>	119	<i>I-4 m 2</i>	158	<i>P3 c 1</i>	196	<i>F2 3</i>	
4	<i>P2<sub>1</sub></i>	42	<i>Fmm2</i>	79	<i>I4</i>	120	<i>I-4 c 2</i>	159	<i>P3 1 c</i>	197	<i>I2 3</i>	
5	<i>C2</i>	43	<i>Fdd2</i>	80	<i>I4<sub>1</sub></i>	121	<i>I-4 2 m</i>	160	<i>R3 m</i>	198	<i>P2<sub>1</sub> 3</i>	m 3
6	<i>Pm</i>	44	<i>Imm2</i>	81	<i>P-4</i>	122	<i>I-4 2 d</i>	161	<i>R3 c</i>	199	<i>I2<sub>1</sub> 3</i>	
7	<i>Pc</i>	45	<i>Iba2</i>	82	<i>I-4</i>	123	<i>P4/m m m</i>	162	<i>P-3 1 m</i>	200	<i>Pm 3</i>	
8	<i>Cm</i>	46	<i>Ima2</i>	83	<i>P4/m</i>	124	<i>P4/m c c</i>	163	<i>P-3 1 c</i>	201	<i>Pn 3</i>	
9	<i>Cc</i>	47	<i>Pm m m</i>	84	<i>P4<sub>2</sub>/m</i>	125	<i>P4/n b m</i>	164	<i>P-3 m 1</i>	202	<i>Fm 3</i>	
10	<i>P2/m</i>	48	<i>Pn n n</i>	85	<i>P4/n</i>	126	<i>P4/n n c</i>	165	<i>P-3 c 1</i>	203	<i>Fd 3</i>	m 3
11	<i>P2<sub>1</sub>/m</i>	49	<i>Pccm</i>	86	<i>P4<sub>2</sub>/n</i>	127	<i>P4/m b m</i>	166	<i>R-3 m</i>	204	<i>Im 3</i>	
12	<i>C2/m</i>	50	<i>Pban</i>	87	<i>I4/m</i>	128	<i>P4/m n c</i>	167	<i>R-3 c</i>	205	<i>Pa 3</i>	
13	<i>P2/c</i>	51	<i>Pmma</i>	88	<i>I4<sub>1</sub>a</i>	129	<i>P4/n m m</i>	hexagonal		206	<i>Ia 3</i>	4 3 2
14	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	52	<i>Pnna</i>	89	<i>P4 2 2</i>	130	<i>P4/n c c</i>	168	<i>P6</i>	207	<i>P4 3 2</i>	
15	<i>C2/c</i>	53	<i>Pmna</i>	90	<i>P4<sub>2</sub> 2 2</i>	131	<i>P4<sub>2</sub>/m m c</i>	169	<i>P6<sub>1</sub></i>	208	<i>P4<sub>2</sub> 3 2</i>	
orthorhombic		54	<i>Pcca</i>	91	<i>P4<sub>1</sub> 2 2</i>	132	<i>P4<sub>2</sub>/m c m</i>	170	<i>P6<sub>5</sub></i>	209	<i>F4 3 2</i>	
16	<i>P2 2 2</i>	55	<i>Pbam</i>	92	<i>P4<sub>1</sub> 2, 2</i>	133	<i>P4<sub>2</sub>/n b c</i>	171	<i>P6<sub>2</sub></i>	210	<i>F4<sub>1</sub> 3 2</i>	4 3 2
17	<i>P2 2 2<sub>1</sub></i>	56	<i>Pccn</i>	93	<i>P4<sub>2</sub> 2 2</i>	134	<i>P4<sub>2</sub>/n n m</i>	172	<i>P6<sub>4</sub></i>	211	<i>I4 3 2</i>	
18	<i>P2<sub>1</sub> 2, 2</i>	57	<i>Pbcm</i>	94	<i>P4<sub>2</sub> 2, 2</i>	135	<i>P4<sub>2</sub>/n n m</i>	173	<i>P6<sub>3</sub></i>	212	<i>P4<sub>3</sub> 3 2</i>	
19	<i>P2<sub>1</sub> 2, 2<sub>1</sub></i>	58	<i>Pn n m</i>	95	<i>P4<sub>3</sub> 2 2</i>	136	<i>P4<sub>2</sub>/m b c</i>	174	<i>P-6</i>	213	<i>P4<sub>1</sub> 3 2</i>	
20	<i>C2 2 2<sub>1</sub></i>	59	<i>Pm m n</i>	96	<i>P4<sub>3</sub> 2, 2</i>	137	<i>P4<sub>2</sub>/n m c</i>	175	<i>P6/m</i>	214	<i>I4<sub>1</sub> 3 2</i>	
21	<i>C2 2 2</i>	60	<i>Pbcn</i>	97	<i>I4 2 2</i>	138	<i>P4<sub>2</sub>/n c m</i>	176	<i>P6<sub>3</sub>/m</i>	215	<i>P-4 3 m</i>	4 3 m
22	<i>F2 2 2</i>	61	<i>Pbca</i>	98	<i>I4<sub>1</sub> 2 2</i>	139	<i>I4/m m m</i>	177	<i>P6 2 2</i>	216	<i>I-4 3 m</i>	
23	<i>I2 2 2</i>	62	<i>Pnma</i>	99	<i>P4 m m</i>	140	<i>I4/m c m</i>	178	<i>P6<sub>1</sub> 2 2</i>	217	<i>I-4 3 m</i>	
24	<i>I2<sub>1</sub> 2, 2<sub>1</sub></i>	63	<i>Cmcm</i>	100	<i>P4 b m</i>	141	<i>I4<sub>1</sub>/a m d</i>	179	<i>P6<sub>5</sub> 2 2</i>	218	<i>P-4 3 n</i>	
25	<i>Pm m 2</i>	64	<i>Cmca</i>	101	<i>P4<sub>2</sub> c m</i>	142	<i>I4<sub>1</sub>/a c d</i>	180	<i>P6<sub>2</sub> 2 2</i>	219	<i>F-4 3 c</i>	4 3 m
26	<i>Pm c 2<sub>1</sub></i>	65	<i>Cmmm</i>	102	<i>P4<sub>2</sub> n m</i>	trigonal		181	<i>P6<sub>4</sub> 2 2</i>	220	<i>I-4 3 d</i>	
27	<i>Pcc2</i>	66	<i>Cccm</i>	103	<i>P4 c c</i>	143	<i>P3</i>	182	<i>P6<sub>3</sub> 2 2</i>	221	<i>Pm 3 m</i>	
28	<i>Pma2</i>	67	<i>Cmma</i>	104	<i>P4 n c</i>	144	<i>P3<sub>1</sub></i>	183	<i>P6 m m</i>	222	<i>Pn 3 n</i>	
29	<i>Pca2<sub>1</sub></i>	68	<i>Ccca</i>	105	<i>P4<sub>2</sub> m c</i>	145	<i>P3<sub>2</sub></i>	184	<i>P6 c c</i>	223	<i>Pm 3 n</i>	
30	<i>Pnc2</i>	69	<i>Fmmm</i>	106	<i>P4<sub>2</sub> b c</i>	146	<i>R3</i>	185	<i>P6<sub>3</sub> c m</i>	224	<i>Pn 3 m</i>	
31	<i>Pmn2<sub>1</sub></i>	70	<i>Fddd</i>	107	<i>I4 m m</i>	147	<i>P-3</i>	186	<i>P6<sub>3</sub> m c</i>	225	<i>Fm 3 m</i>	m 3 m
32	<i>Pba2</i>	71	<i>Im m m</i>	108	<i>I4 c m</i>	148	<i>R-3</i>	187	<i>P-6 m 2</i>	226	<i>Fm 3 c</i>	
33	<i>Pna2<sub>1</sub></i>	72	<i>Ibam</i>	109	<i>I4<sub>1</sub> m d</i>	149	<i>P3 1 2</i>	188	<i>P-6 c 2</i>	227	<i>Fd 3 m</i>	
34	<i>Pnn2</i>	73	<i>Ibca</i>	110	<i>I4<sub>1</sub> c d</i>	150	<i>P3 2 1</i>	189	<i>P-6 2 m</i>	228	<i>Fd 3 c</i>	
35	<i>Cm m 2</i>	74	<i>Im m a</i>	111	<i>P-4 2 m</i>	151	<i>P3<sub>1</sub> 1 2</i>	190	<i>P-6 2 c</i>	229	<i>Im 3 m</i>	
36	<i>Cm c 2<sub>1</sub></i>			112	<i>P-4 2 c</i>	152	<i>P3<sub>2</sub> 1 2</i>	191	<i>P6/m m m</i>	230	<i>Ia 3 d</i>	
				113	<i>P-4 2<sub>1</sub> m</i>	153	<i>P3<sub>2</sub> 1 2</i>	192	<i>P6/m c c</i>			
				114	<i>P-4 2<sub>1</sub> c</i>							

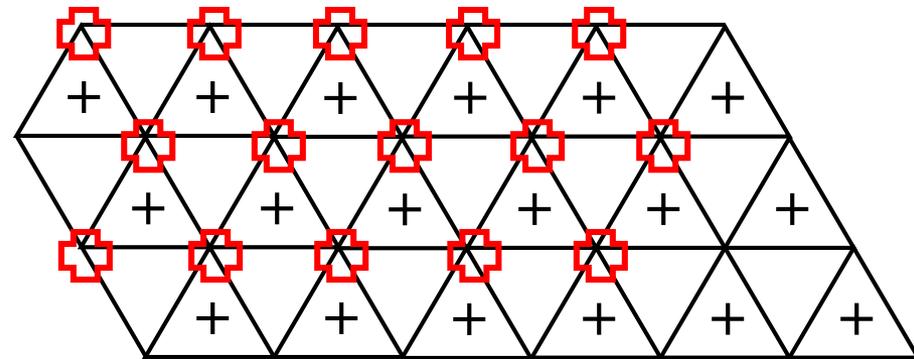
# Les structures cristallines classiques

## Une autre vision : empilement de plans compacts

### 1. Empilement compact de plans compacts de sphères



Empilement ABC

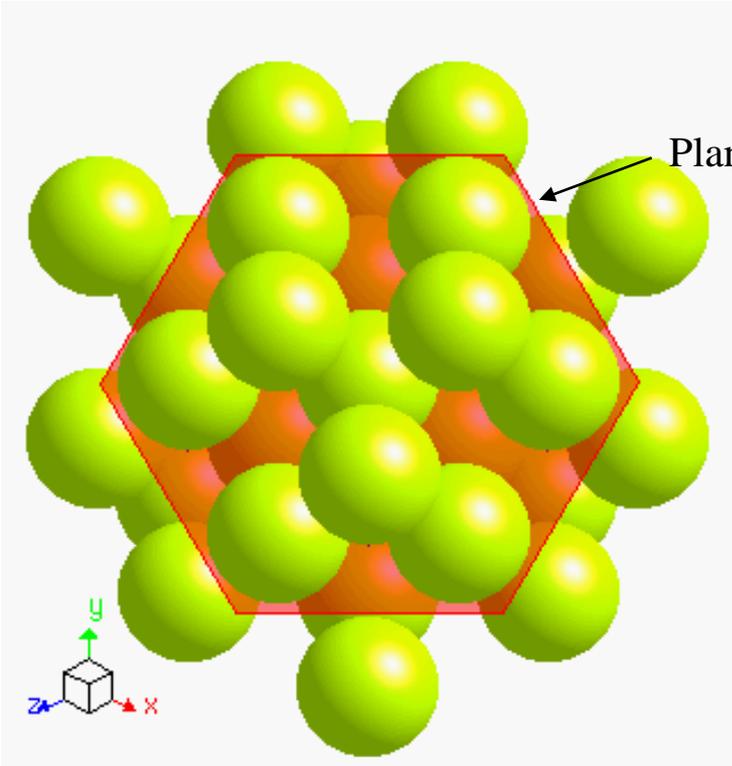


Empilement ABA

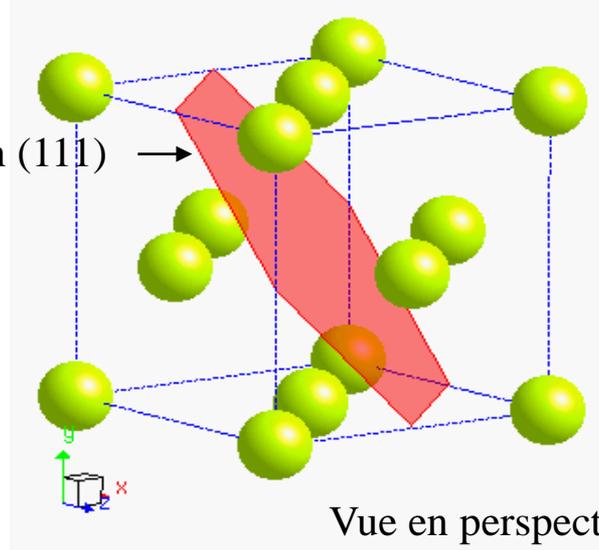
# Empilement de plans compacts

## Empilement de sphères :

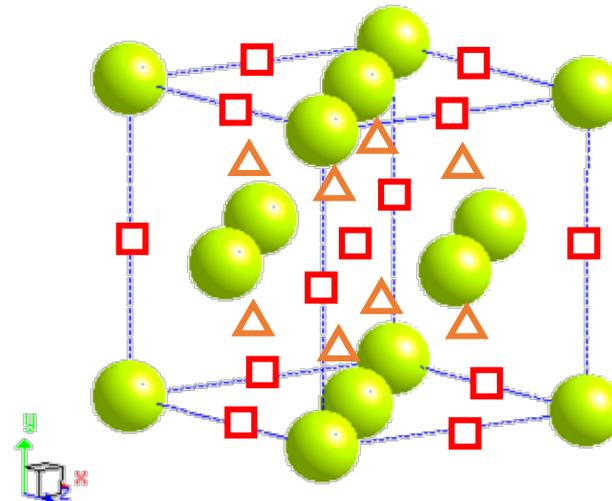
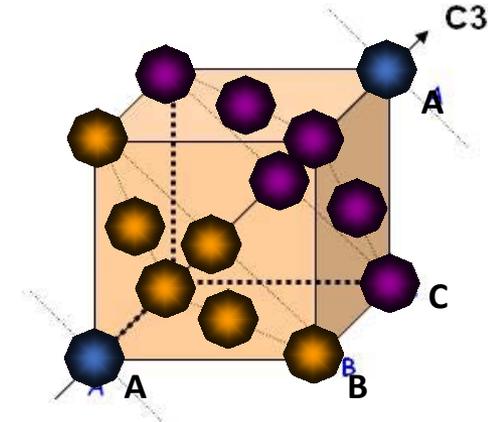
### 1. Empilement compact de plans compacts de sphères : ABC cubique faces centrées



Vue suivant la direction  $[111]$



Vue en perspective



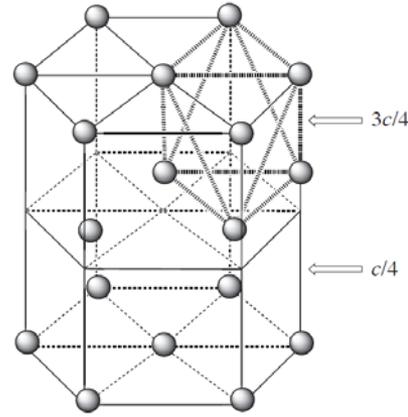
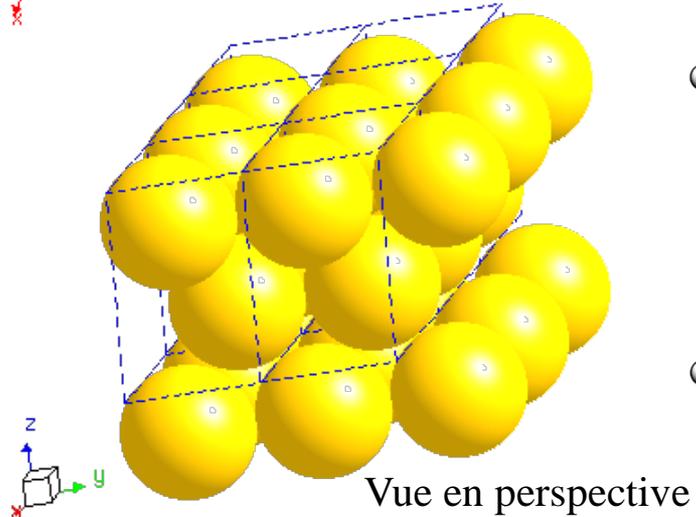
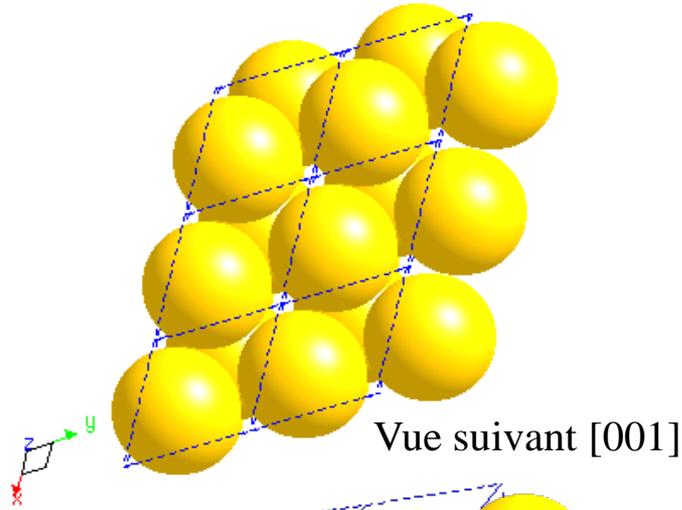
□ 4 Sites octaédriques

△ 8 Sites tétraédriques

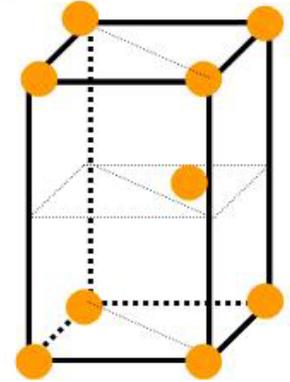
# Empilement de plans compacts

## Empilement de sphères :

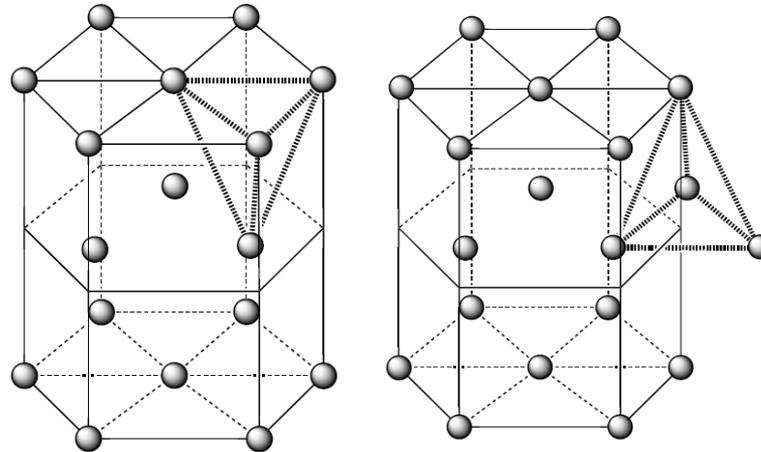
### 1. Empilement compact de plans compacts de sphères : ABA hexagonale compacte



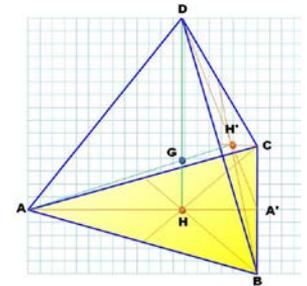
6 Sites Octaédriques



Maille prismatique  
(maille conventionnelle)



12 Sites Tétraédriques



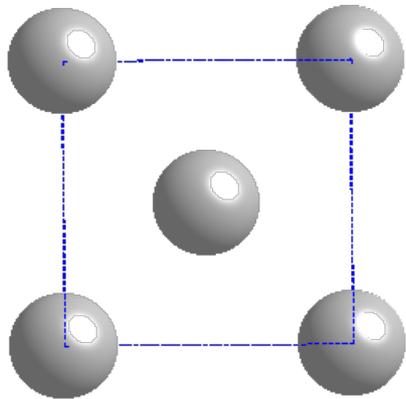
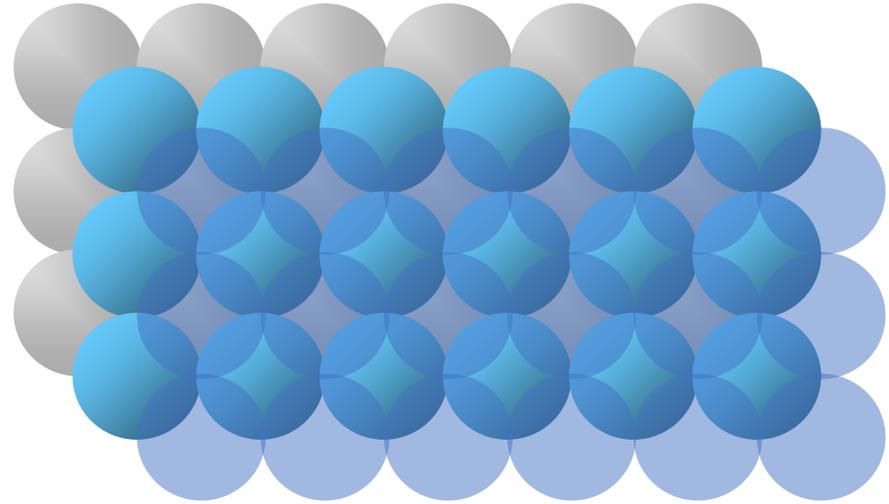
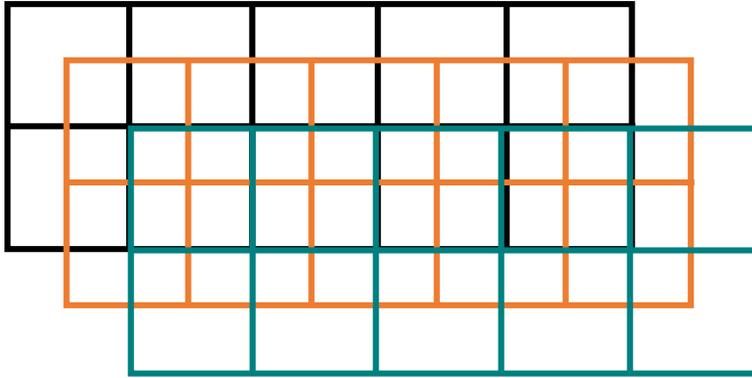
Hauteur d'un tétraèdre :

$$c/2 = \sqrt{\frac{2}{3}} a$$

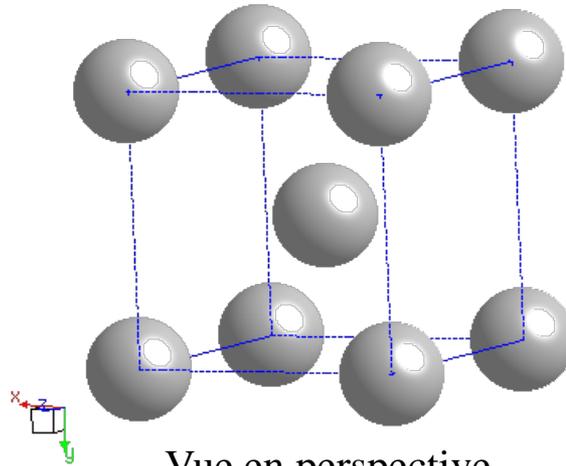
# Empilement de plans non compacts

## Empilement de sphères :

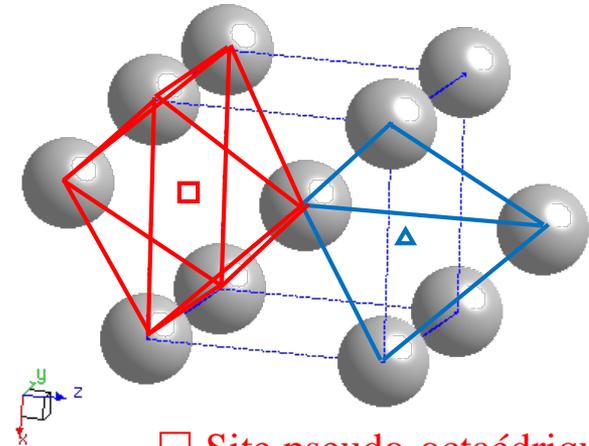
### 2. Empilement compact de plans non compacts de sphères



Vue suivant [100]



Vue en perspective



□ Site pseudo-octaédrique

△ Site pseudo-tétraédrique

# Structures des corps composés

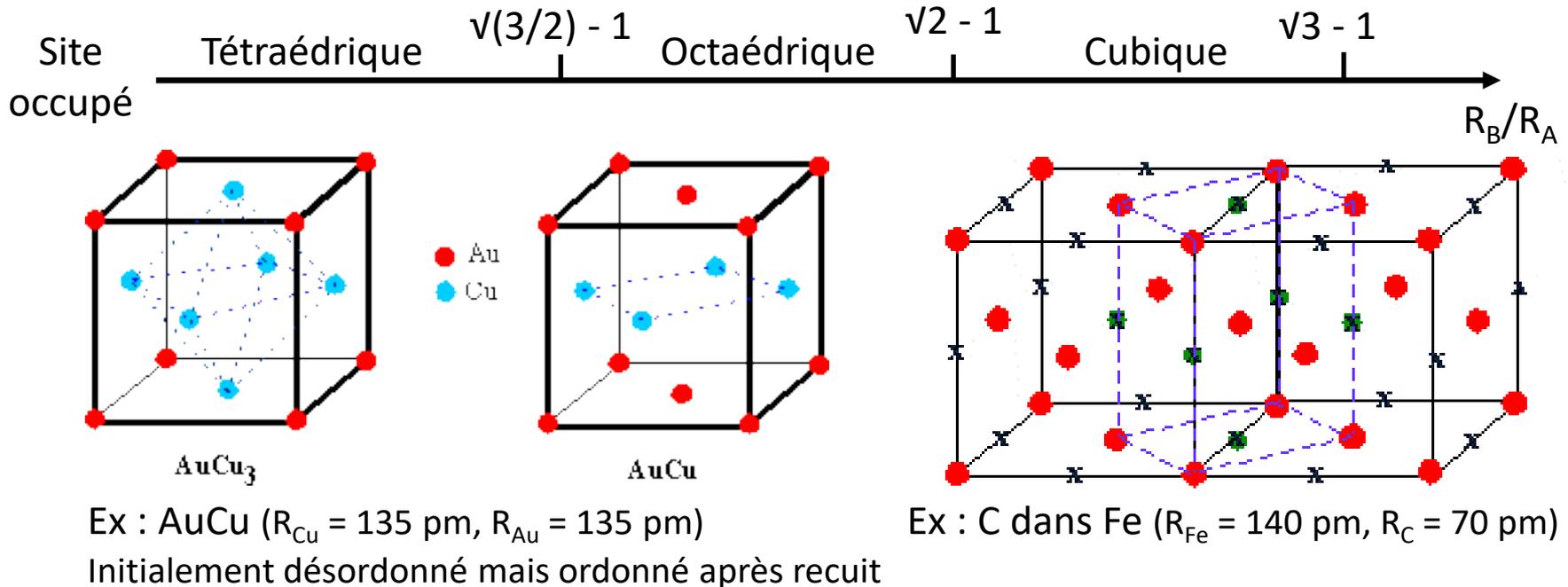
- Cas des alliages (B dans A)

Dépend des rayons atomiques:

- Si  $R_A \approx R_B \rightarrow$  Solution solide de substitution
- Si  $R_A > R_B \rightarrow$  Solution solide d'insertion

**Insertion sans déformation si :**

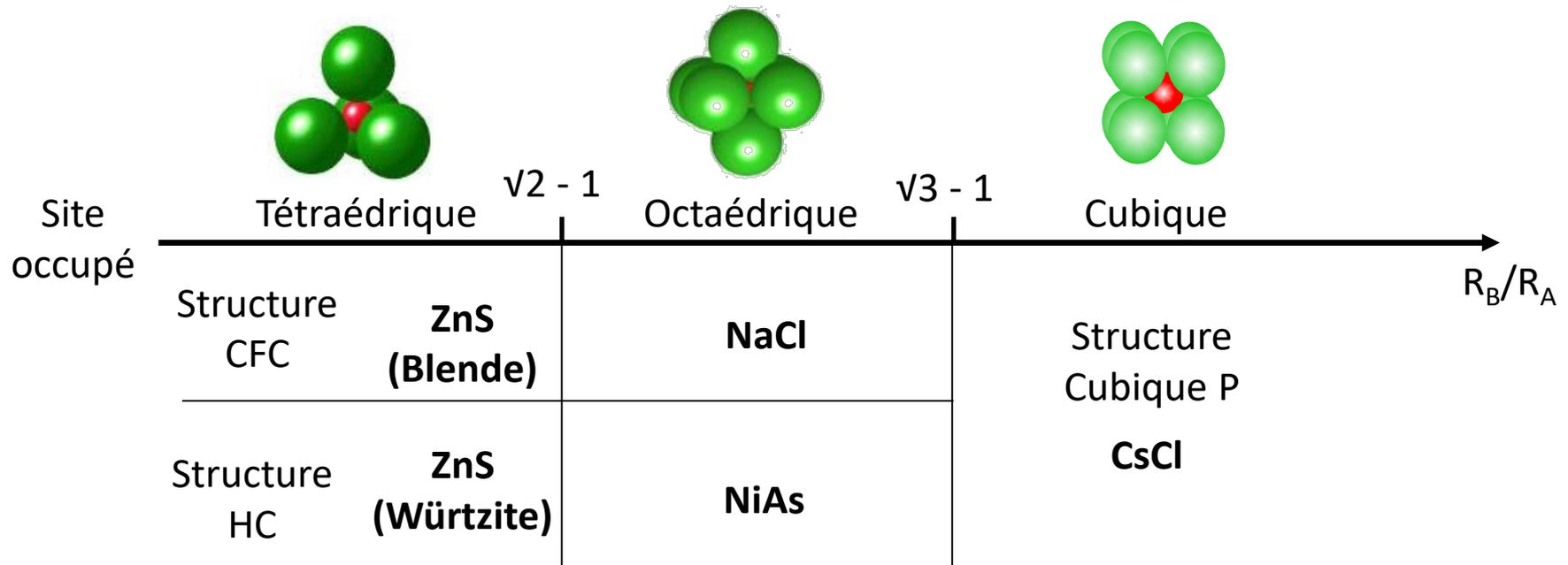
(calcul d'habitabilité sans déformation,  
valeur maximale = contact réseau hôte / site d'insertion)



# Structures des corps composés AB

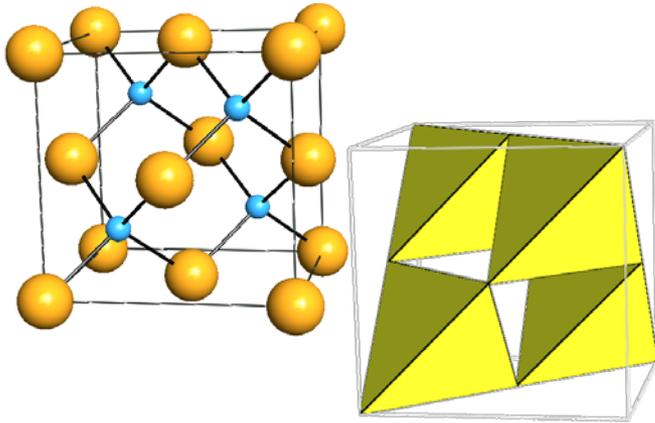
- Cations dans les sites interstitiels

Condition inversée par rapport au cas précédent :  
contact cation/anion (et non-contact entre ions de même signe)



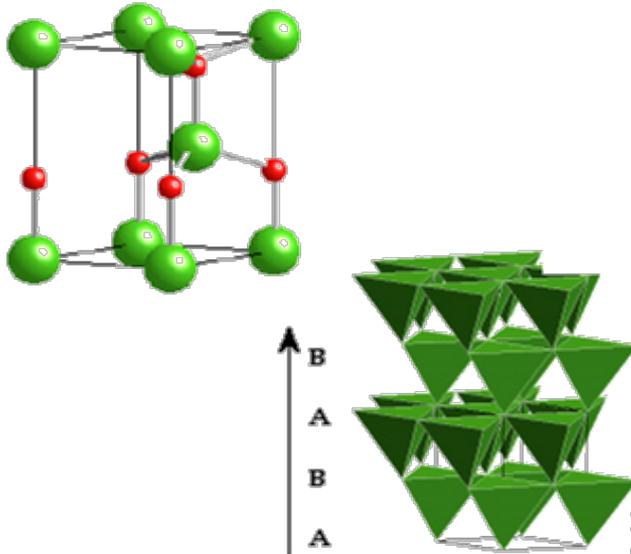
# Structures des corps composés AB

## • Sites tétraédriques dans CFC : ZnS Blende



- Description : réseau  $S^{2-}$  en CFC ;  $Zn^{2+}$  1 site T sur 2  
*ou* réseau  $Zn^{2+}$  en CFC ;  $S^{2-}$  1 site T sur 2  
*ou* 2 réseaux CFC décalés de  $\frac{1}{4}$  de grande diagonale
- Motif : S en (0,0,0) ; Zn en ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ )
- 4 ZnS dans la maille
- Coordination : [Zn/S] et [S/Zn] = 4
- Exemples : GaAs, CuBr, CuI, AgI, CdS, diamant (que du carbone)

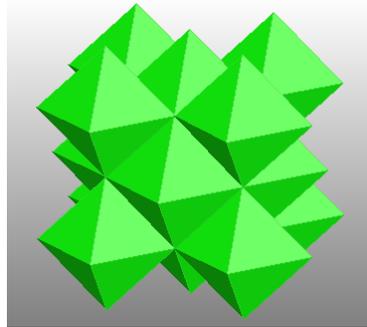
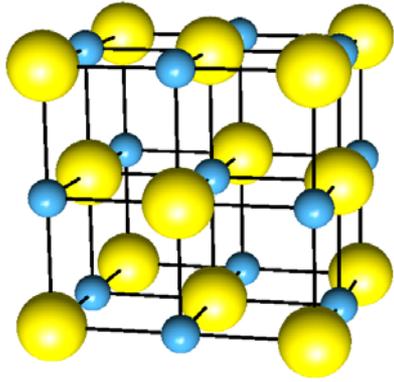
## • Sites tétraédriques dans HC : ZnS Würtzite



- Description : réseau  $S^{2-}$  en HC ;  $Zn^{2+}$  1 site T sur 2  
*ou* réseau  $Zn^{2+}$  en HC ;  $S^{2-}$  1 site T sur 2  
*ou* 2 réseaux HC décalés de  $\frac{3}{8}$  d'axe c
- Motif: S en (0,0,0) et ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ ) ;  
Zn en ( $0, 0, \frac{3}{8}$ ) et ( $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}$ )
- 2 ZnS dans la maille
- Coordination : [Zn/S] et [S/Zn] = 4
- Exemples : ZnO, AlN, BeO, InSb

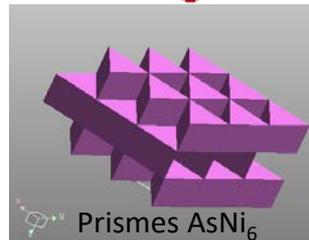
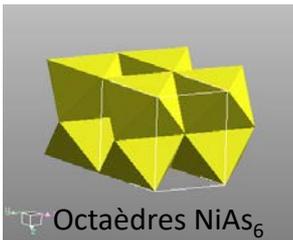
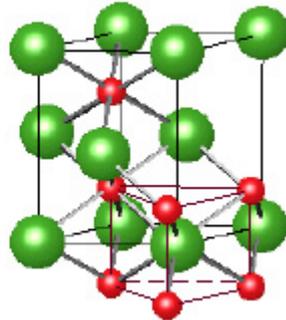
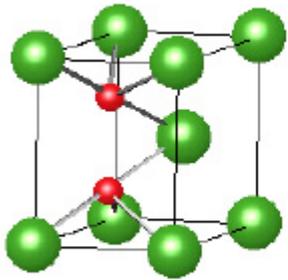
# Structures des corps composés AB

## • Sites octaédriques dans CFC : NaCl



- Description : réseau  $\text{Cl}^-$  en CFC ;  $\text{Na}^+$  tous sites Oh *ou* réseau  $\text{Na}^+$  en CFC ;  $\text{Cl}^-$  tous sites Oh *ou* 2 réseaux CFC décalés de  $\frac{1}{2}$  arête
- Motif: Cl en  $(0,0,0)$ ; Na en  $(\frac{1}{2},0,0)$
- 4 NaCl dans la maille
- Coordination :  $[\text{Na}/\text{Cl}]$  et  $[\text{Cl}/\text{Na}] = 6$
- Exemples : LiF, KBr, AgCl, AgBr, MgO, NiO, SrTe,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , oxydes, sulfures, hydrures, nitrures ...

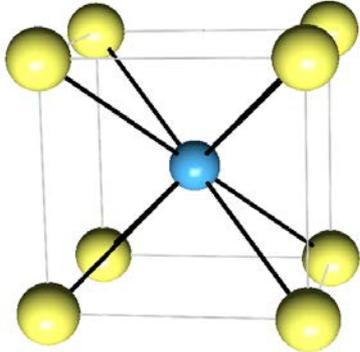
## • Sites octaédriques dans HC : NiAs



- Description : réseau  $\text{As}^{2-}$  en HC ;  $\text{Ni}^{2+}$  tous sites Oh
- Motif: As en  $(0,0,0)$  et  $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$  ; Na en  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4})$  et  $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{3}{4})$
- 2 NiAs dans la maille
- Coordination :  $[\text{Ni}/\text{As}] = 6$  octaèdres et  $[\text{As}/\text{Ni}] = 6$  prismes
- Exemples : Ti(S,Se,Te) ; Cr(S,Se,Te,Sb) ; Ni(S,Se,Te,As,Sb,Sn)

# Structures des corps composés AB

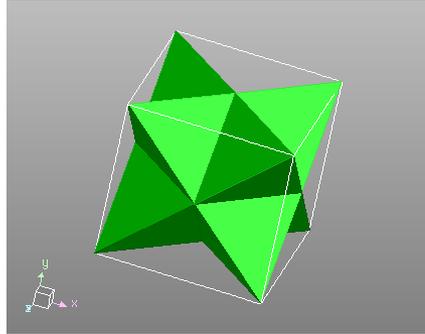
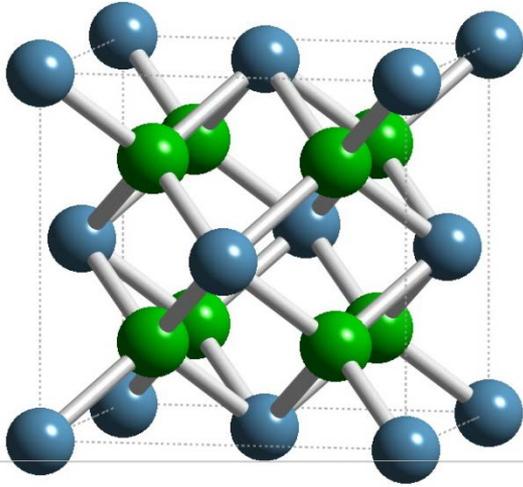
- Sites Cubiques dans CS : CsCl



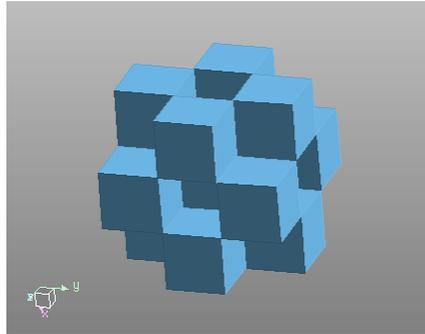
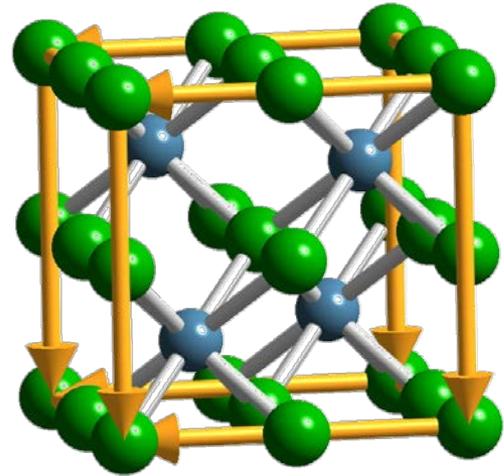
- Description : réseau Cl<sup>-</sup> en Cubique P et Cs en sites cubique *ou* Cs en Cubique P et Cl en sites cubique
- Motif : Cl à (0,0,0) Cs à (1/2,1/2,1/2)
- 1 CsCl par maille
- Coordination : [Cs/Cl] = 8 et [Cl/Cs] = 8

# Structures des corps composés $AB_2$

- Structures de type Fluorine  $CaF_2$



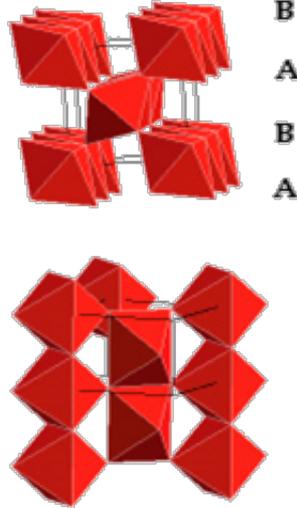
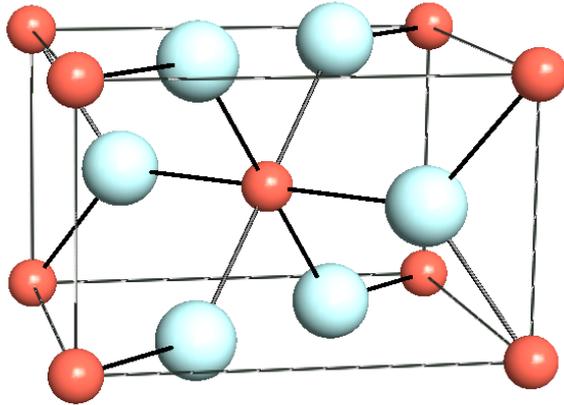
- Description : réseau  $Ca^{2+}$  en CFC ;  $F^-$  tous sites T *ou* réseau  $F^-$  en C-P ;  $Ca^{2+}$  1 sites C sur 2
- Motif : Ca en (0,0,0); F en (1/4,1/4,1/4)
- 4  $CaF_2$  dans la maille
- Coordination :  $[Ca/F] = 8$  et  $[F/Ca] = 4$
- Exemples :  $Na_2O$  (antifluorine),  $ZrO_2$ , hydrures de métaux de transition



# Structures des corps composés $AB_2$

- Structures de type  $TiO_2$  Rutile ou Anatase : sites O occupés

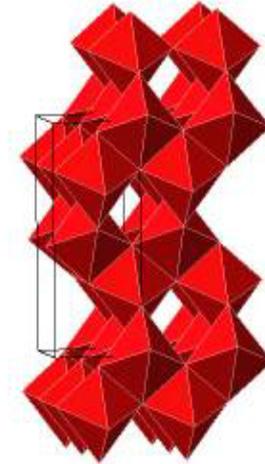
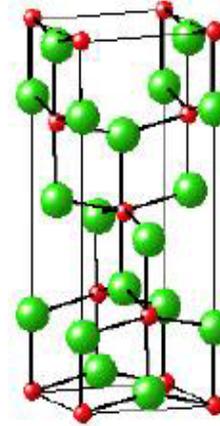
**$TiO_2$  Rutile**



## Description de la structure

- Réseau  $O^{2-}$  en HC ;  $Ti^{4+}$   $\frac{1}{2}$  sites O (déformé)
- 2  $TiO_2$  dans la maille
- Coord. :  $[Ti/O] = 6 (4+2)$  et  $[O/Ti] = 3 (2+1)$
- Octaèdres liés par sommets ou arêtes.
- Exemples :  $MF_2$  de petite taille, bcp d'oxydes tétravalents  $MO_2$  (Sn, Ti, V, Cr, Mn, Ru ...)

**$TiO_2$  Anatase**

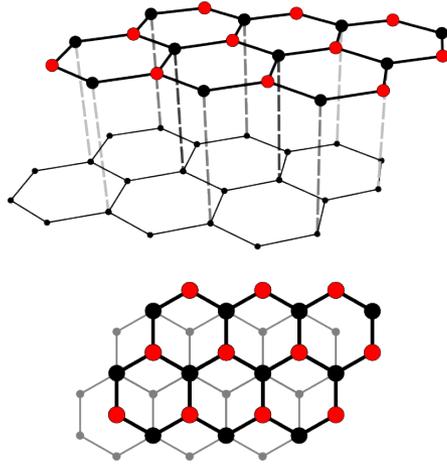
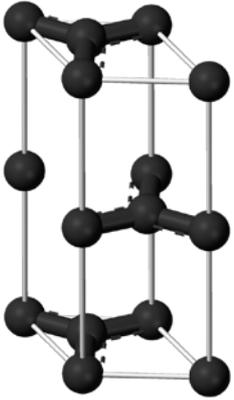


## Description de la structure

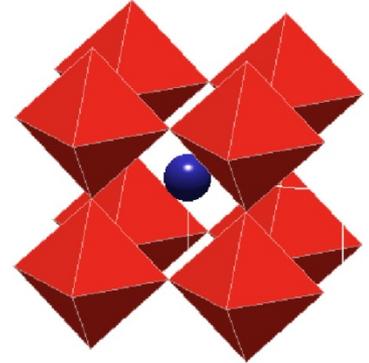
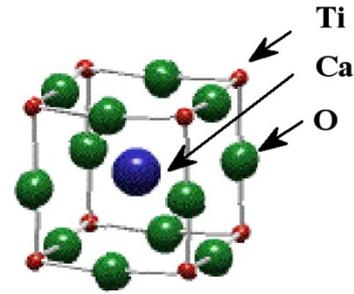
- Réseau :  $O^{2-}$  en CFC ;  $Ti^{4+}$   $\frac{1}{2}$  sites O
- 4  $TiO_2$  dans la maille
- Coord. :  $[Ti/O] = 6 (4+2)$  et  $[O/Ti] = 3 (2+1)$
- Octaèdres liés par sommets ou arêtes.

# Autres structures classiques

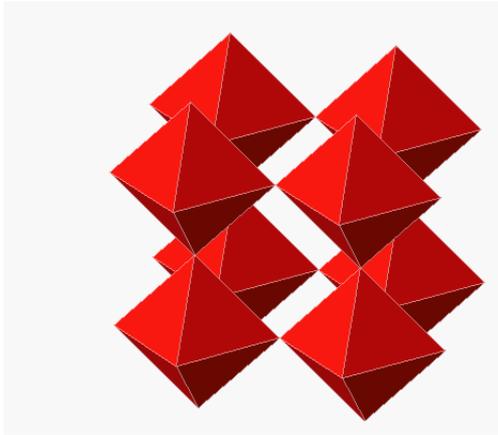
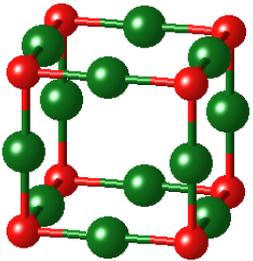
Graphite



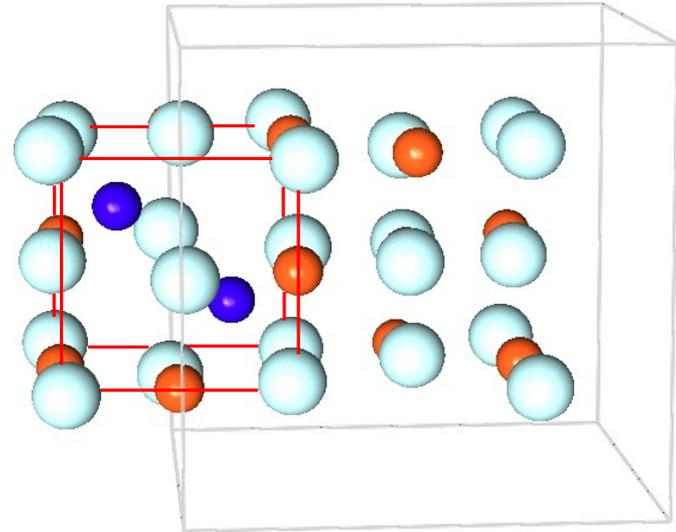
$ABX_3$  type Pérovskite ( $CaTiO_3$ )



$AB_3$  type  $WO_3$  ou  $ReO_3$  Rhenite



$AB_2X_4$  type Spinnelle ( $MgAl_2O_4$ )



# Ressources : comment visualiser les structures

## Ressources :

- **Vesta**

Logiciel libre de référence pour ouvrir les fichiers de structure des cristallographes (.cif)

- logiciel : <http://jp-minerals.org/vesta/en/>
- tutos : <http://eduterre.ens-lyon.fr/thematiques/mineraux-et-ressources-minerales/vesta>

*Expériences de chimie / Aspects pédagogiques et séquences d'enseignement*

- **application en ligne**

Application Java plutôt complète et intuitive d'utilisation

- <http://ressources.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/cristallo/structure.html>

- **illustrations**

Cours complet et illustré de manière homogène et lisible (notamment pour les sites interstitiels)

- [https://nte.mines-albi.fr/SciMat/fr/co/SM\\_uc1-4-2.html](https://nte.mines-albi.fr/SciMat/fr/co/SM_uc1-4-2.html)
- <https://nte.mines-albi.fr/SciMat/fr/co/SM4uc1-2.html#schId30>

# Chapitre I : La description du solide

## La bibliographie :

### Dossier Culturesciencechimie :

<https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/solides-cristallins/un-siecle-de-cristallographie-de-la-maille-0>

A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie Inorganique*, Hachette ; très abordable.

L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson 1997;

C. Kittel *Introduction to Solid State Physics*. de la physique et très calculatoire.

W. Clegg, *Crystal structure determination*, OCP60

A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, 2<sup>nd</sup> edt. Wiley, 2014; très complet et actualisé .

J.-J Rousseau, A. Gibaud, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod

R. Wyckoff, *Crystal structures*, Wiley 1964, la bible des données

### • La diffraction des rayons X

- Savoir démontrer et utiliser la loi de Bragg.
- Connaître les principales caractéristiques expérimentales de la mesure de diffraction de rayons X.
- Savoir interpréter les principales informations fournies par un diffractogramme.

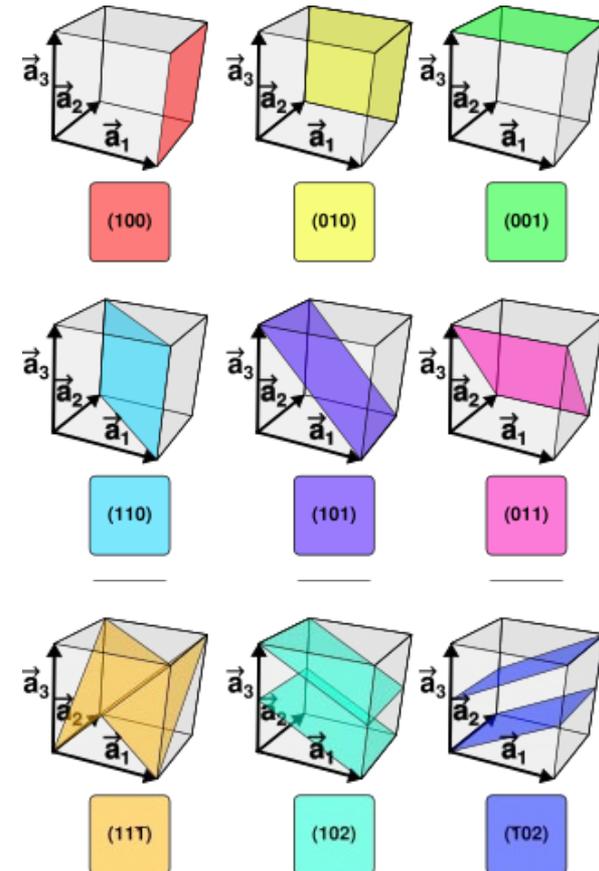
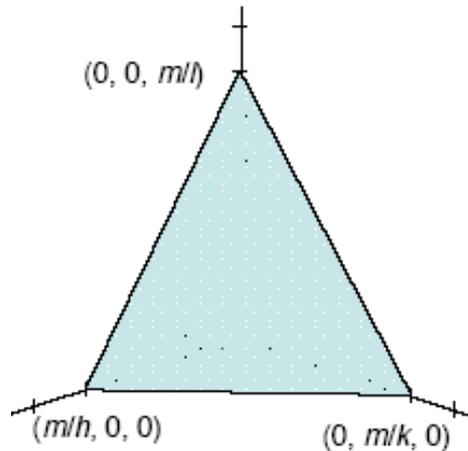
# Plans réticulaires et indices de Miller

Plans réticulaires ( $h k l$ ) :

Plans tels que  $hx + ky + lz = m$  (avec  $m$  entier relatif)

qui coupent les axes du repère en :

$(m/h, 0, 0)$ ,  $(0, m/k, 0)$  et  $(0, 0, m/l)$



Rangées réticulaires d'indices  $[h k l]$  :

Rangées portées par une droite de vecteur directeur :

$$h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$$

Remarque :

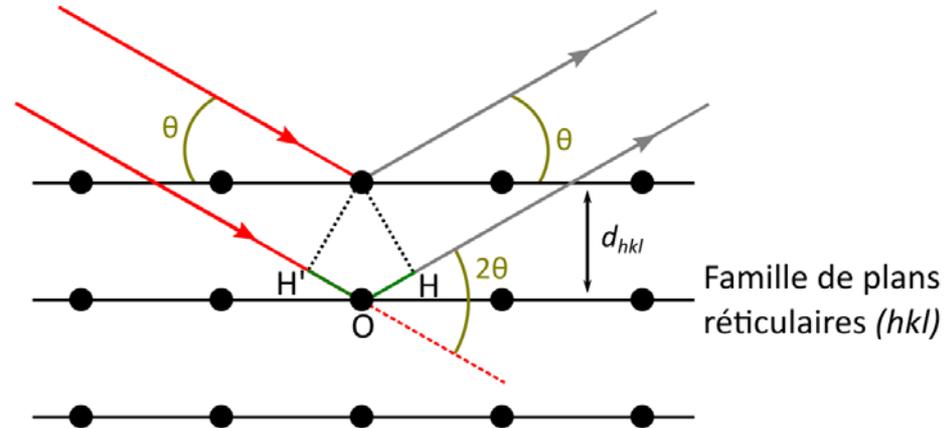
**Uniquement** pour le système cubique, les rangées ayant pour indices  $[hkl]$  sont perpendiculaires aux plans  $(hkl)$  de mêmes indices.

# La diffraction des rayons X

Diffusion Rayleigh de l'onde incidente par chaque atome :

- onde sphérique
- diffusion élastique ( $\lambda$  conservée)

Interférences entre ondes diffusées selon les directions  $\theta$ .



**Loi de Bragg :**

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Distances interréticulaires  $d_{hkl}$  :

cubique :

$$a = b = c = a_0$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

orthorhombique :

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

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

quadratique :

$$a = b \neq c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

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

monoclinique :

$$a \neq b \neq c$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ \text{ et } \beta \neq 120^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta\right) \frac{1}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2}}}$$

hexagonal :

$$a = b \neq c$$

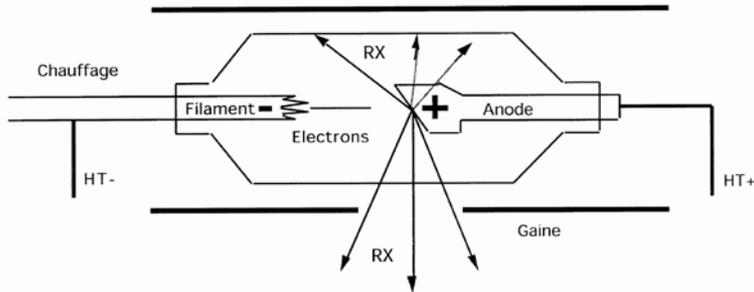
$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2}}}$$

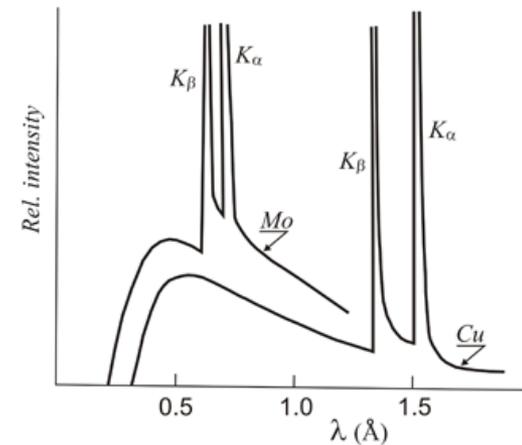
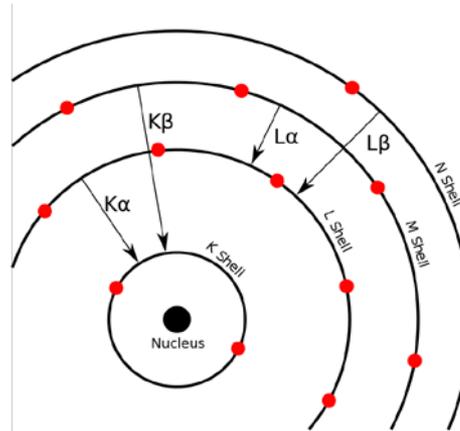
# Technique expérimentale : rayons X

gamme	rayons $\gamma$	<b>rayons X</b>	ultra-violet	visible	infra-rouge	$\mu$ -ondes	ondes radio
longueur d'onde (m)	$< 3 \cdot 10^{-11}$	<b><math>10^{-8} - 3 \cdot 10^{-11}</math></b>	$4 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$10^{-3} - 7 \cdot 10^{-7}$	$10^{-3} - 1$	$> 1$
fréquence (Hz)	$> 10^{19}$	<b><math>3 \cdot 10^{16} - 10^{19}</math></b>	$7,5 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{16}$	$4,3 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{11} - 4,3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^{11}$	$< 3 \cdot 10^8$
énergie (eV)	$> 40000$	<b>100-40000</b>	3,1-100	1,6-3,1	$10^{-3}-1,6$	$10^{-6}-10^{-3}$	$< 10^{-6}$

$\lambda_{\text{rayons X}} \sim$  distance entre atomes dans le solide



Tube à rayons X  
(tube de Coolidge)



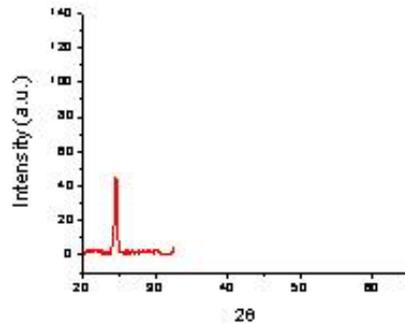
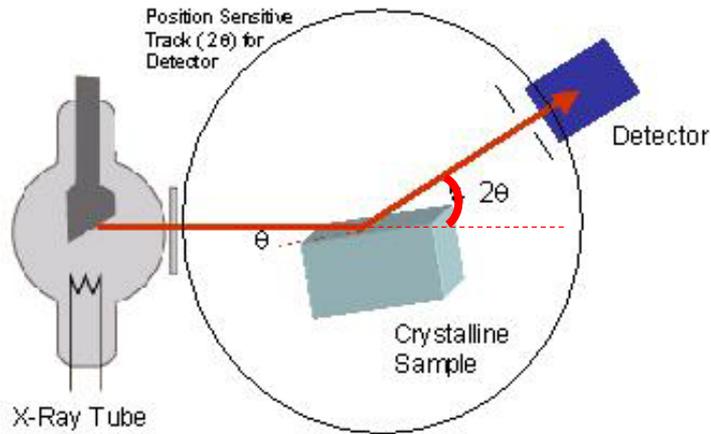
Bruit de fond (Bremstrahlung) : rayonnement lié au freinage des électrons

Fluorescence X : émission d'un photon X lié à la relaxation d'un atome ionisé par les électrons

NB : possibilité d'utiliser également des neutrons

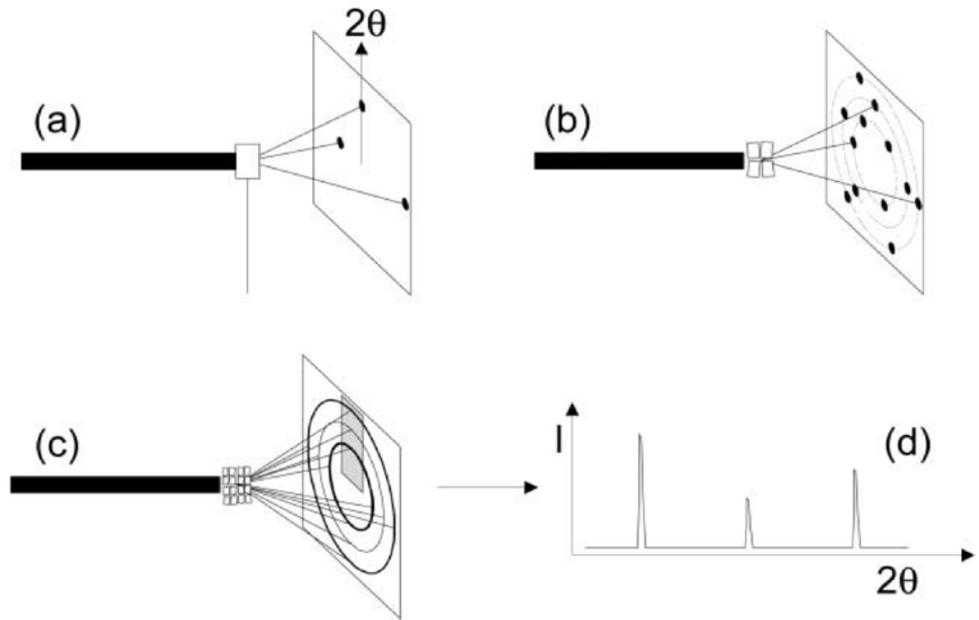
# Technique expérimentale : diffractogrammes

## Diffractomètre



NB : expérimentalement, valeur de  $2\theta$  fixée à l'aide du goniomètre

## Diffractogrammes



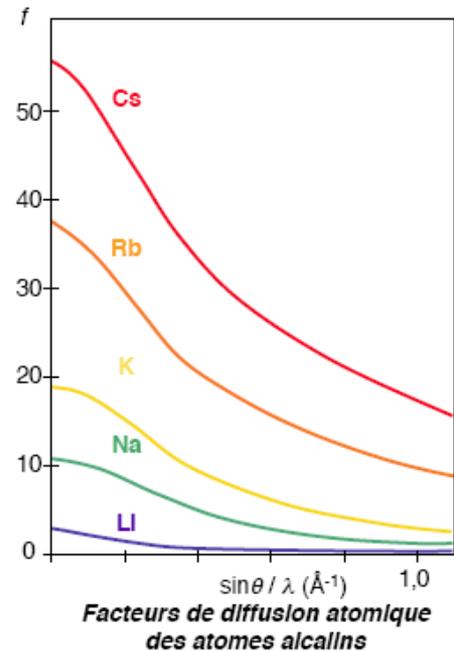
(a) : monocristal, (b) : quelques cristaux, (c) : poudre cristalline, (d) : diffractogramme 1D

# Intensité diffractée

Dépend de plusieurs facteurs :

- Facteur de Lorentz (dépend de la géométrie d'acquisition du diffractogramme)
- Facteur de température (la vibration thermique des atomes baisse l'intensité)
- Facteur de forme/diffusion (variation de la diffusion des rayons X selon atomes et direction)  
NB : facteurs de diffusion plus faibles à grand angle
- Multiplicité (nombre de plans (hkl) donnant la même distance interplanaire)
- Facteur de structure (dépend de la position relative ( $u_i$ ,  $v_i$  et  $w_i$ ) des atomes  $i$  dans la maille) :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{j2\pi(hu_i + kv_i + lw_i)}$$



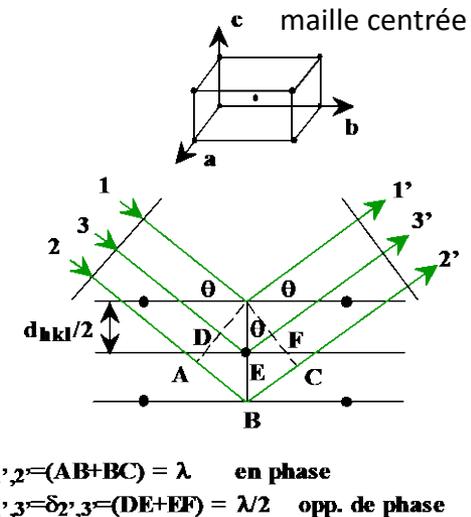
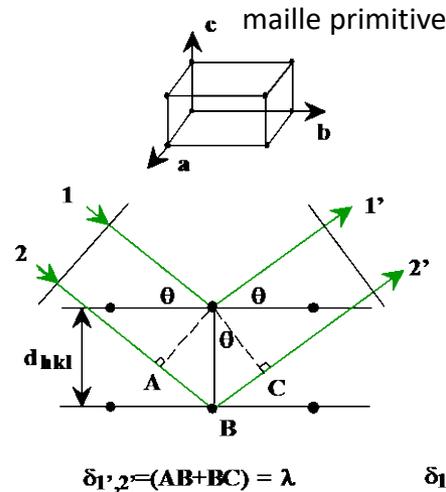
# Facteur de structure et extinctions systématiques

Facteur de structure : rend compte des interférences destructives et constructives entre atomes d'une maille :

$$F_{hkl} = \sum_i f_i e^{j2\pi(hu_i + kv_i + lw_i)}$$

	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11	12	13	14	16	17	18	19	20
$h^2 + k^2 + l^2$	1	4	9	16	25	36	64	81	100	121	144	169	196	324	361	400	441	484
hkl	100	110	111	200	210	211	220	300, 221	310	311	222	320	321	400	410, 322	411, 330	331	420
cubique simple	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
cubique centrée	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
cubique à faces centrées	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
diamant	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

Diffraction angle  $2\theta$  (°)



P (primitif) : pas d'extinction systématique

I (centré) : extinction si  $h+k+l$  impair

F (faces centrées) : extinction si  $h, k, l$  de parités différentes

C (bases centrées) : extinction si  $(h+k)$  impair (si centré selon  $\vec{c}$ )

# Chapitre I : La description des solides

## La bibliographie :

- A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie Inorganique*, Hachette ; très abordable. Assez scolaire sur les défauts.  
L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson 1997; schémas assez lisibles.  
R. Collongues, *Le solide cristallin*, un peu daté mais généralement assez clair et plutôt détaillé sur les défauts.

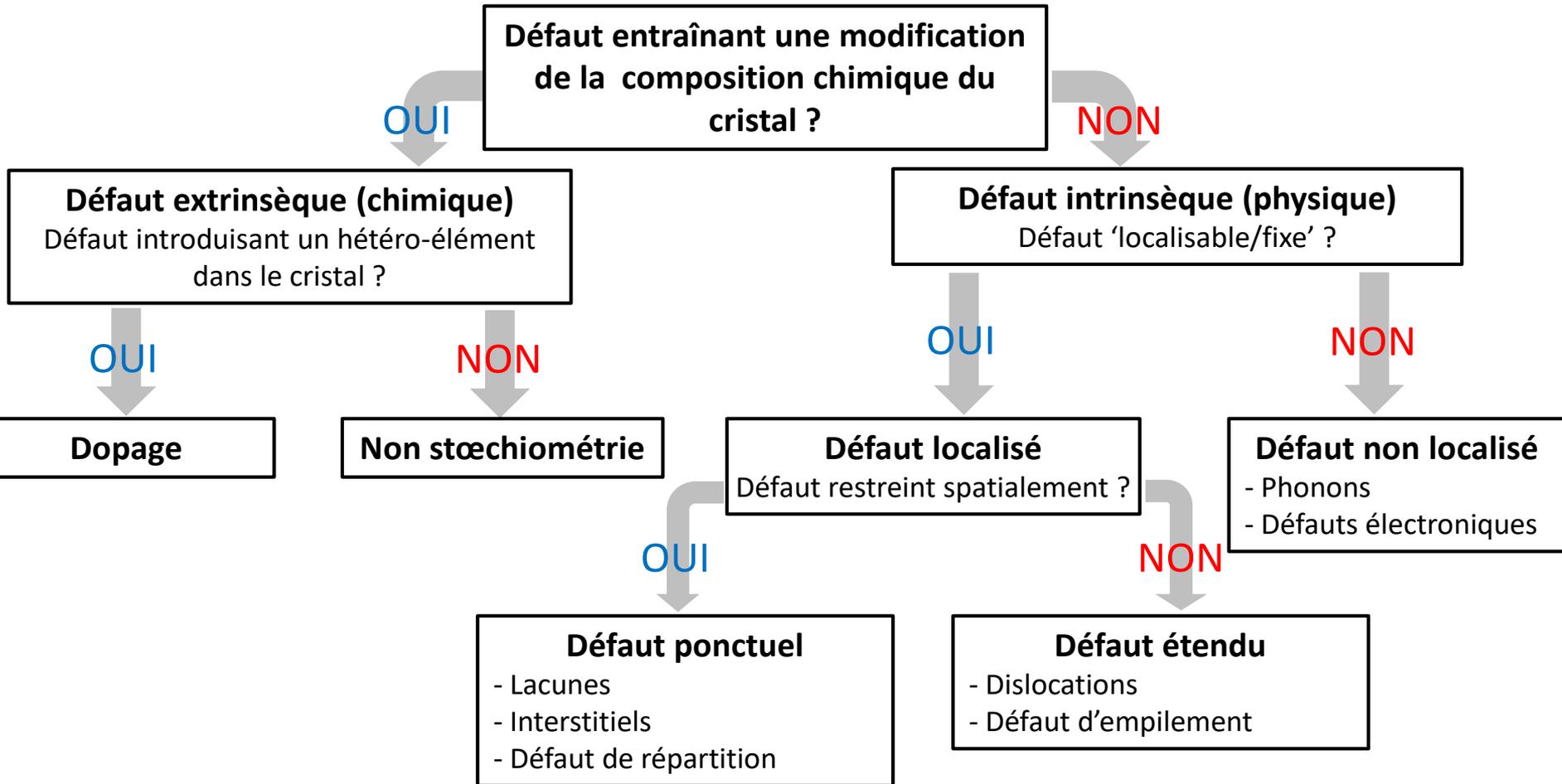
Cours 2010-2011 de Paul Fleurat-Lessard, disponible en ligne :  
[http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours\\_SolideReel\\_PFL.pdf](http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours_SolideReel_PFL.pdf)

### • Description des défauts dans les solides

- Savoir justifier que la présence de défauts dans un solide correspond à un état d'équilibre.
- Connaître la classification des principaux types de défauts.
- Savoir lire et utiliser la notation de Kröger-Vink pour les défauts ponctuels.

# Les défauts dans les solides

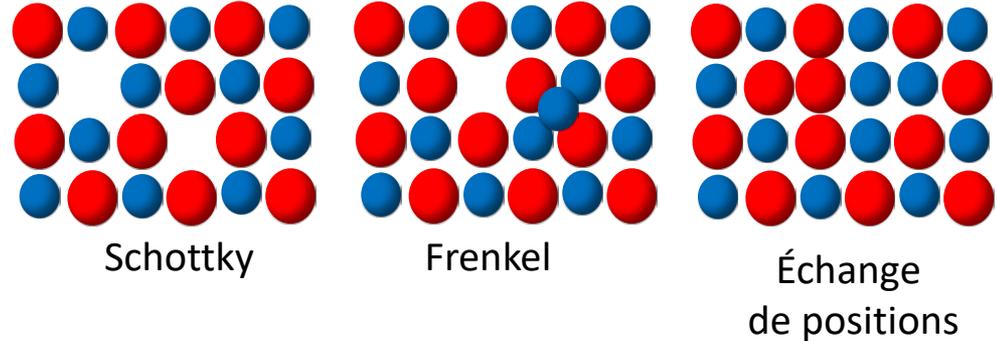
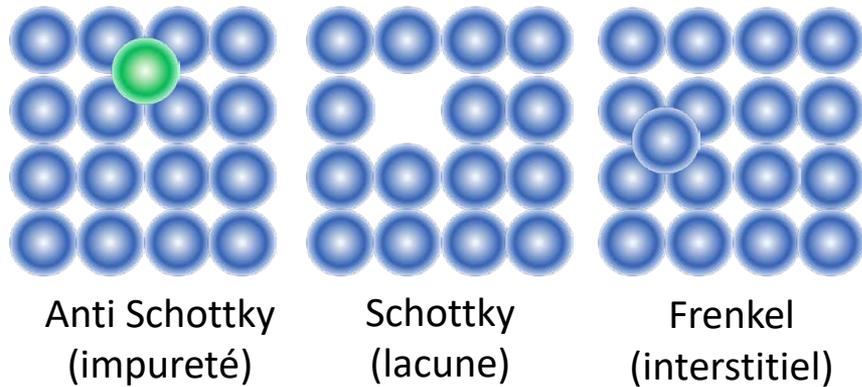
## Nomenclature



# Les défauts ponctuels

## • Corps simples

## • Corps composés



## • Notation de Kröger-Vink (version allégée dans la plupart des livres)

Référence : IUPAC Red Book (2005), p. 238 sq.

[https://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red\\_Book\\_2005.pdf](https://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf)

**Table IR-11.1** *Examples<sup>a</sup> of defect notation in  $M^{2+}(X^-)_2$  containing a foreign ion  $Q$*

interstitial $M^{2+}$ ion	$M_i^{\bullet\bullet}$	M atom vacancy	$V_M^x$
interstitial $X^-$ ion	$X_i'$	X atom vacancy	$V_X^x$
$M^{2+}$ ion vacancy	$V_M''$	normal $M^{2+}$ ion	$M_M^x$
$X^-$ ion vacancy	$V_X^\bullet$	normal $X^-$ ion	$X_X^x$
interstitial M atom	$M_i^x$	$Q^{3+}$ ion at $M^{2+}$ site	$Q_M^\bullet$
interstitial X atom	$X_i^x$	$Q^{2+}$ ion at $M^{2+}$ site	$Q_M^x$
interstitial $M^+$ ion	$M_i^\bullet$	$Q^+$ ion at $M^{2+}$ site	$Q_M'$
$M^+$ ion vacancy	$V_M'$	free electron	$e'$
		free hole	$h^\bullet$

# Les défauts ponctuels

## Stabilité thermodynamique des défauts

Enthalpie libre de formation de défauts telle que :

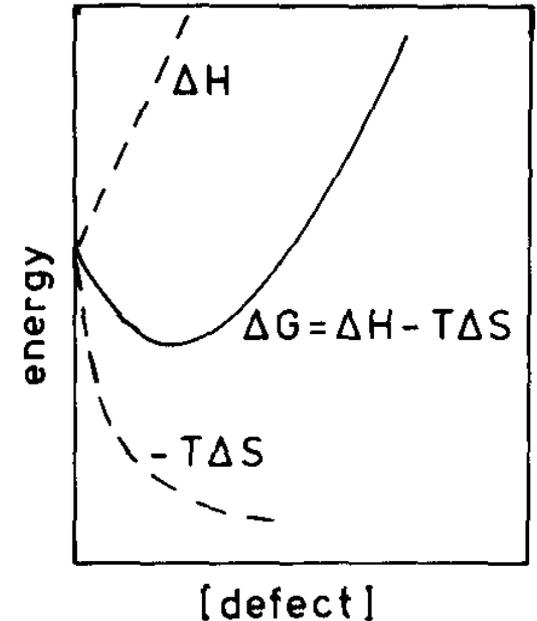
$$\frac{d}{dn}(\Delta H - T\Delta S) = 0 = \frac{d}{dn} (nw + kT \ln(N!/(n! \times (N-n)!)))$$

soit, après développement (Stirling) et  $n \ll N$  :

$$0 = w + kT \ln(n/N) \text{ soit } n = N \exp(-w/kT)$$

Ordre de grandeur dans AgCl(s) :

$10^{13}$  défauts par mole à 27°C,  $5 \cdot 10^{21}$  à 450°C



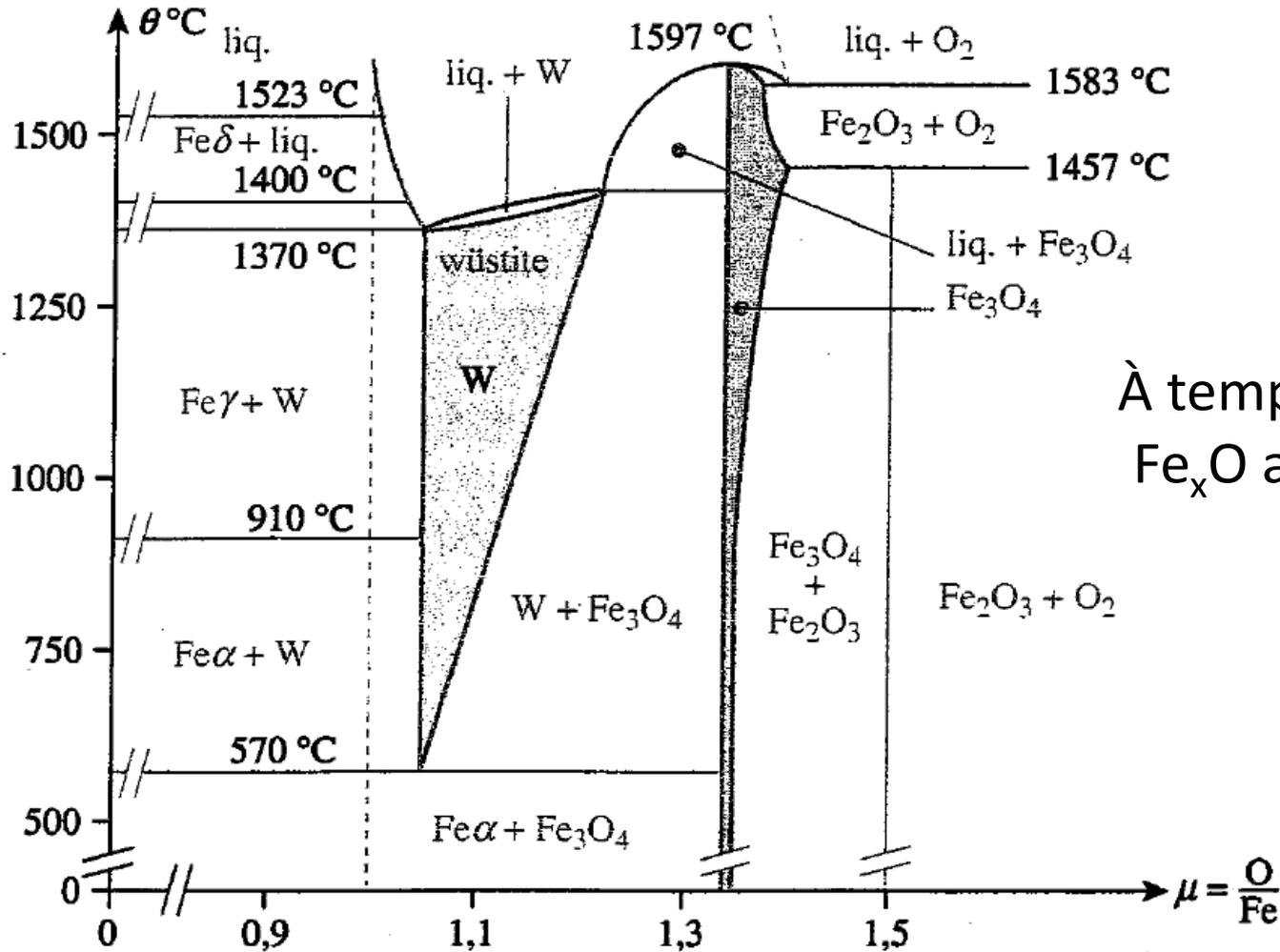
## Formation des défauts : ex. de défaut de Schottky pour AB ionique

- 1)  $A^+$  cristal  $\rightarrow A^+$  gaz ( $E_1$ )
- 2)  $A^+$  gaz  $\rightarrow A^+$  surface ( $E_2 \approx -1/2 E_1$ )
- 3) Relaxation des atomes autour de la lacune ( $E_3$ )

$eV$	$E_1 + E_2$	$E_{3c}$	$E_{3a}$	$E_c$	$E_a$	$E$
NaCl....	3,97	— 3,32	— 2,76	0,65	1,21	1,86
KCl ....	3,59	— 2,71	— 2,39	0,88	1,20	2,08

# Les défauts ponctuels

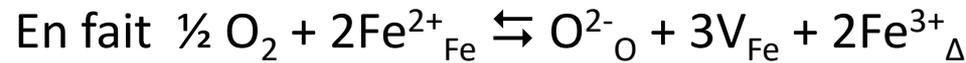
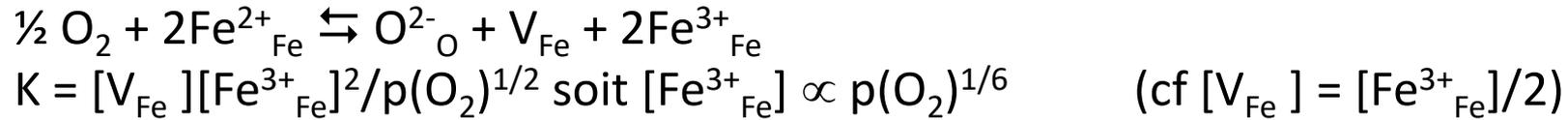
## Non-stœchiométrie de la wüstite, FeO (structure NaCl)



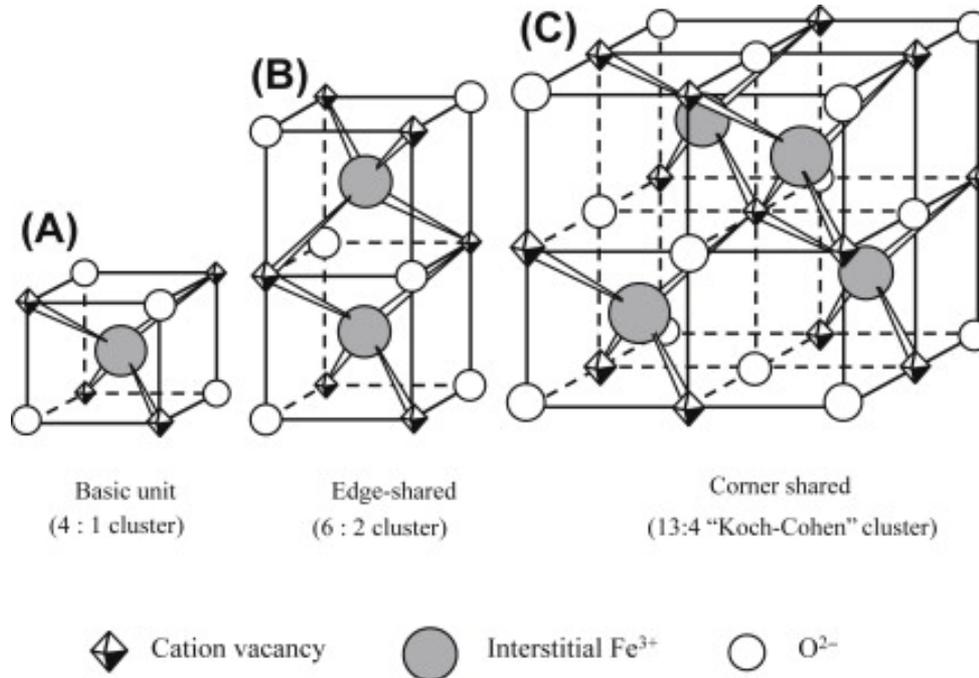
À température ambiante :  
 $Fe_xO$  avec  $0,83 < x < 0,96$

# Les défauts ponctuels

## Regroupement de défauts (cas de la wüstite)

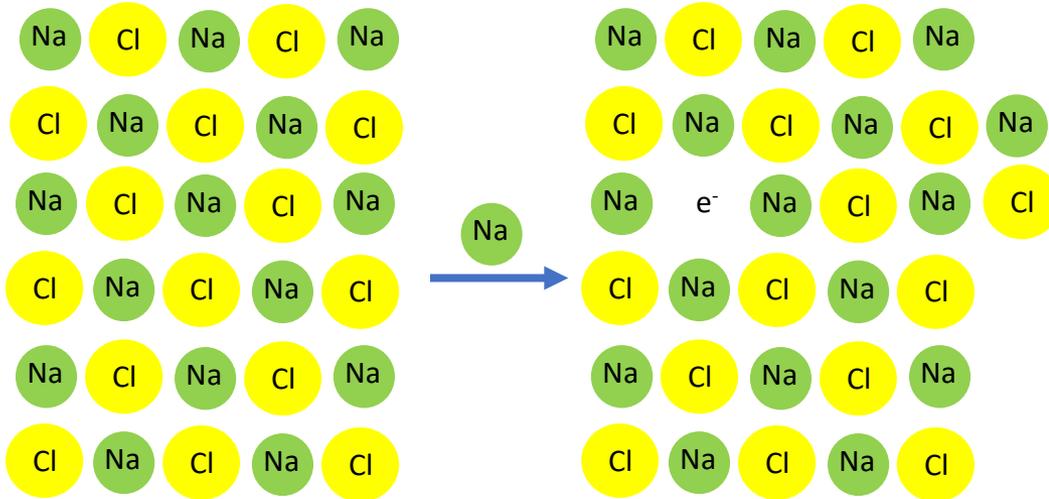


Organisation des  $\text{Fe}^{3+}$  et lacunes en cluster de Koch-Cohen de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

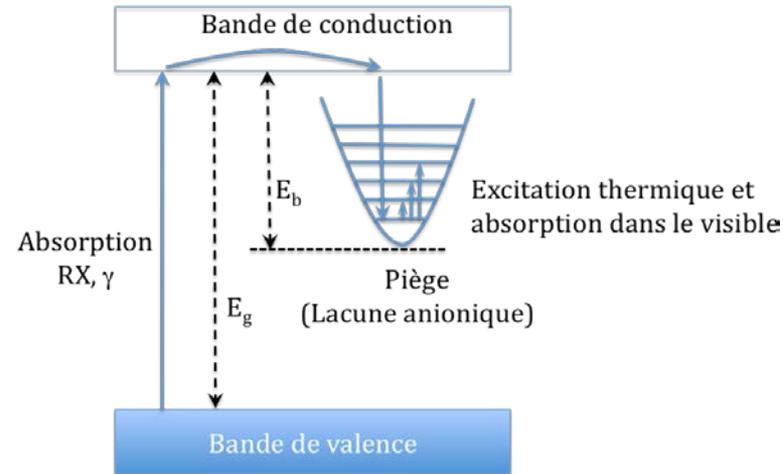


# Les défauts ponctuels

## • Les centres colorés : F



Centre F  
NaCl devient alors jaune-orange



$e^-$  dans une boîte,  
absorption  $E = 2,7 \text{ eV}$  (NaCl)

Obtention : irradiation ( $\gamma$ , X, UV, neutrons : création d'une lacune anionique qui capte un  $e^-$ ), vapeur de métaux alcalins

Autres centres colorés : V (association lacune cationique et trou positif, H (anion interstitiel et trou)...

voir H-prépa matériaux inorganiques p.91

Formation de centres F : <https://education.mrsec.wisc.edu/production-of-f-centers/>



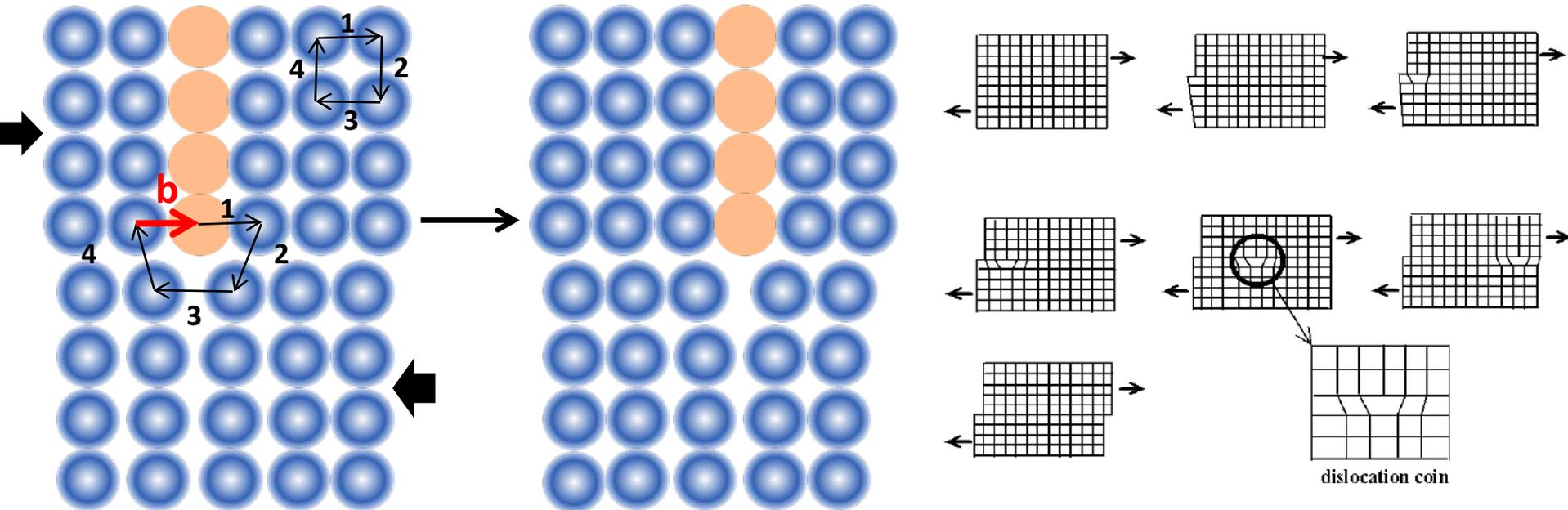
fluorine violette :  
centre F

# Les défauts étendus

- **Les défauts 1D : dislocations**

Dislocation : apparaît lors du glissement d'une partie du cristal, caractérisé par le vecteur de Burgers, **b**. Énergie associée à la dislocation proportionnelle à  $b^2$ .

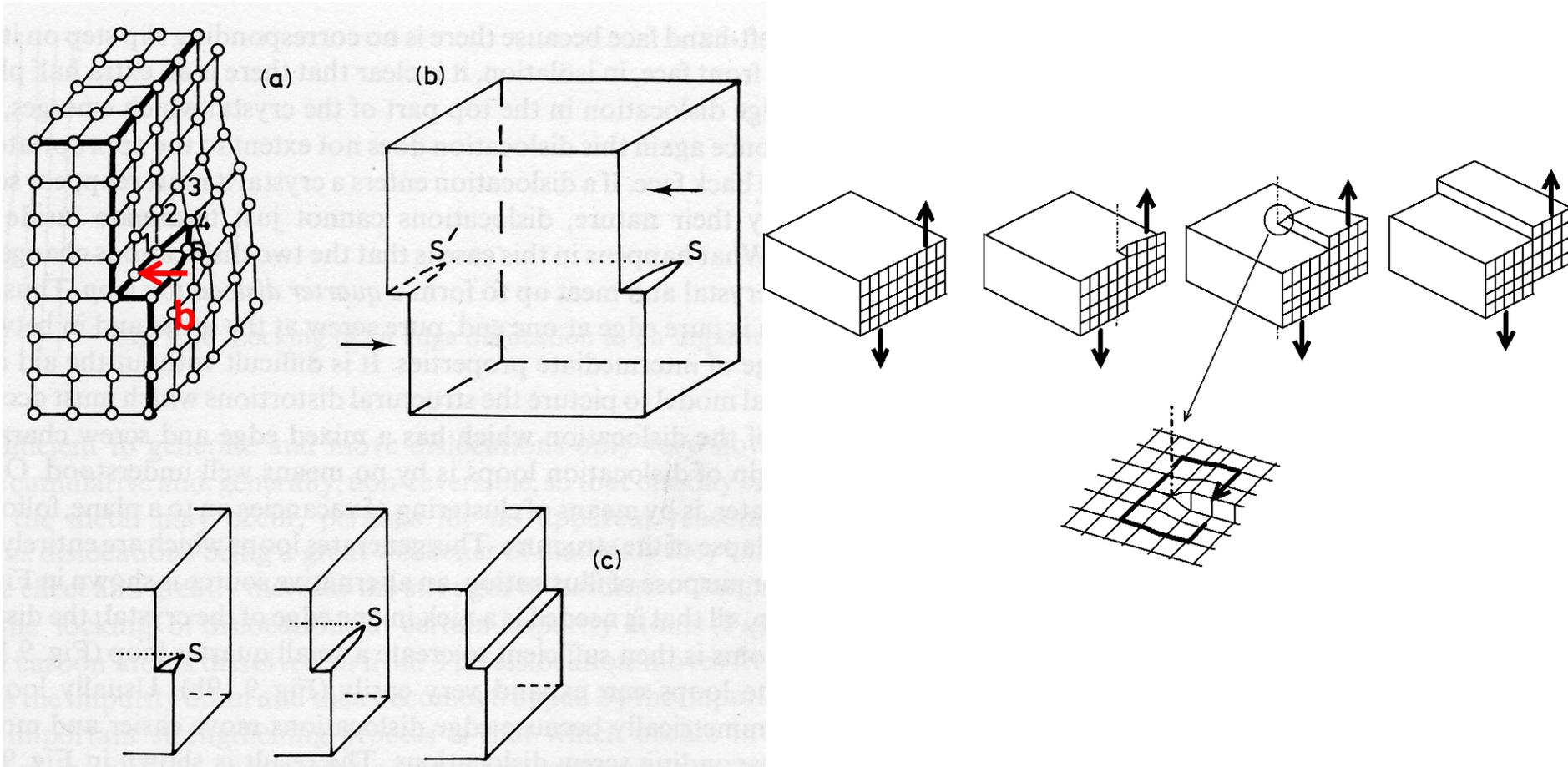
- **Les défauts 1D : dislocation coin**



- dislocation coin : **b** est perpendiculaire à la ligne de dislocation et parallèle à la direction de déplacement de cette ligne (peut être décrite comme l'insertion d'un demi-plan supplémentaire)

# Les défauts étendus

- Les défauts 1D : dislocation vis

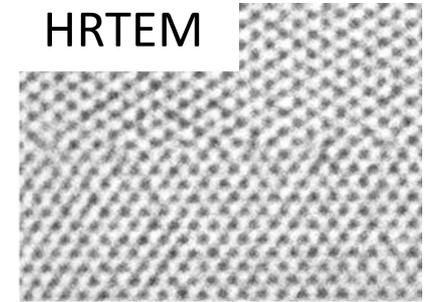
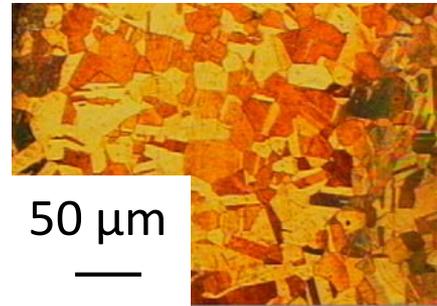


- dislocation vis :  $\mathbf{b}$  est parallèle à la ligne de dislocation et perpendiculaire à la direction de déplacement de cette ligne

# Les défauts étendus

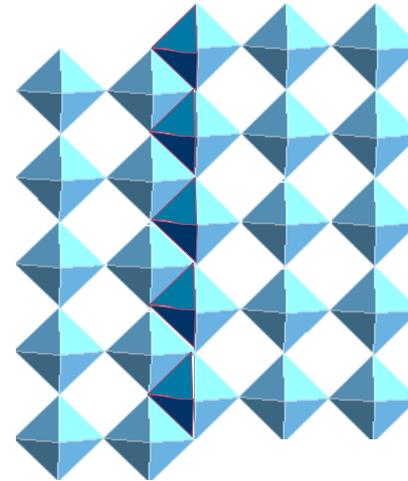
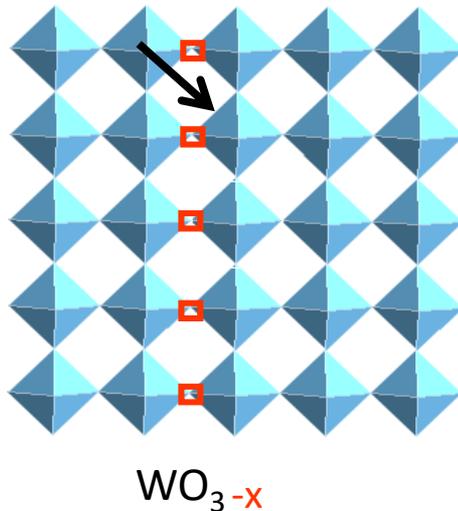
- **Les défauts 2D : joints de grains**

Région intermédiaire entre grains (= cristaux, ici Al), dans le cas de matériaux polycristallins



- **Les défauts 2D : plans de cisaillement**

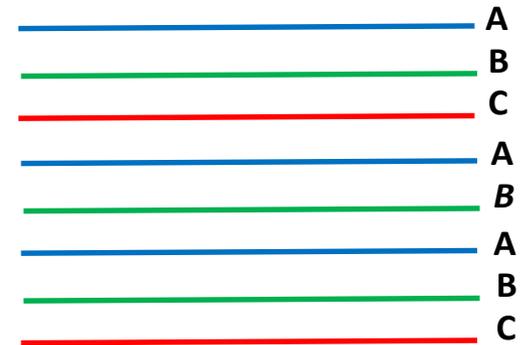
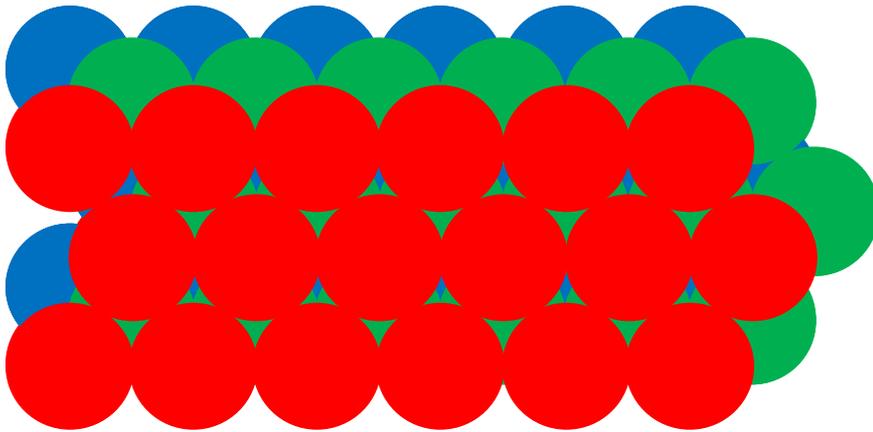
glissement provoqué par extension d'une dislocation sur une très grande distance



Autre cas de non-stœchiométrie des oxydes :  $\text{WO}_{3-x}$ ,  $\text{MoO}_{3-x}$ ,  $\text{TiO}_{2-x}$  (parfois bien défini par répétition périodique :  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ti}_9\text{O}_{17}$ ...)

# Les défauts étendus

- Les défauts 2D : défauts d'empilement



Défaut d'empilement plus fréquent avec des éléments pouvant cristalliser suivant les deux systèmes (lorsque la séquence résultante est symétrique : cas des macles, joint de grain nul)



Quartz,  
macle de la  
Gardette



Pyrite,  $\text{FeS}_2$

# Les défauts dans les solides

*Différents types de défauts dans les cristaux*

Dimension	Type	Concentration ou dimension caractéristique	Influence
0	lacunes	concentration : $\approx 10^{-4}$ à température de fusion $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	diffusion à l'état solide
	défauts interstitiels	concentration : $\approx 10^{-10}$ à température de fusion $\approx 10^{-30}$ à température ambiante	diffusion à l'état solide
	atomes étrangers		propriétés mécaniques ; conductibilité électrique des isolants et des semi-conducteurs
	défauts de Frenkel et de Schottky	concentration : $\approx 10^{-15}$ à température ambiante	conductibilité électrique des cristaux ioniques
1	dislocations	densité : $\approx 10^6$ à $\approx 10^{12}$ cm. cm <sup>-3</sup> (métaux) $\approx 10^4$ cm. cm <sup>-3</sup> (cristaux ioniques)	propriétés mécaniques ; ductilité ; ténacité
2	mâcles ; joints de grains défauts d'empilement	taille des grains : de 1 $\mu$ m à 1 cm	ductilité ; propriétés mécaniques
3	précipités inclusions	dimensions : de 5 nm à 100 nm	propriétés mécaniques ; traitements thermiques ; propriétés magnétiques

# Chapitre II : La cohésion du solide

## La bibliographie

- A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie Inorganique*, Hachette ; très abordable.
- J. B. Baudin, B. Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, Dunod, bon panorama pour entrer en matière.
- R. Collongues, *Le solide cristallin*, court et très clair sur les théories des bandes.
- J. K. Burdett, *Chemical bonding in solids*, unifie bien les différentes théories.
- C. Iung, E. Canadell, *Description orbitale de la structure électronique des solides*, très complet sur les OM 1D.
- Liaisons intermoléculaires : A. Gerschel ou J. Israelachvili (voir CR de la leçon correspondante)
- L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, 1997, utile, mais pas le plus poussé sur cette partie.
- J.-F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP sciences 2004, très clair et complet
- A. R. West, *Solid state chemistry and its applications*, Wiley, 1990 ; très complet.

### • Introduction aux différents types de cristaux

- Identifier et donner les caractéristiques principales des différents types de cristaux

### • La cohésion du solide moléculaire

- Connaître les différents types d'interaction en jeu et leur énergie
- Connaître des exemples de solides moléculaires

### • La cohésion du solide ionique

- Calculer l'énergie réticulaire à l'aide d'un cycle de Born-Haber
- Calculer l'énergie réticulaire à l'aide de l'équation de Born-Landé
- Connaître les limites de la description purement ionique des liaisons
- Prédire les évolutions principales des rayons ioniques dans des séries classiques

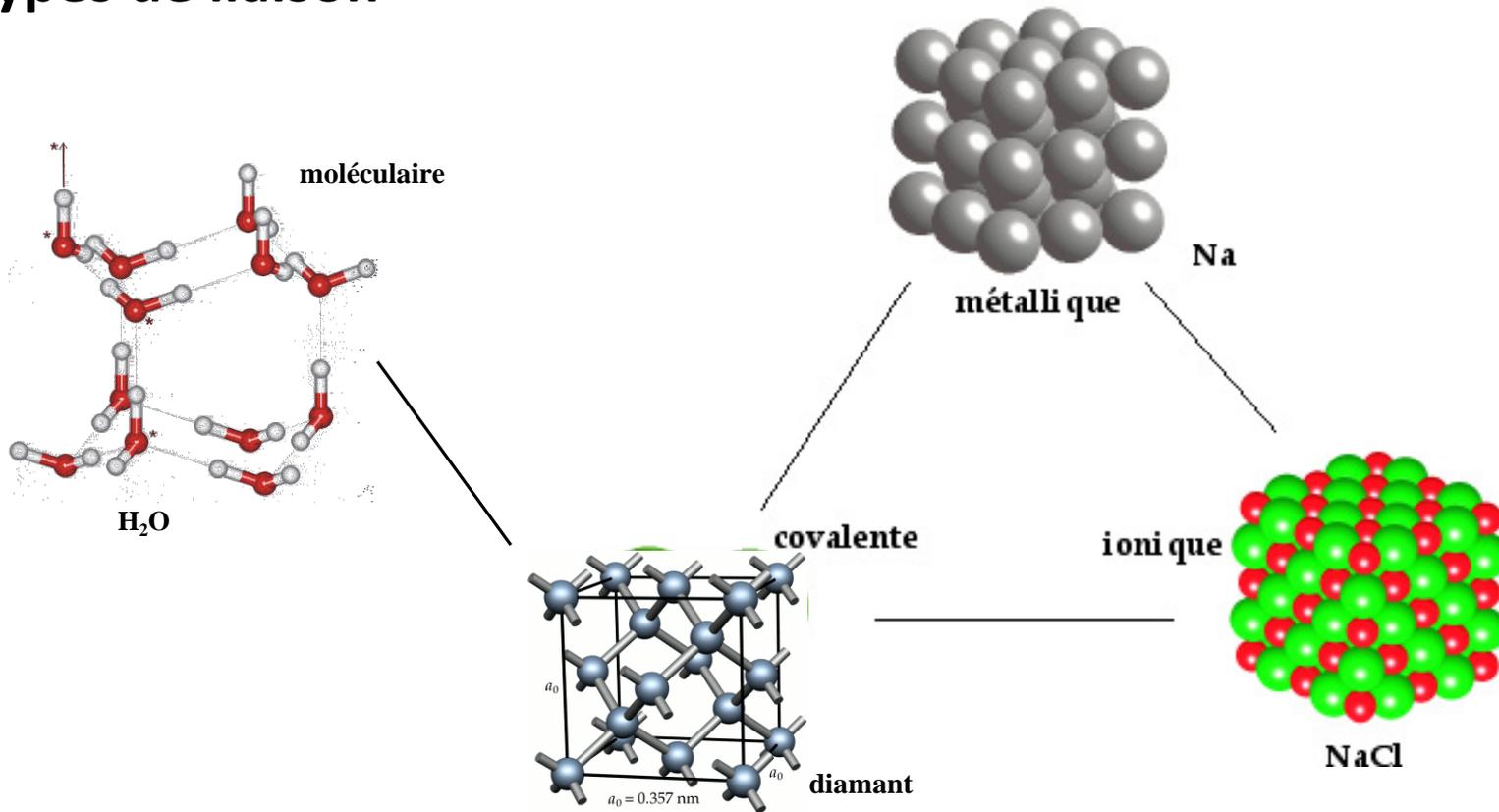
# Comment classer les solides ?

- Propriétés physico-chimiques

type de liaison	covalente	ionique	métallique	interactions intermoléculaires
enthalpie d'atomisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	Si : 450 C (diamant) : 717	LiF : 849 NaCl : 640 MgO : 1000 CaF <sub>2</sub> : 1548	Na : 108 Al : 330 Fe : 414 W : 849	Ar : 7,5 CH <sub>4</sub> : 18 CO <sub>2</sub> : 25 NH <sub>3</sub> : 35 H <sub>2</sub> O : 51
liaison dirigée	oui	non	non	non
conductivité électrique	faible, augmente en cas de dopage	basse à basse T, haute à haute T	élevée	basse
densité	faible		élevée	
propriétés mécaniques	dureté, fragilité	dureté, fragilité	déformabilité, plasticité	faible résistance
température de fusion (°C)	élevée	élevée	faible à élevée	très faible

# Comment classer les solides ?

- Types de liaison

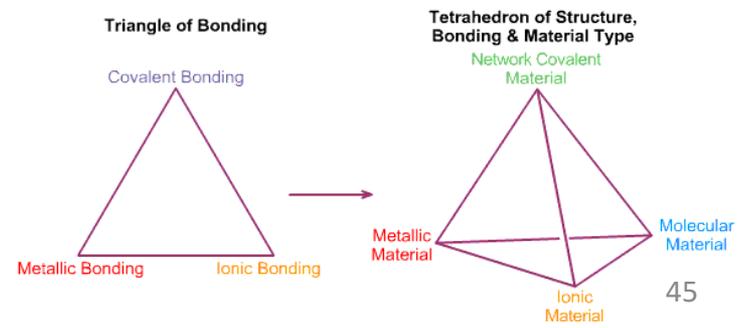
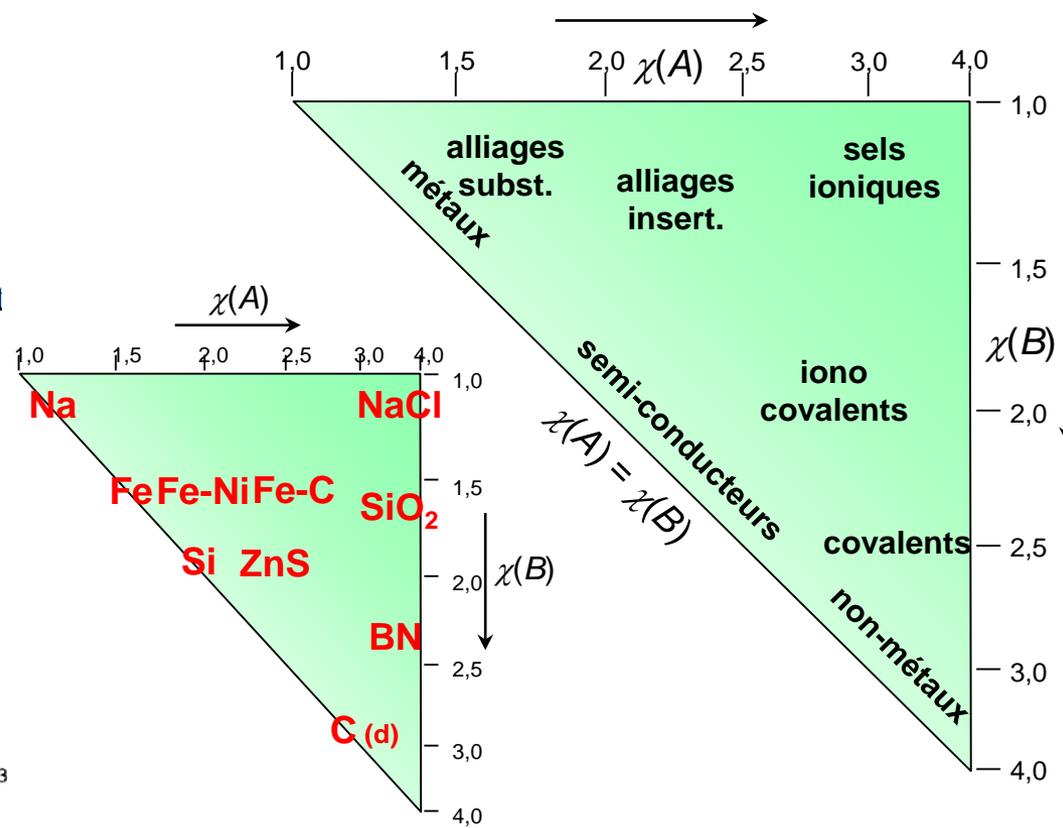
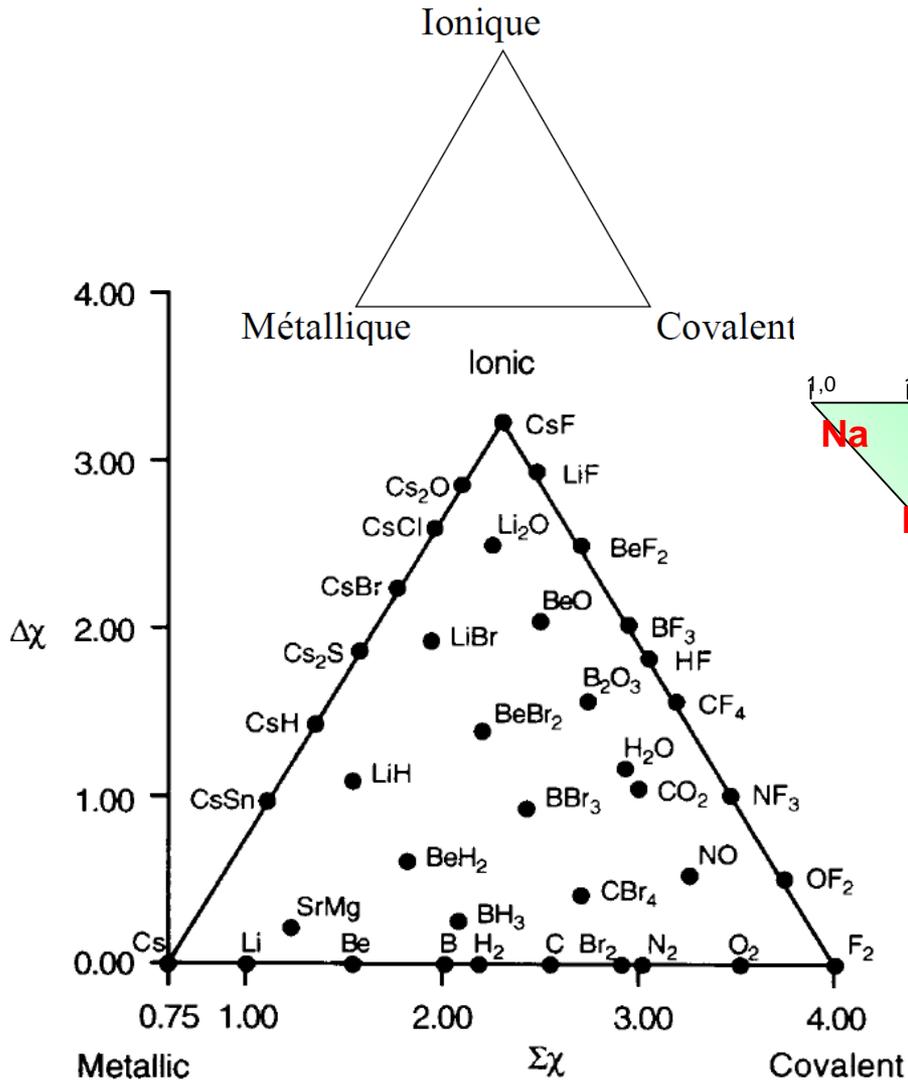


- Autres exemples de classifications :

- selon leur structure/composition
- selon trois catégories : métaux, électrolytes et isolants

# Comment classer les solides ?

- Types de liaison : triangle de van Arkel - Ketelaar

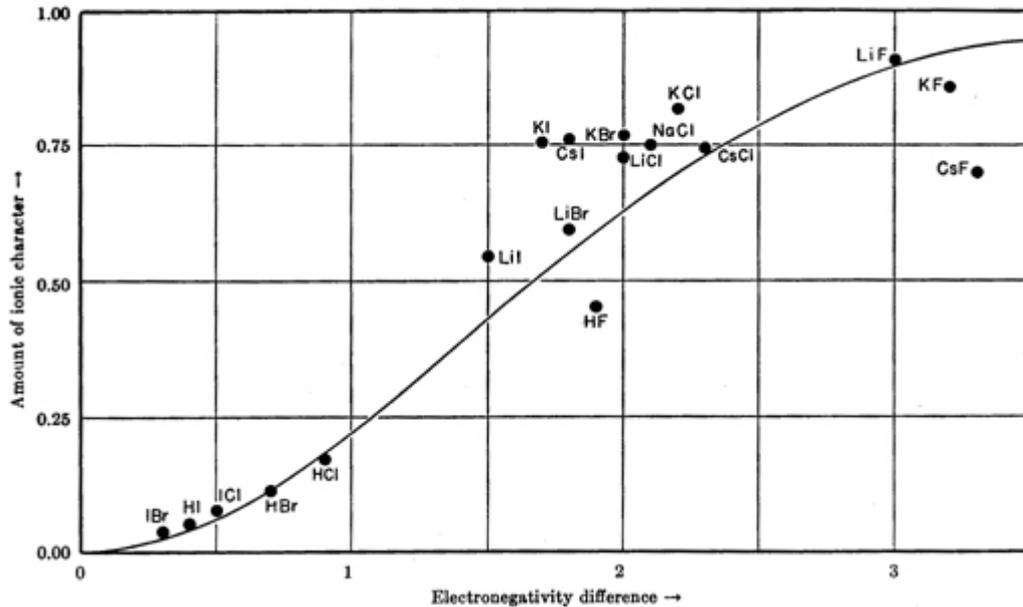


[https://www.meta-synthesis.com/webbook/37\\_ak/triangles.php](https://www.meta-synthesis.com/webbook/37_ak/triangles.php)  
[https://www.meta-synthesis.com/webbook/38\\_laing/tetrahedra.php](https://www.meta-synthesis.com/webbook/38_laing/tetrahedra.php)  
[https://www.meta-synthesis.com/webbook/38\\_binary/binary.php](https://www.meta-synthesis.com/webbook/38_binary/binary.php)

# Comment classer les solides ?

- Types de liaison : ionicité

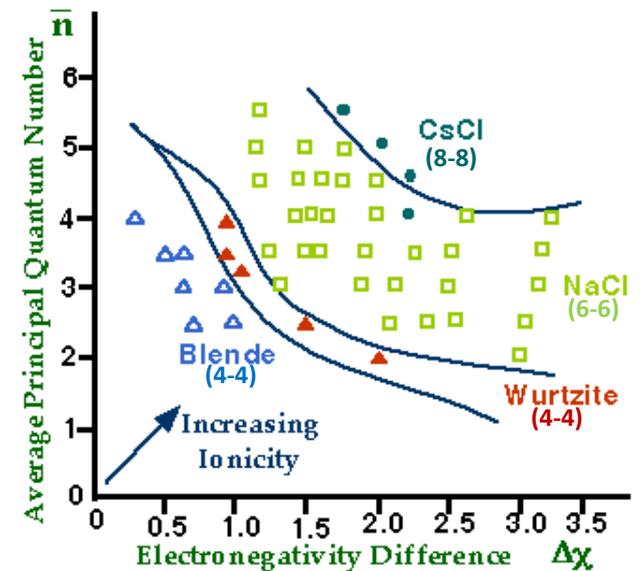
Pourcentage d'ionicité défini par Pauling



*taux d'ionicité (données expérimentales)  
en fonction des différences d'électronégativités de Pauling*

Modèle : taux d'ionicité (Pauling) :  $f_i = 1 - \exp(-\Delta\chi^2 / 4)$

## Diagramme de Mooser-Pearson



[https://www.meta-synthesis.com/webbook/36\\_eneg/electroneg.php](https://www.meta-synthesis.com/webbook/36_eneg/electroneg.php)

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Book%3A\\_Introduction\\_to\\_Inorganic\\_Chemistry\\_\(Wikibook\)/09%3A\\_Ionic\\_and\\_Covalent\\_Solids\\_-\\_Energetics/9.02%3A\\_Structure\\_Maps](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Book%3A_Introduction_to_Inorganic_Chemistry_(Wikibook)/09%3A_Ionic_and_Covalent_Solids_-_Energetics/9.02%3A_Structure_Maps)

# Cohésion dans les solides moléculaires

Cohésion = liaisons intramoléculaires + liaisons intermoléculaires

➤ double échelle d'organisation

liaisons intramoléculaires = liaisons chimiques (rayon covalent)

liaisons intermoléculaires = liaisons faibles (rayon de van der Waals)

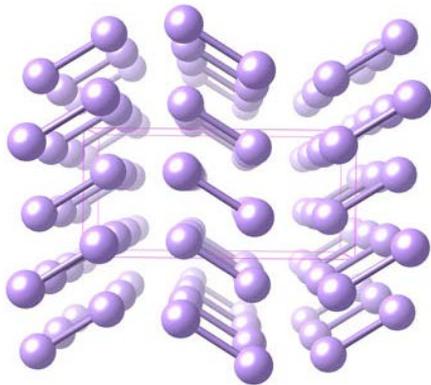
Interactions de van der  
Waals  
1 à 10 kJ mol<sup>-1</sup>



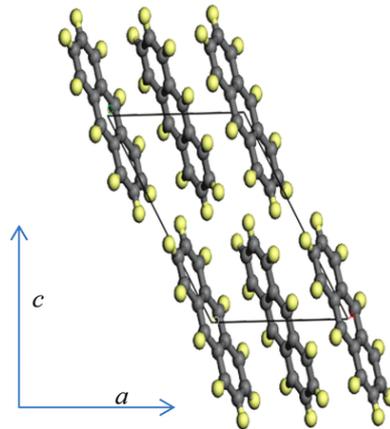
Liaisons H  
10 à 40 kJ mol<sup>-1</sup>



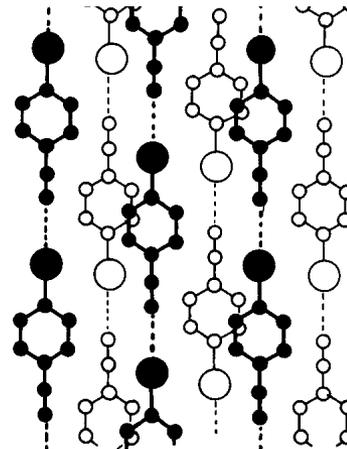
Liaisons covalentes  
200 à 800 kJ mol<sup>-1</sup>



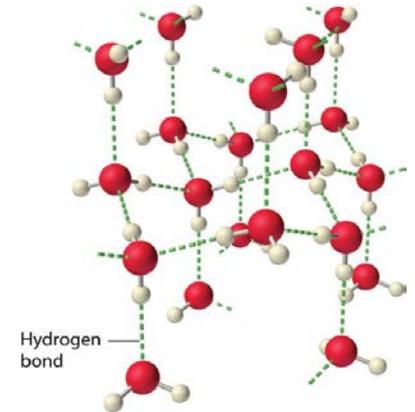
Diiode : 100% London  
 $T_{\text{fus}} = 113 \text{ °C}$



Anthracène : interactions  $\pi$ - $\pi$   
 $T_{\text{fus}} = 217,5 \text{ °C}$



p-iodobenzonitrile  
Dipole-dipole et  $\pi$ - $\pi$   
 $T_{\text{fus}} = 128 \text{ °C}$

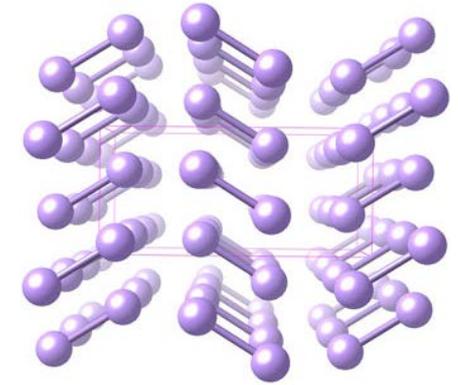


Glace  
Liaisons H

# Exemple de forces intermoléculaires

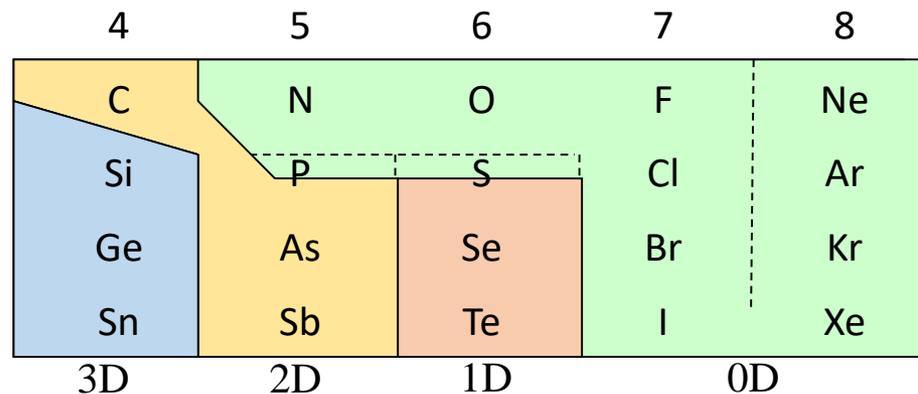
## Évolution du solide moléculaire au solide covalent

Élément X	X-X (Å)	$d_{\text{inter}}$ (Å)	rapport min $d_{\text{inter}}/d_{\text{intra}}$
F	1,49	3,24 ; 2,84	1,91
Cl	1,98	3,32 ; 3,82 ; 3,74	1,68
Br	2,27	3,31 ; 3,79 ; 3,99	1,46
I	2,72	3,50 ; 3,97 ; 4,27	1,29



➤ Perte de la différence entre liaisons inter et intramoléculaires quand Z augmente

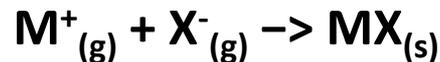
## Extension de la structure covalente cristalline des corps simples



# Cohésion dans les solides ioniques

**Énergie du réseau  $E_{\text{res}}$  (ou enthalpie de cristallisation  $\Delta_{\text{cri}}H^\circ$ ) :**

énergie libérée lorsqu'une mole d'ions séparés par une distance infinie (donc en phase gaz) se rapprochent pour former un cristal



Exothermique (cristal plus stable que les ions séparés qui le constituent) :

$$E_{\text{res}} \text{ ou } \Delta_{\text{cri}}H^\circ < 0$$

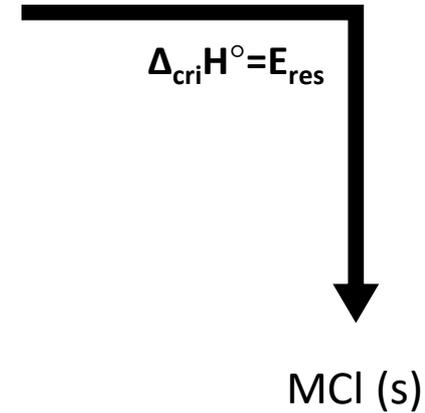
**Énergie réticulaire** : énergie de la réaction inverse :  $E_{\text{ret}} > 0$

Mesure directe de l'énergie de réseau impossible :

- détermination indirecte par **le cycle thermodynamique de Born-Haber** :
  - grandeur expérimentale
- estimation par le calcul de **l'équation de Born-Landé** :
  - grandeur théorique

# Cohésion dans les solides ioniques

Cycle de Born-Haber



Terme	Définition	NaCl kJ.mol <sup>-1</sup>	AgCl kJ.mol <sup>-1</sup>
$\Delta_{\text{sub}} \text{H}^\circ (\text{M})$	Enthalpie de sublimation	107,8	284,6
$\Delta_{\text{diss}} \text{H}^\circ_{\text{Cl-Cl}}$	Enthalpie de dissociation de Cl <sub>2</sub>	244	244
$I_1 (\text{M})$	Energie de 1 <sup>ère</sup> ionisation de M	494	732
$A_1 (\text{Cl})$	Energie de 1 <sup>er</sup> attachement électronique de Cl	-349	- 349
$\Delta_f \text{H}^\circ (\text{MCl})$	Enthalpie de formation de MCl	-411,1	-127,1

L'énergie de premier attachement électronique  $A_1 = -AE$  où  $AE$  est l'affinité électronique  $\text{M}^-(\text{g}) \rightarrow \text{M}(\text{g}) + e^-$

# Cohésion dans les solides ioniques

**Modélisation** :  $E_{res}$  = somme de deux termes :

- $E_A$  : énergies d'interactions coulombiennes (attractives et répulsives), globalement stabilisante ( $E_A \leq 0$ )
- $E_R$  : énergie de répulsion entre nuages électroniques d'un cation et des anions plus proches voisins

Interactions coulombiennes :  $E_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$   $q_i$  et  $q_j$  : charges des ions  
 $r_{ij}$  distance entre les centres des ions

$E_A = N E_i$  avec  $N$  le nombre d'ions  $i$  du cristal

Ou encore :

$$E_A = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r} \sum_{j=1}^{+\infty} (\pm 1)_j \frac{n_j}{\alpha_{ij}} = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r} \mathbf{A}$$

dans le cas où  $|q_i| = |q_j| = Z e$

avec :  $r$  distance entre plus proches voisins de signes opposés

$j$  la  $j^{\text{ème}}$  série de voisin,  $n_j$  le nombre de voisin dans cette série

$(\pm 1)_j$  valant -1 si les ions  $j$  ont le même signe que celui étudié, +1 sinon

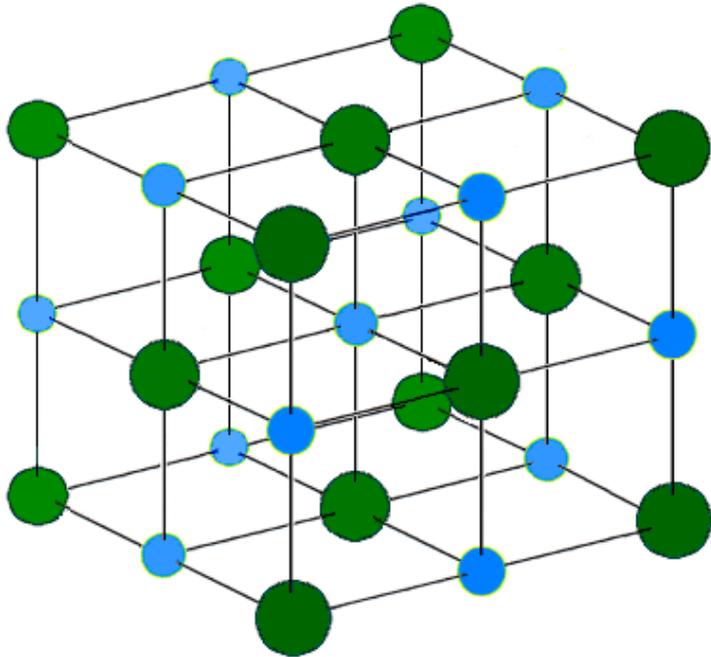
et  $r_{ij} = r \alpha_j$  la distance entre ions de cette série

$\mathbf{A}$  : constante de Madelung ( $> 0$ , interaction stabilisante)

# Cohésion dans les solides ioniques

Modélisation : calcul de  $E_A$

Exemple : structure NaCl



$$A = - \sum_{j=1}^{+\infty} (\pm 1)_j \frac{n_j}{\alpha_{ij}}$$

$$A = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \dots$$

Constantes de Madelung pour composés AB

Structure	CsCl	NaCl	ZnS (w)	ZnS (BI)
Coordinance	8/8	6/6	4/4	4/4
Constante de Madelung	1,763	1,748	1,641	1,638

Cas des composés  $A_aB_b$  avec  $a \neq b$

- Les coordinences du cation et de l'anion ne sont plus les mêmes
- Le produit des charges dans le calcul dépend de l'ion mis au centre
- La comparaison des constantes de Madelung est plus difficile

Mais : problèmes de convergence : dépend de comment on somme

# Cohésion dans les solides ioniques

**Modélisation** : calculs de  $E_R$  et de  $U$

$E_R$  : potentiel répulsif qui empêche l'effondrement de la structure sur elle-même

- Born-Landé :  $E_R = mB/r^n$

avec  $m$  : nombre de plus proches voisins

$B$  dépendant des voisins et de leur coordinence

$n$  exposant de Born dépend de la configuration électronique de l'ion

Type d'ion	Exposant $n$
[He]	5
[Ne]	7
[Ar]	9
[Kr]	10
[Xe]	12

- Born-Mayer :  $E_R = mBe^{-kr}$

avec  $k$  obtenu expérimentalement par mesure de compressibilité du cristal

On obtient 
$$U = E_A + E_R = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r} A + NmBe^{-kr} \quad \text{ou} \quad U = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r} A + N \frac{mB}{r^n}$$

en définissant  $r_0$  tel qu' à la distance d'équilibre :  $r = r_0$  on a  $\frac{dU}{dr} = 0$

On peut alors écrire :

$$U_0 = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A \left( 1 - \frac{1}{kr_0} \right)$$

ou :

$$U_0 = -N \frac{e^2 Z^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} A \left( 1 - \frac{1}{n} \right)$$

# Cohésion dans les solides ioniques

## Comparaison modélisation et expérience : limites de validité du modèle ionique

Composé	Structure	$R_0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		$\Delta U$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
		Cycle de Born-Haber*	Eq. de Born-Landé (1.12)	
LiF	NaCl	-1025		
LiI	NaCl	-756		
NaF	NaCl	-910	-904	6
NaCl	NaCl	-772	-757	15
NaBr	NaCl	-736	-720	16
NaI	NaCl	-701	-674	27
KCl	NaCl	-704	-690	
KI	NaCl	-646	-623	
CsF	NaCl	-741	-724	
CsCl	CsCl	-652	-623	
CsI	CsCl	-611	-569	
MgF <sub>2</sub>	Rutile	-2922	-2883	
CaF <sub>2</sub>	Fluorine	-2597	-2594	
CaCl <sub>2</sub>	Rutile distordu		-2226	

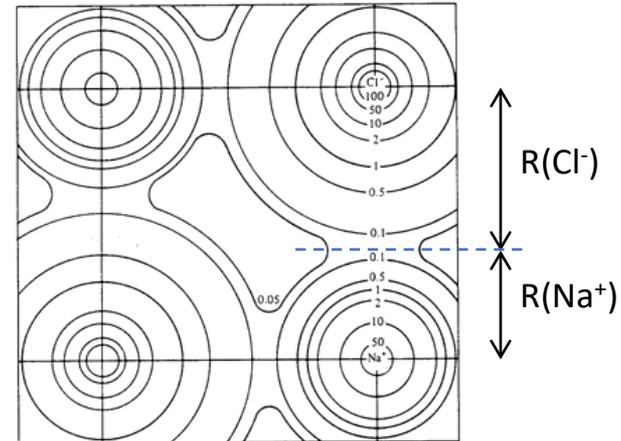
Table 8.8 *Lattice energies (kJ mol<sup>-1</sup>) of some Group I halides.*  
(Data from Waddington, 1959)

	$U_{\text{calc}}$	$U_{\text{Born-Haber}}$	$\Delta U$
AgF	920	953	33
AgCl	832	903	71
AgBr	815	895	80
AgI	777	882	105

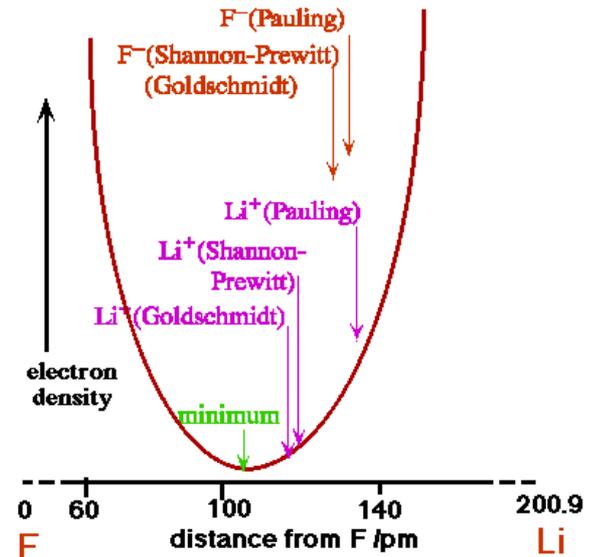
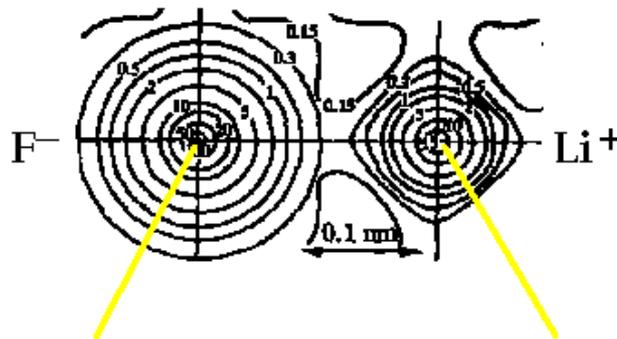
# Cohésion dans les solides ioniques

## Rayons ioniques : détermination

- Déterminés expérimentalement par diffraction
  - carte d'isodensité électronique de NaCl :



- Évalués par déduction de proche en proche à partir des rayons connus : attention à utiliser les valeurs d'une seule table (auto-cohérence)



# Cohésion dans les solides ioniques

## Rayons ioniques : variabilité

- numéro atomique principal

Élément	Li	Na	K	Rb	Cs
Rayon ionique (pm)	68	97	133	147	169

- coordinence (calcium)

Coordinence	6	7	8	9	10	12
Rayon ionique (pm)	99	107	112	118	128	135

- charge (soufre)

N.O.	-II	0	+ IV	+ VI
Rayon ionique (pm)	184	104	37	30

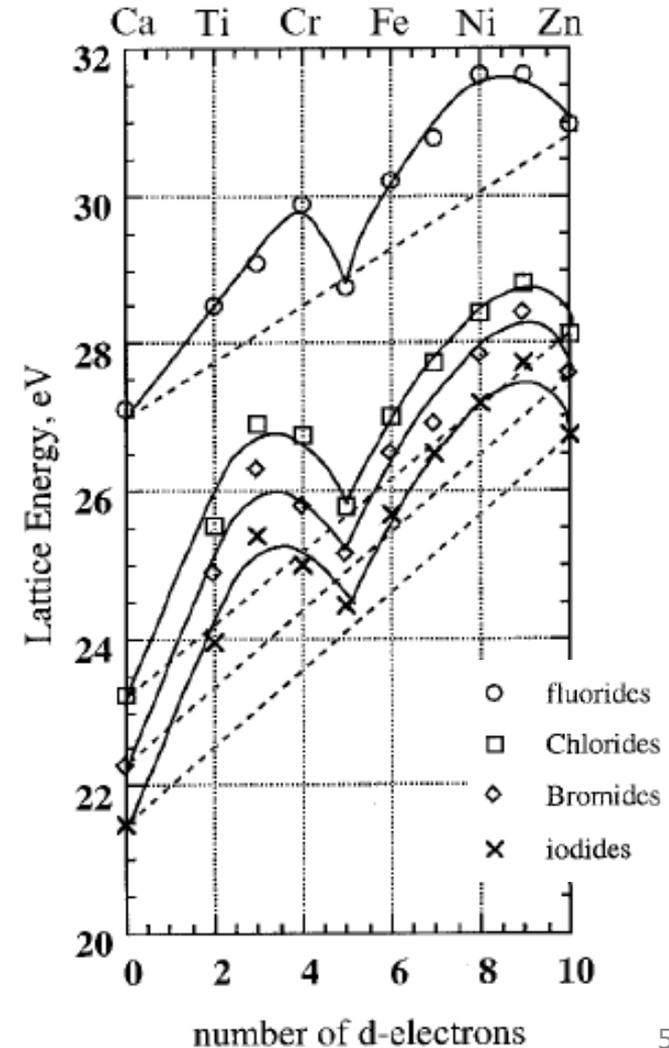
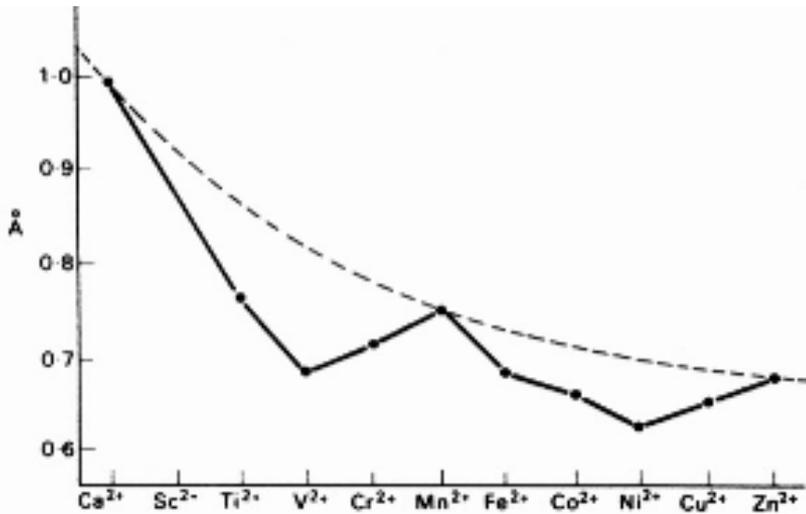
- importance de bien choisir le rayon ionique utilisé pour les calculs

# Cohésion dans les solides ioniques

## Les solides ioniques contenant des métaux de transition

Rayons ioniques octaédriques des cations  $M^{2+}$

Énergie de réseau des dihalogénures  $MX_2$



Effet du champ cristallin à prendre en compte en plus du modèle ionique :

- modifie les rayons ioniques selon les OM occupées,
- stabilise les réseaux cristallins selon l'énergie de stabilisation du champ cristallin.

# Chapitre II : La cohésion du solide

## La bibliographie

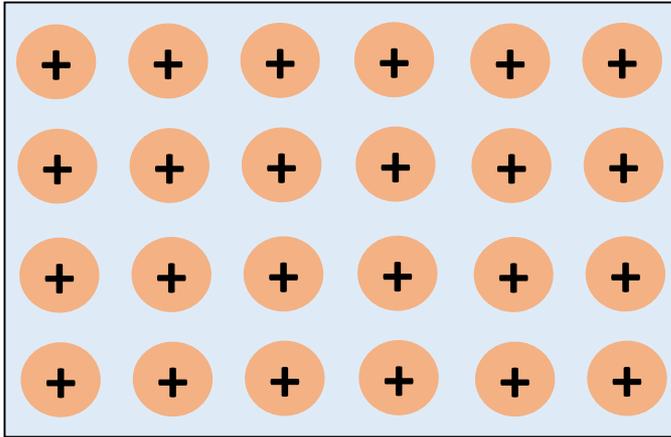
- R. Collongues, *Le solide cristallin*, court et très clair sur les théories des bandes.
- J. K. Burdett, *Chemical bonding in solids*, unifie bien les différentes théories.
- J. P. Pérez, *Électromagnétisme*, Dunod, 2002, physique mais balaye bien les différents modèles
- C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 2007, physique aussi, complémentaire du précédent (en particulier sur Fermi-Dirac).
- C. Iung, E. Canadell, *Description orbitale de la structure électronique des solides*, Ediscience
- J.-F. Marucco, *Chimie des solides*, EDP sciences 2004, très clair et complet
- Cours 2010-2011 de Paul Fleurat-Lessard :  
[http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours\\_SolideParfait\\_PFL.pdf](http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours_SolideParfait_PFL.pdf)

### • La cohésion du solide métallique

- Connaître les principaux modèles électroniques des solides métalliques, ainsi que leurs limitations
- Pouvoir utiliser les notions et équations du modèle de Sommerfeld
- Relier le modèle des bandes et les différents types de solides correspondant

# Cohésion dans les solides métalliques

- **Modèle du gaz d'électrons (Drude-Lorentz, 1900)**



cations métalliques dans  
un gaz d'électrons

## Modèle classique:

- électrons : particules sans interactions entre elles, réparties dans un réseau de charges positives
- mobilité des électrons limitée par des frottements visqueux ou des collisions sur le réseau

## Avantages et limites du modèle :

+ accord avec la loi d'Ohm (notion de vitesse de dérive limite des électrons)

- libre parcours moyen associé non réaliste (plus grand que distance interatomique en contradiction avec le modèle)
- ne rend pas compte des différences entre métaux, semi-conducteurs et isolants
- mauvais modèle pour  $C_v$  et  $\sigma(T)$

➤ caractère classique des électrons trop simpliste

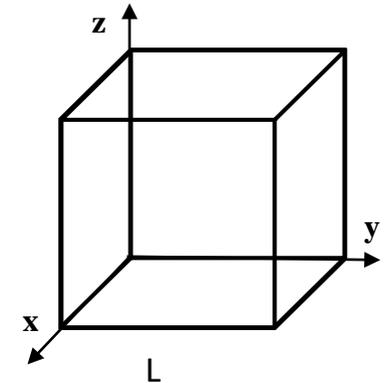
# Cohésion dans les solides métalliques

- **Modèle des électrons libres (Sommerfeld 1926)**

**Modèle quantique** très simple :

- approximation de Born-Oppenheimer
- approximation monoélectronique
- interaction entre électrons de conduction et ions positifs du réseau négligée (cf électrons *libres*)

Limites du solide, de volume  $V = L^3$



**Électron dans une boîte**



# Cohésion dans les solides métalliques

- **Modèle des électrons libres : particule dans une boîte**

Équation de Schrödinger pour un électron dans une boîte de potentiel :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dr^2} = E\Psi$$

Condition aux limites fixe :  $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$

solution en  $A \sin(kx)$  (à 1D) avec  $kL = n\pi$  (ou  $A = 0$ )

Condition périodique de Born et Von Karman :  $\Psi(x) = \Psi(x+L)$  (pour chaque direction)

solution 3D en  $A \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$  avec  $k_x L = 2n_x\pi$ ,  $k_y L = 2n_y\pi$  et  $k_z L = 2n_z\pi$

On obtient : 
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m_e} \frac{2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{L^2}$$

avec  $n_x$ ,  $n_y$  et  $n_z$  des entiers non simultanément nuls

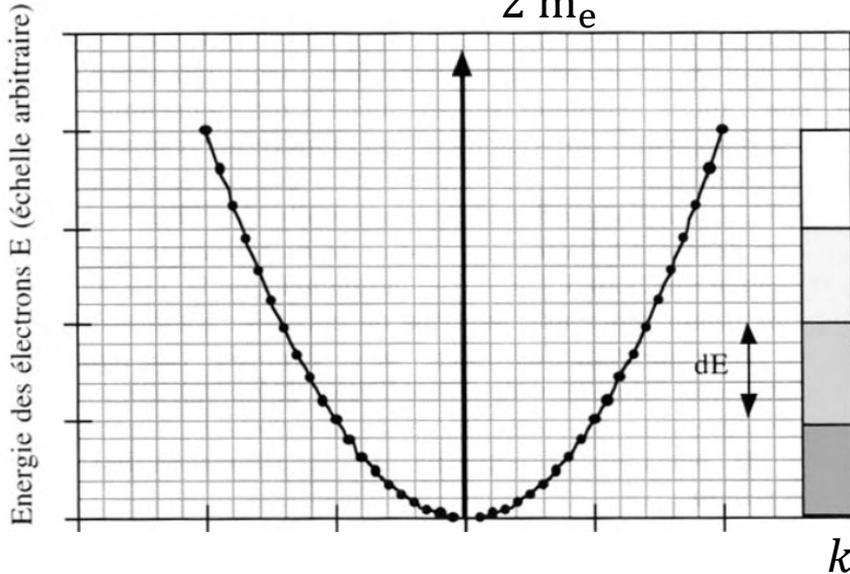
et 
$$\Psi = \frac{1}{L^{3/2}} e^{i(k_x X + k_y Y + k_z Z)}$$

Énergie de Fermi du gaz d'électrons : énergie individuelle maximale d'un électron dans l'état fondamental du système (ne dépend que du nombre d'électrons et de  $L$ )

# Cohésion dans les solides métalliques

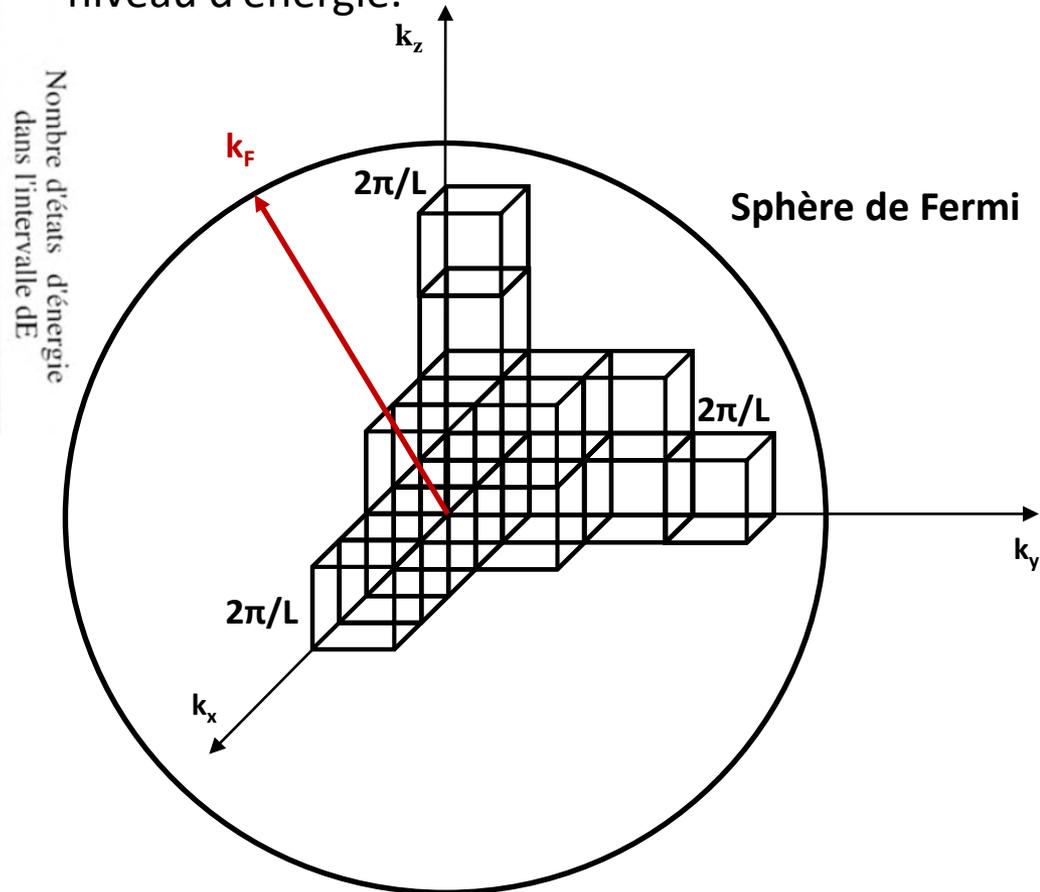
- Modèle des électrons libres : niveaux d'énergie

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e}$$



$E = f(\mathbf{k})$  : points répartis en un quasi-continuum sur une parabole : **bande d'énergie**

Représentation des états  $\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dans l'espace des  $\mathbf{k}$  : un cube représente un niveau d'énergie.

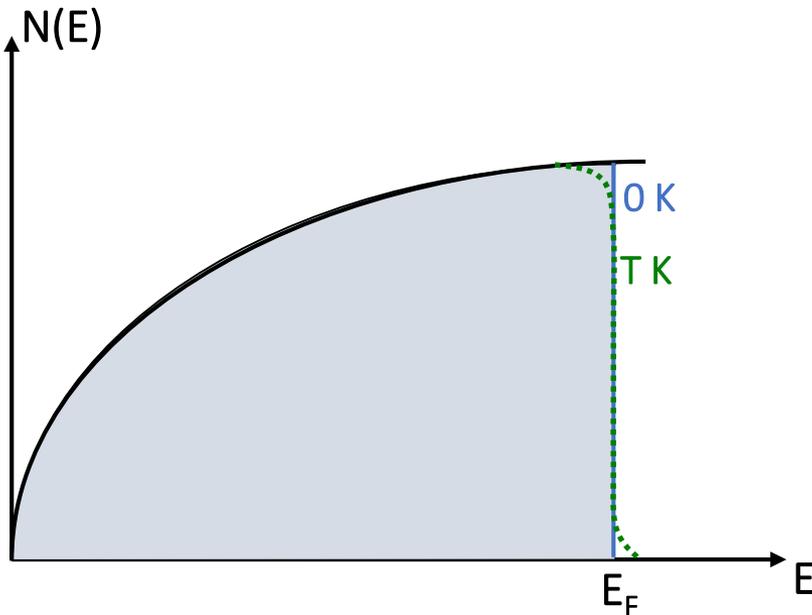


# Cohésion dans les solides métalliques

## • Modèle des électrons libres statistique de Fermi-Dirac

Remplissage de chaque niveau par 2 électrons (règle de Pauli) par ordre croissant d'énergie.

$$\text{Densité d'état } N(E) = \left( \frac{V}{2\pi^2} \right) \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$



### Statistique de Fermi-Dirac

Probabilité d'occuper un état d'énergie E

$$p(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}}$$

$kT \ll E_F$  : peu d'électrons excités thermiquement

### Avantages et limites du modèle :

- + accord avec la loi d'Ohm
- + bon modèle pour  $C_v$
- + bon modèle pour  $\sigma(T)$

- tous les éléments sont conducteurs
- structure cristalline non prise en compte

➤ négliger les interactions entre électrons et cations du réseau est trop simpliste

# Cohésion dans les solides métalliques

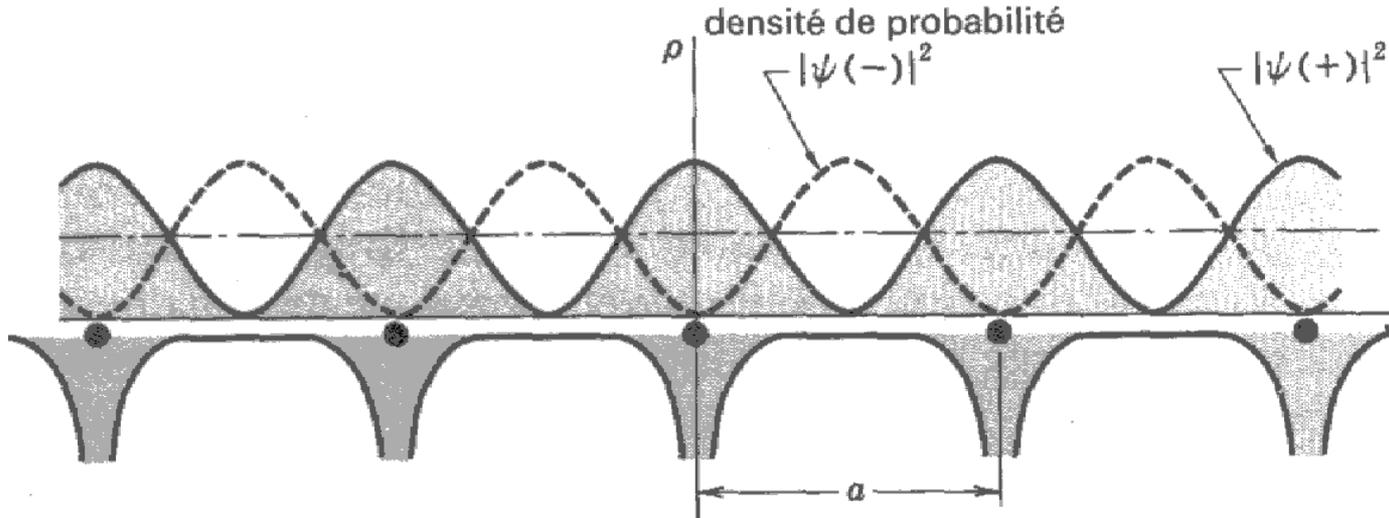
## • Modèle des électrons presque libres (Bloch, Brillouin)

Ajout d'un potentiel attractif des cations sur les électrons

$V_{\text{cations}}(r)$  traité comme une perturbation ( $E_p$  des  $e^-$  faible par rapport à leur  $E_c$ )

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}^2} + E_P(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

La résolution montre que l'influence du réseau n'est sensible que pour  $\mathbf{k} = \pm n\pi/a$  (1D)



Pour  $k = + n\pi/a$  (ainsi que  $k = - n\pi/a$ ), deux ondes stationnaires possibles :

$\Psi^+(x) = 1/\sqrt{2}(\Psi_k(x) + \Psi_{-k}(x)) = 2 \cos(\pi x/a)$  : densité électronique élevée autour des cation

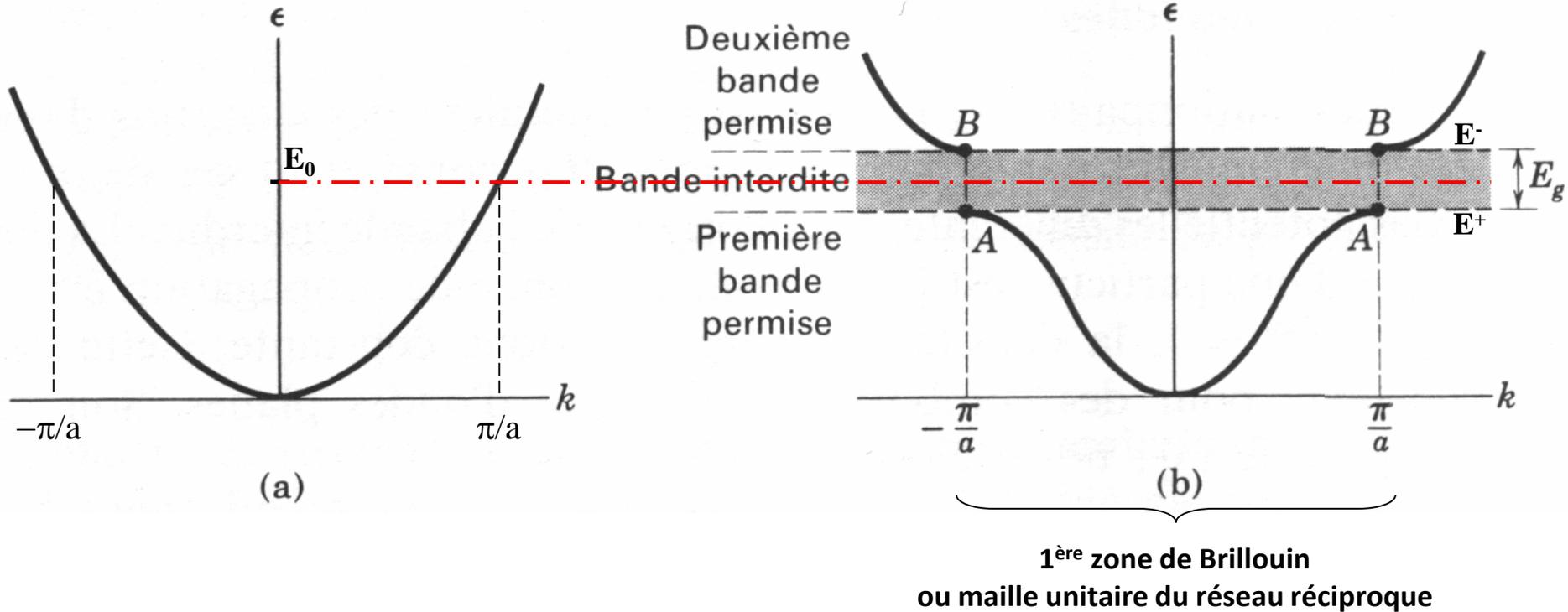
$\Psi^-(x) = 1/\sqrt{2}(\Psi_k(x) - \Psi_{-k}(x)) = 2i \sin(\pi x/a)$  : densité électronique élevée entre les cations

➤ énergies associées à  $\Psi^+$  et  $\Psi^-$  très différentes : **bande interdite** entre les deux

# Cohésion dans les solides métalliques

- **Modèle des électrons presque libres (Bloch, Brillouin)**

Ouverture d'un gap de largeur  $E_g$  :



- Modèle ici étudié à 1D qu'il faut étendre à 3D avec éventuellement des périodicités différentes
- Explique bien la conductivité des métaux à couche de valence partiellement pleine (Na, Al...) mais aussi pleine (Mg, Ca ...)

# Cohésion dans les solides métalliques

## • Définitions fondamentales de la théorie des bandes

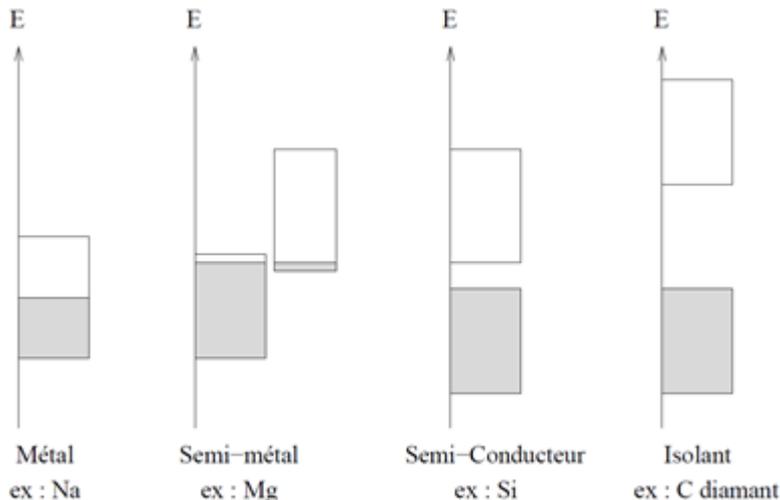
- Énergie de Fermi ( $E_F$ ): énergie d'un électron au niveau de Fermi, c'est-à-dire, au niveau d'énergie la plus élevée pour un électron à l'état fondamental (N.B. : définition IUPAC confuse)

Remarque : on trouve aussi parfois une définition thermodynamique de l'énergie de Fermi, qui se retrouve alors au milieu du gap entre deux bandes.

- Bande de valence : dernière bande complètement occupée à 0 K (IUPAC)
- Bande de conduction : bande immédiatement au-dessus de la bande de valence. Elle peut être complètement vide ou partiellement remplie. (d'après IUPAC)

N.B. : d'autres définitions sont couramment trouvées dans la littérature pour ces bandes.

- Types de conduction en fonction des bandes :



Les électrons doivent pouvoir gagner un peu d'énergie pour conduire le courant, d'où :

- métal :  $E_F$  dans la bande de conduction
- semi-métal :  $E_F$  à la juxtaposition entre deux bandes
- semi-conducteur :  $E_F$  au sommet de la bande de valence, non loin de la bande de conduction
- isolant :  $E_F$  au sommet de la bande de valence, loin de la bande de conduction

# Chapitre II : La cohésion du solide

## La bibliographie

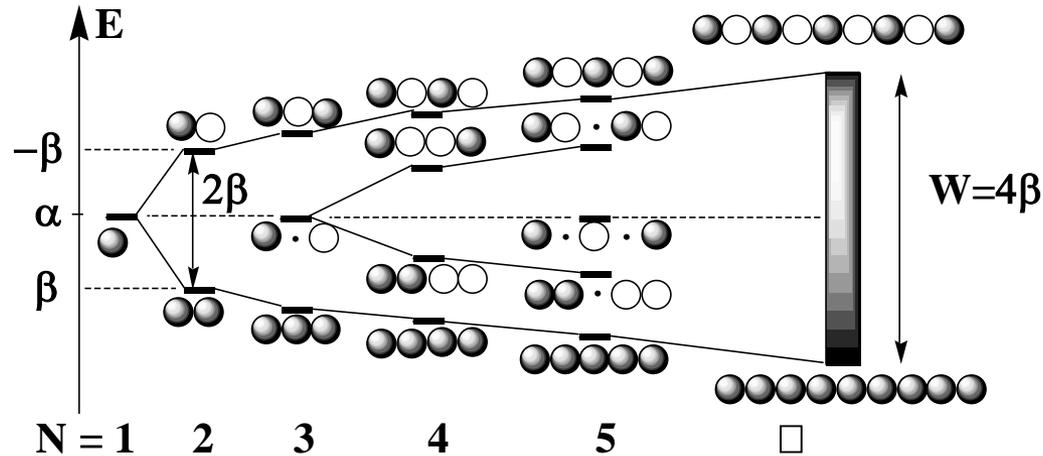
- R. Collongues, *Le solide cristallin*, court et très clair sur les théories des bandes.
- J. K. Burdett, *Chemical bonding in solids*, unifie bien les différentes théories.
- J. P. Pérez, *Électromagnétisme*, Dunod, 2002, physique mais balaye bien les différents modèles
- C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 2007, physique aussi, complémentaire du précédent (en particulier sur Fermi-Dirac).
- C. Iung, E. Canadell, Description orbitale de la structure électronique des solides, Ediscience
- J.-F. Marucco, Chimie des solides, EDP sciences 2004, très clair et complet
- Cours 2010-2011 de Paul Fleurat-Lessard :  
[http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours\\_SolideParfait\\_PFL.pdf](http://pfleurat.free.fr/DocCours/Cours_SolideParfait_PFL.pdf)

### • La cohésion du solide covalent

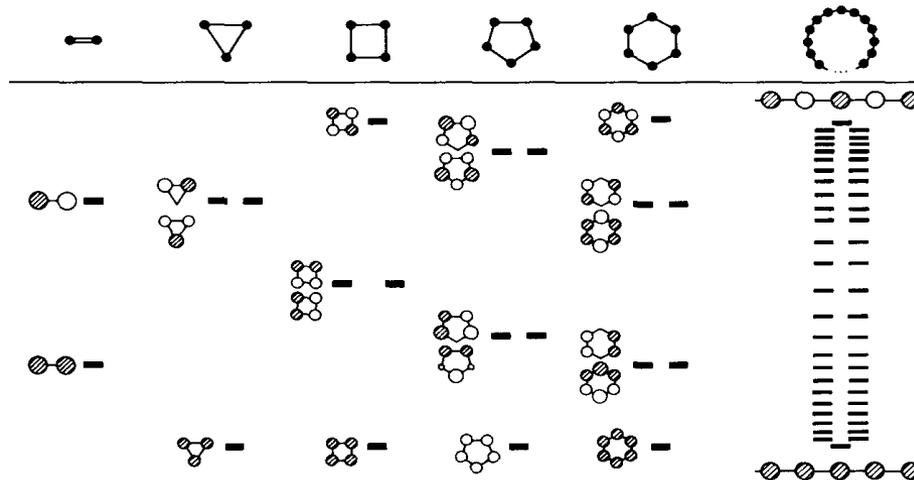
- Utiliser les CLOA pour modéliser des OM de systèmes linéaires infinis
- Connaître les CLOA spécifiques aux solides covalents (orbitales de Bloch, cristallines)
- Identifier des OC correspondant à des valeurs de  $k$  particulières
- Interpréter l'effet de différentes caractéristiques des OA sur la structure des bandes

# Cohésion dans les solides covalents

- **Système 1D : de  $H_2$  au système  $H_n$  linéaire par l'approche des OM**



- **Système 1D : de  $H_2$  au système  $H_n$  cyclique par l'approche des OM**



Conditions périodiques de Born et Von Karman :  $\Psi(x) = \Psi(x+L)$

➤ permet d'ignorer les effets de bords, valable pour n grand

# Cohésion dans les solides covalents

## • Système 1D : construction des orbitales cristallines (OC)

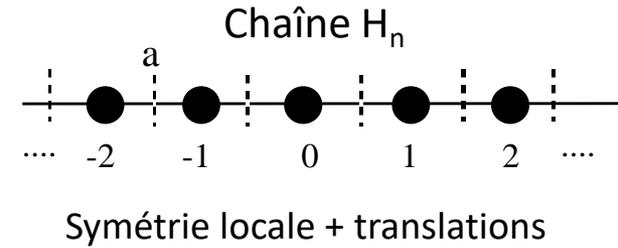
$H_n$  = atome dans une maille 1D de paramètre  $a$

Fonctions d'onde de symétrie adaptée : orbitales de Bloch (OB)

OB telles que :  $OB(x + na) = \exp(ikna) OB(x)$

avec  $k = p \times 2\pi/na$  et  $-n/2 \leq p \leq n/2$  soit  $k \in [0, \pm \pi/a]$

OC :  $\Psi(k) = \sum_n \exp(ikna) \phi_n$  (CLOB)

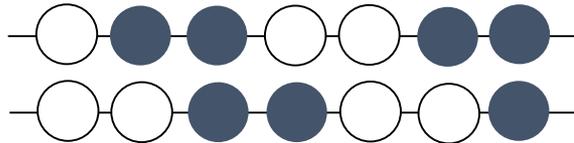


Valeurs de  $k$  particulières :

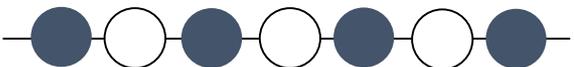
•  $k = 0$   $\Psi(0) = \sum_n \phi_n$



•  $k = \pm\pi/2a$   $\Psi(\pm\pi/2a) = \sum_n \exp(in\pi/2) \phi_n$



•  $k = \pm\pi/a$   $\Psi(\pm\pi/a) = \sum_n (-1)^n \phi_n$



Pour un système de  $n$  atomes, l'énergie du  $j^{\text{ème}}$  niveau est donnée par  $E_j = \alpha + 2\beta \cos(j\pi/n)$   
(on retrouve la formule de Coulson)

# Cohésion dans les solides covalents

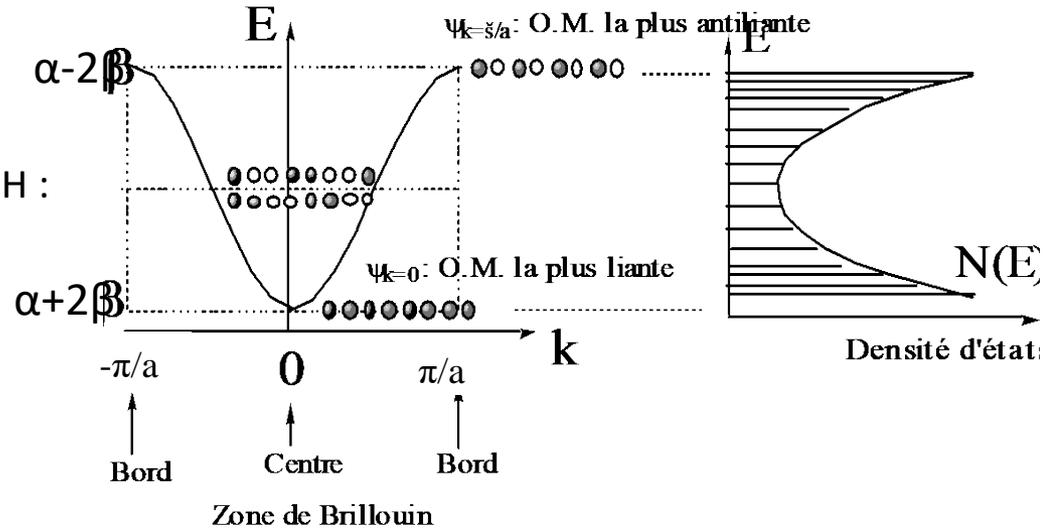
## • Système 1D : caractéristiques des bandes

### Diagrammes $E = f(k)$ et $E = f(N_E)$

Résultat issu de la chaîne cyclique d'atomes de H :

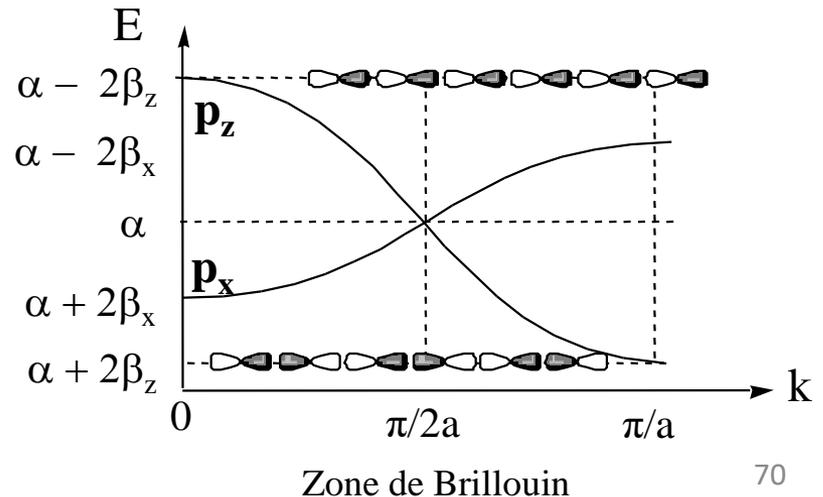
$$E_k = \alpha + 2\beta \cos(ka)$$

$$E_0 = \alpha + 2\beta ; E_{\pi/2a} = \alpha ; E_{\pi/a} = \alpha - 2\beta$$



### Facteurs influençant l'allure du diagramme $E = f(k)$

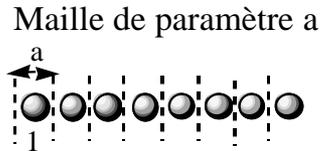
- La distance entre les atomes en interaction
- Le type d'OA ( $s, p_x, p_y, p_z \dots$ ) et de recouvrements mis en jeu



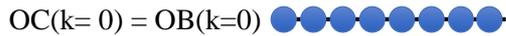
# Cohésion dans les solides covalents

## • Système 1D : influence du paramètre de maille

Description d'une chaîne  $H_N$  selon une maille à 1 ou à 2 OA

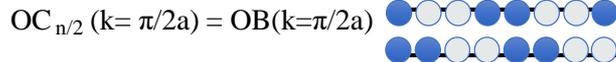
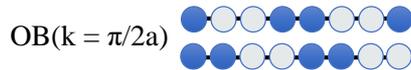


•  $\mathbf{k} = 0$



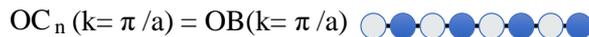
Orbitales de Bloch OB  
CLOB  
↓  
Orbitales de cristal OC

•  $\mathbf{k} = \pm \pi/2a$

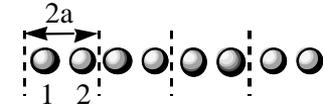


Orbitales de Bloch OB  
CLOB  
↓  
Orbitales de cristal OC

•  $\mathbf{k} = \pm \pi/a$



Maille de paramètre  $2a$



OC ( $k=0$ ) = OB(1) ( $k=0$ ) - OB(2) ( $k=0$ )



OC ( $k=0$ ) = OB(1) ( $k=0$ ) + OB(2) ( $k=0$ )



OC<sub>-</sub> ( $k = \pi/2a$ ) = OB(1) ( $k = \pi/2a$ ) - OB(2) ( $k = \pi/2a$ )

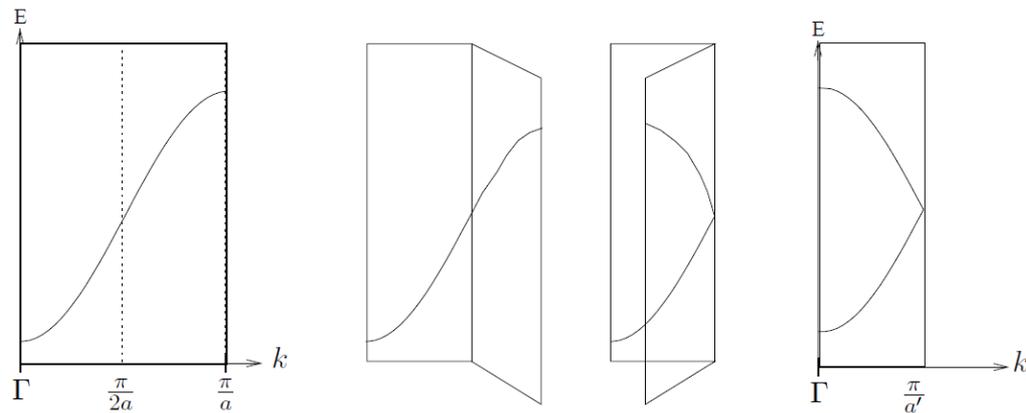
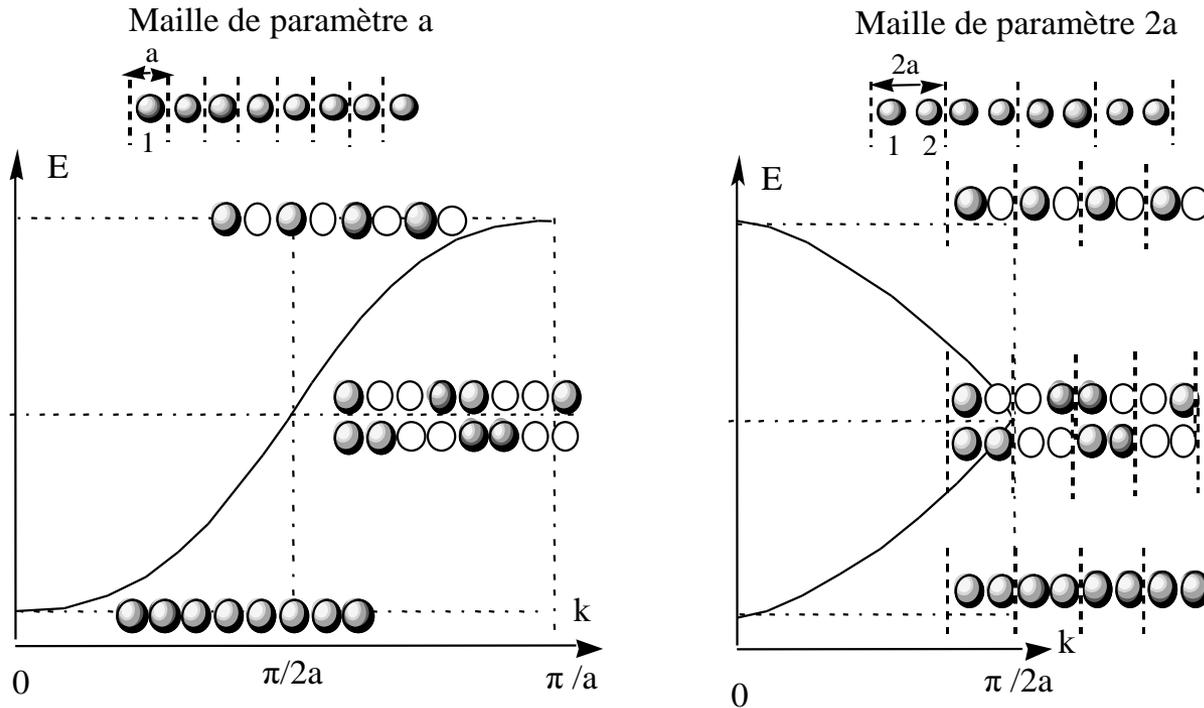


OC<sub>+</sub> ( $k = \pi/2a$ ) = OB(1) ( $k = \pi/2a$ ) + OB(2) ( $k = \pi/2a$ )



# Cohésion dans les solides covalents

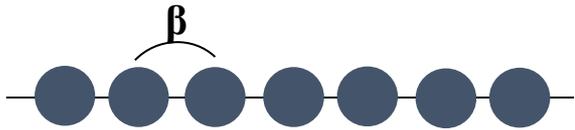
- **Système 1D : influence du paramètre de maille**



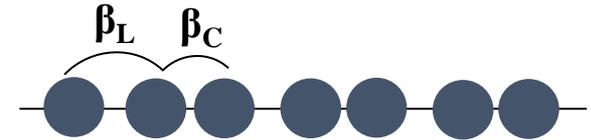
# Cohésion dans les solides covalents

- **Système 1D : dimérisation**

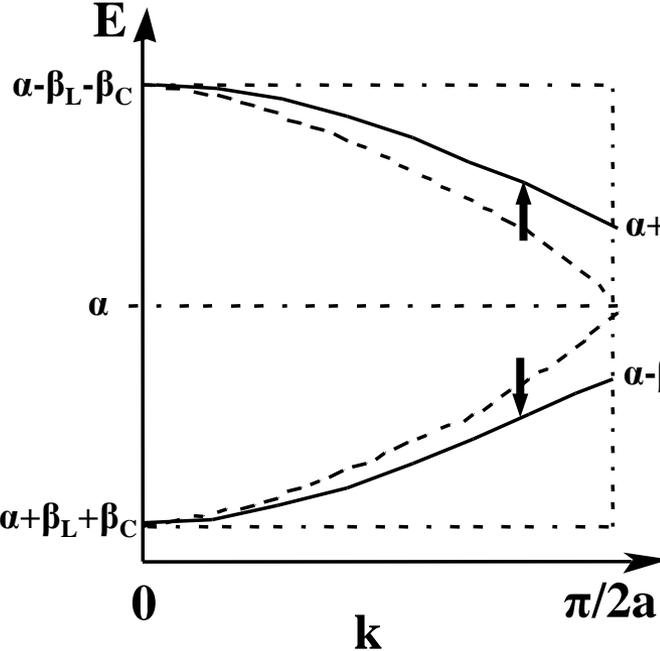
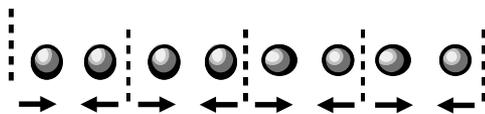
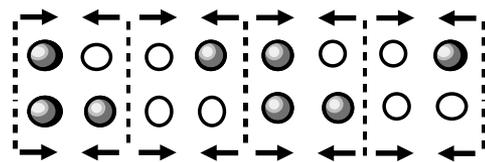
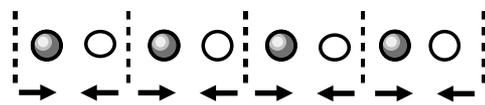
Dimérisation d'une chaîne  $H_n$  : distorsion de Peierls



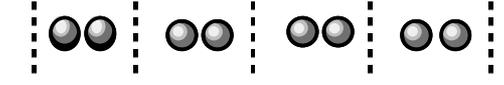
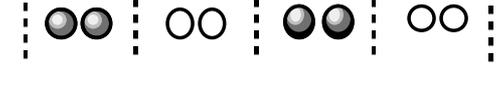
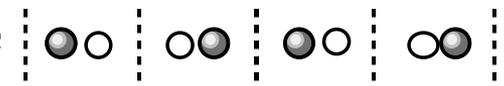
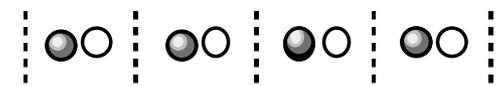
on suppose  $2\beta = \beta_L + \beta_C$



OC non dimérisées



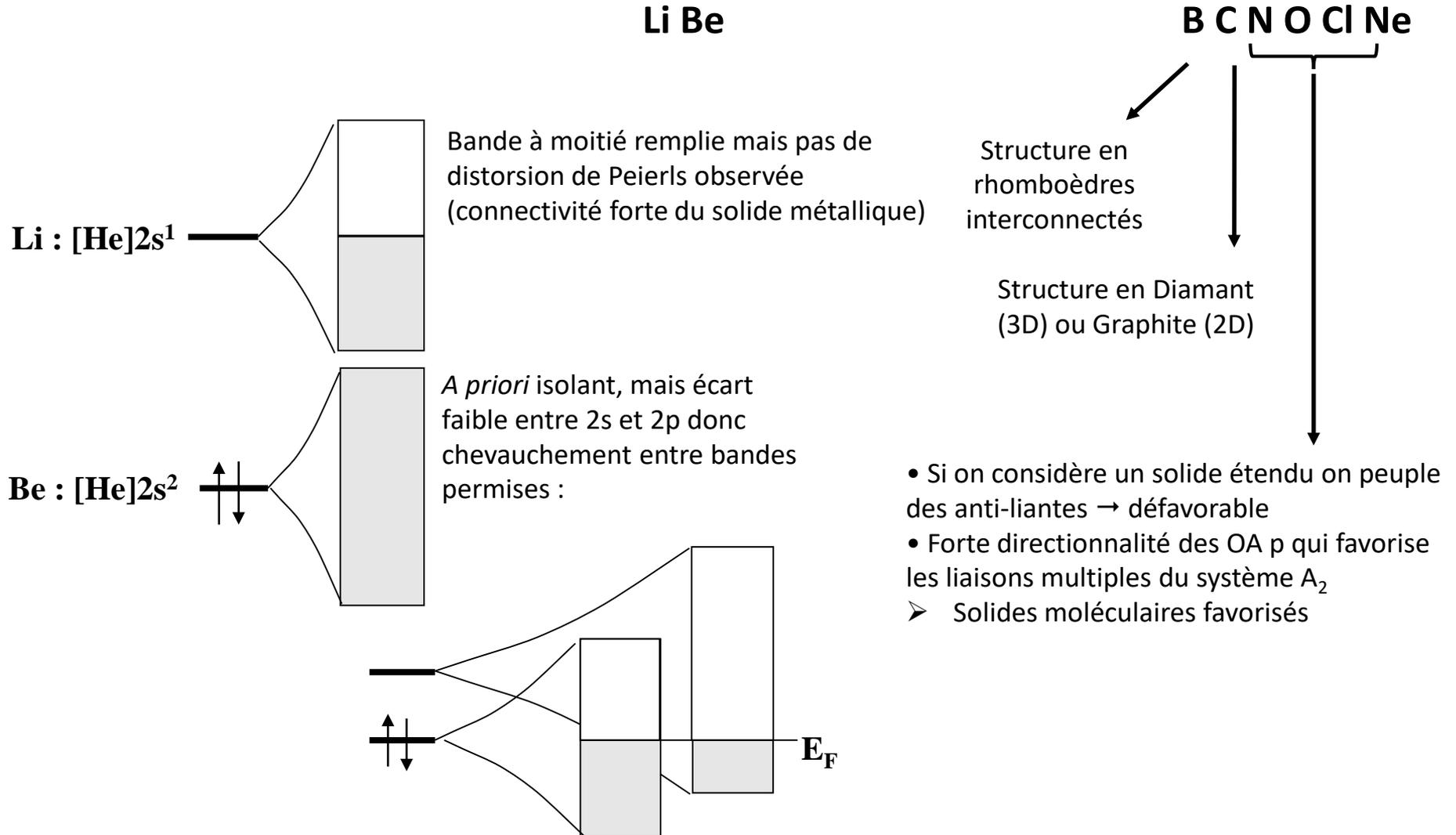
OC dimérisées



➤ Gain en énergie quand la bande est à moitié remplie (cas de  $H_2$ , de  $H(CH)_nH$ )

# Cohésion dans les solides

## • Évolution de la liaison chimique le long d'une ligne



# Cohésion dans les solides

- Évolution de la liaison chimique le long d'une colonne du bloc p

## Structure électronique : [GR] ns<sup>2</sup> np<sup>2</sup>

C

Haut de la colonne : en symétrie T<sub>d</sub>, l'interaction sp permet d'augmenter considérablement l'énergie de cohésion

Si

Ge

Milieu de la colonne : diminution de l'interaction s-p (pour la forme covalente)  
↪ diminution du gap, existence de variétés allotropiques

Sn

Bas de la colonne : l'écart important entre ns et np rend ce mécanisme inopérant  
↪ structures à forte coordinence favorisées, comportement métallique

Pb

## Structure électronique : [GR] ns<sup>2</sup> np<sup>x</sup> avec 3 ≤ x ≤ 5

N O F

Haut de la colonne : formation de dimères  
formation de clusters avec 6-x liaisons par atome

P S Cl

Milieu de la colonne : formation de chaînes  
développement de liaisons covalentes dans 1 ou 2D  
existence de variétés allotropiques

As Se Br

Sb Te I

Bi Po At

Bas de la colonne : comportement métallique

# Les propriétés des solides

## • Bibliographie

- L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson 1997 ; bien pour pas mal de propriétés, en particulier assez clair pour le magnétisme
- Casalot, Durupthy, *Chimie Inorganique (livre gris)*, synthèse concise des différentes notions de magnétisme
- C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 2007, physique, vision très utile sur les jonctions p-n.
- H. Rosenberg, *The solid state*, Oxford University Press, 1990, physique pas trop calculatoire, assez clair et détaillé sur la jonction p-n

### • Les propriétés électriques

- connaître les principales notions impliquées dans la conductivité
- relier propriétés de conductivité et diagrammes de bandes
- connaître quelques concepts en lien avec les applications des supraconducteurs
- identifier les propriétés liées aux matériaux piézoélectriques, ferroélectriques et supraconducteurs

### • Les propriétés magnétiques

- connaître les principales catégories de matériaux magnétiques
- faire le lien entre propriétés magnétiques macroscopiques et structure microscopique

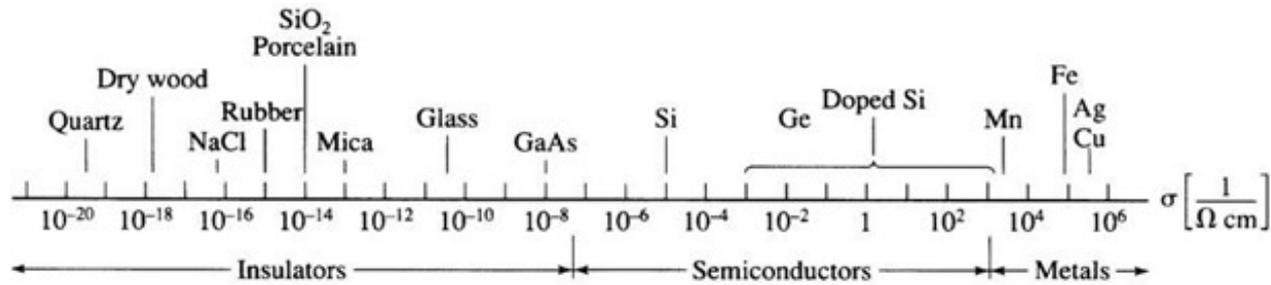
# Propriétés électriques

## • Conductivité électrique

Capacité d'un solide soumis à une différence de potentiel entre ses extrémités à conduire le courant. Inversement, la résistivité est la capacité à s'y opposer.

Un solide réel conduit toujours un peu le courant mais au dessus d'une certaine résistivité ( $\sim 10^8 \Omega \text{ cm}$ ) on parlera d'**isolant** alors que les **semi-conducteurs** et **conducteurs** ont une résistivité allant de  $\sim 10^8$  à  $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ .

Le courant est le résultats du déplacement d'ensemble, à travers le solide, de particules chargées ou **porteurs de charges**.



$$\text{Loi d'Ohm : } J = \sigma E = nq\mu E$$

J : densité de courant

$\sigma$  : conductivité

E : champ électrique

n : densité de porteur de charge

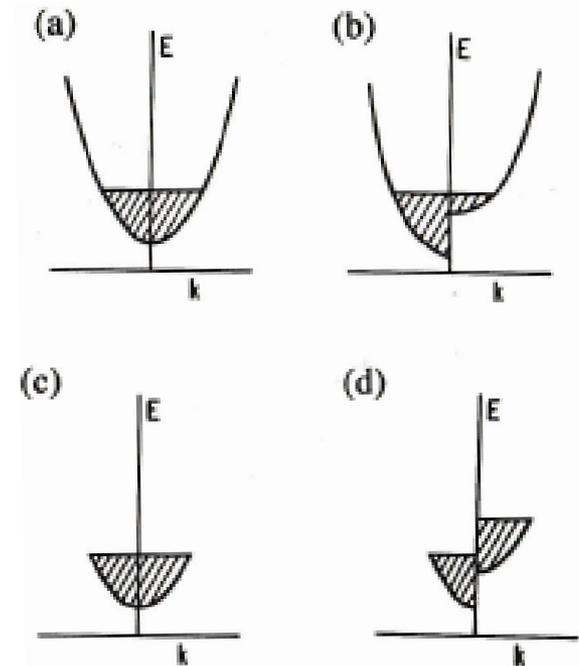
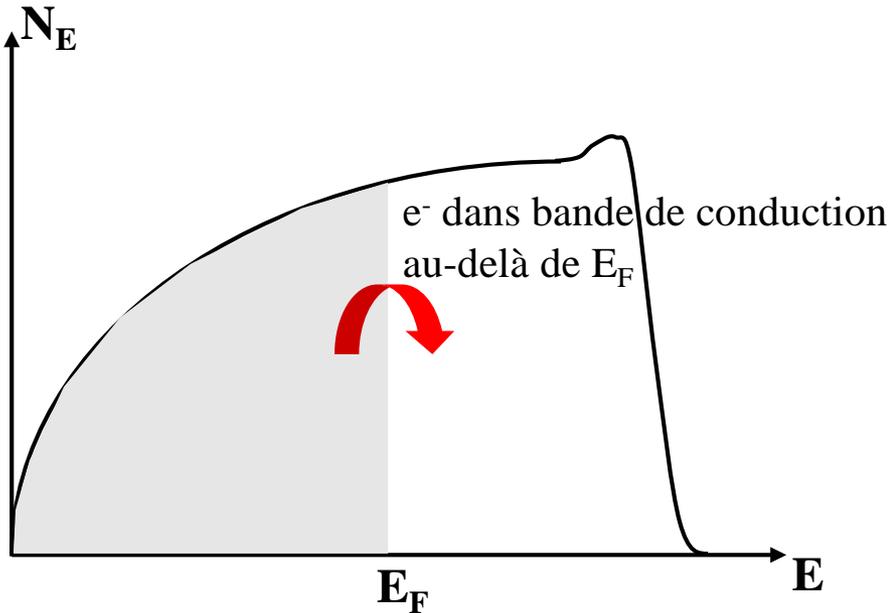
q : charge du porteur de charge

$\mu$  : mobilité des porteurs

# Propriétés électriques

## • Conductivité électronique : cas des métaux

- les métaux : modèle du gaz d'e<sup>-</sup> presque libres



$E = 0$  chaque  $k$  est compensé par son vecteur symétrique (a et c)

$E \neq 0$  pas de compensation exacte entre mouvements des électrons (b : conducteur, d : isolant)

➤  $\sigma$  dépend de la densité d'état au niveau de Fermi

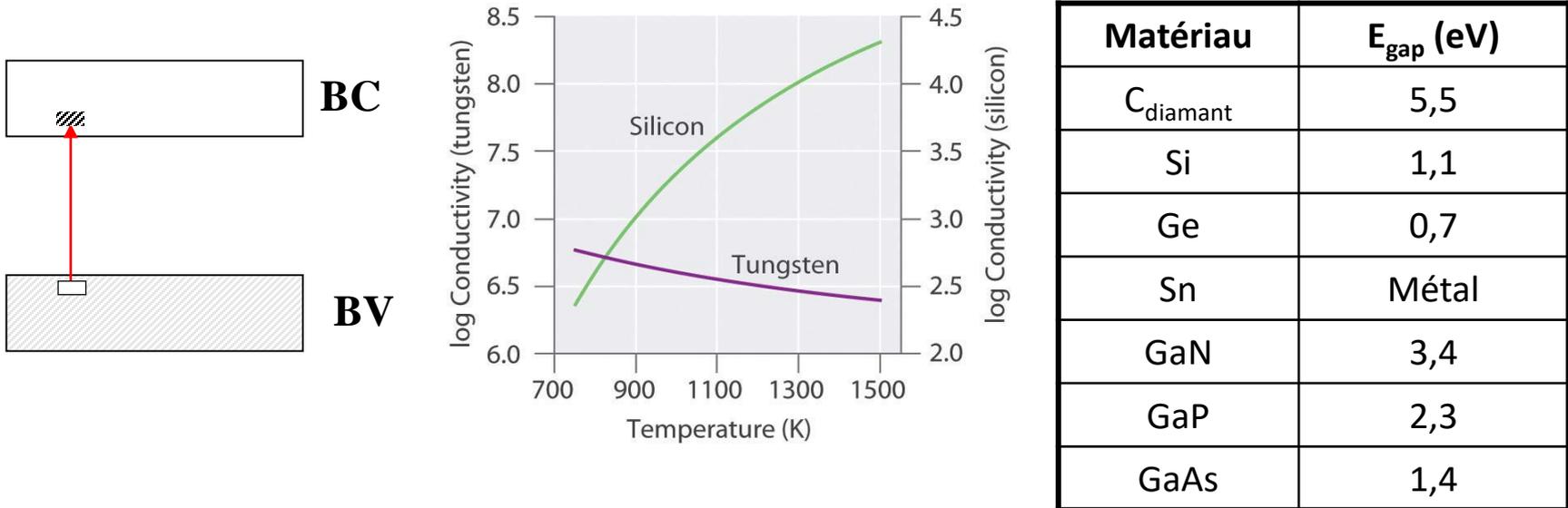
- les électrons perdent de l'énergie avec les défauts du cristal : augmente l'**effet Joule**

- la conductivité diminue quand  $T$  augmente (interaction avec les phonons)

# Propriétés électriques

## • Conductivité électronique : cas des semi-conducteurs

conductivité des semi-conducteurs **intrinsèques** :



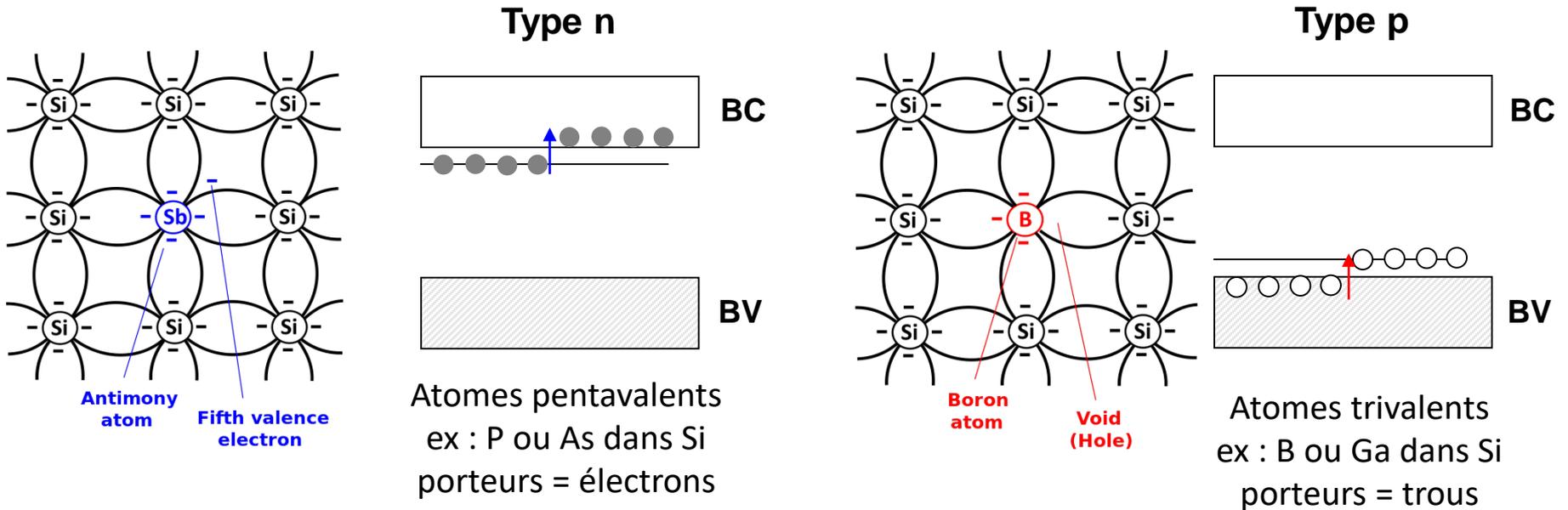
- Électrons de la BV promus dans la BC par agitation thermique selon la loi de Boltzmann  
↪ augmentation du nombre de porteurs de charge avec la température et donc de  $\sigma$ .

- Il n'y a pas de définition précise pour une E<sub>g</sub> seuil entre isolant et semi-conducteur. Dans la littérature, on trouve souvent 3 ou 4 eV comme valeur retenue. Une définition moins arbitraire serait de considérer qu'un semi-conducteur est tel que, par exemple :  $E_{\text{gap}} < 100 k_B T = 2,6 \text{ eV}$  (à 300 K) (Casalot - Durupthy)

# Propriétés électriques

## • Conductivité électronique : cas des semi-conducteurs

conductivité des semi-conducteurs **extrinsèques (ou dopés)** :



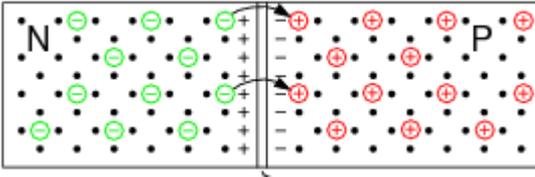
N.B. : très petites quantités de dopant suffisantes (ex : 1 B pour  $10^5$  Si permet de multiplier la conductivité par  $10^3$ )

Remarque : la non-stœchiométrie peut être vue comme un dopage extrinsèque du semi-conducteur oxyde parfait. ex :  $Zn_{1+x}O = x Zn^{2+} + 2x e^- + ZnO$  (SC type n)

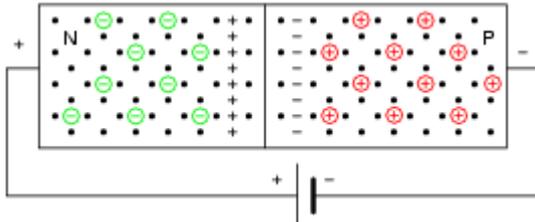
# Propriétés électriques

- **Conductivité électronique : cas des semi-conducteurs**

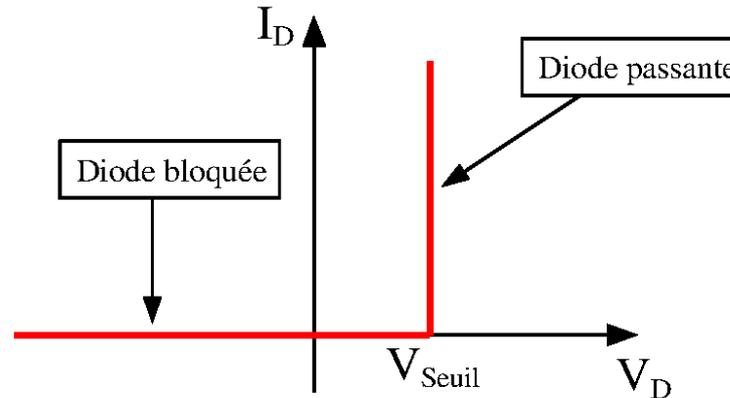
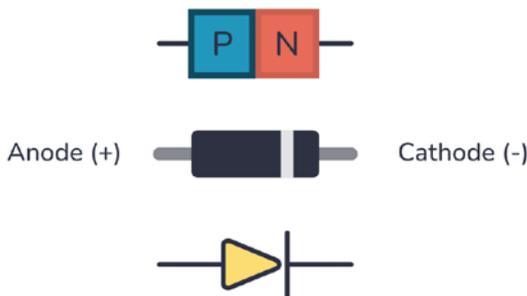
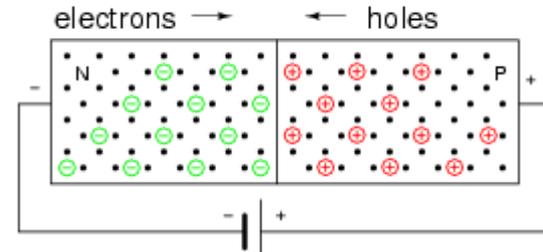
**Jonction *p-n*** : recombinaison des paires de porteurs dans une zone de déplétion



**Polarisation inverse :**



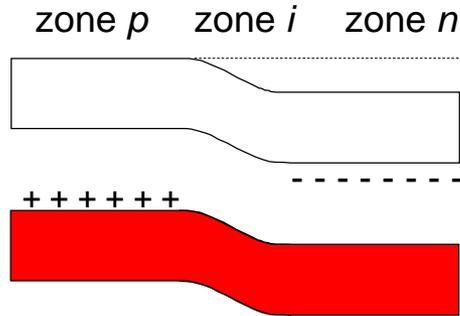
**Polarisation directe :**



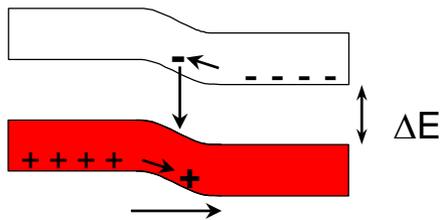
# Propriétés électriques

- Conductivité électronique : cas des semi-conducteurs

## Jonction p-n à l'équilibre



### Annihilation de paires : courant de recombinaison

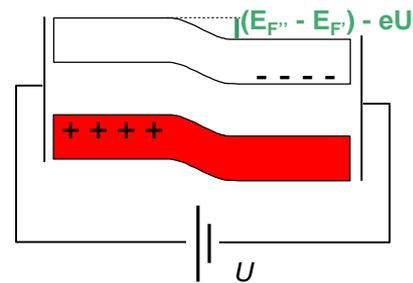


la barrière énergétique est la différence  $(E_{F'} - E_{F'})$  entre les zones p et n

Courant par recombinaison au niveau de la jonction, compensé par la création de paires de porteurs : équilibre entre les deux.

## Jonction p-n polarisée

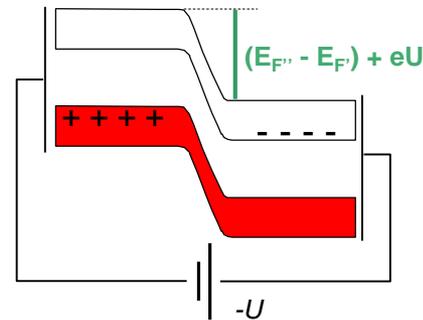
### Polarisation directe



la différence d'énergie à la jonction n'est plus que :  $(E_{F'} - E_{F'}) - eU$

⇒ **jonction passante**

### Polarisation inverse



la différence d'énergie à la jonction est désormais :  $(E_{F'} - E_{F'}) + eU$

⇒ **jonction bloquante**

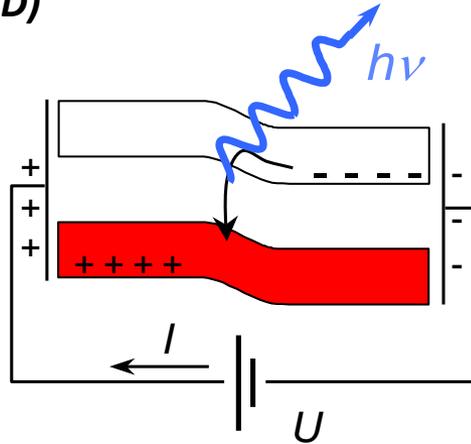
# Propriétés électriques

- **Conductivité électronique : cas des semi-conducteurs**

## Applications optiques de la jonction p-n

### - la diode électroluminescente (LED)

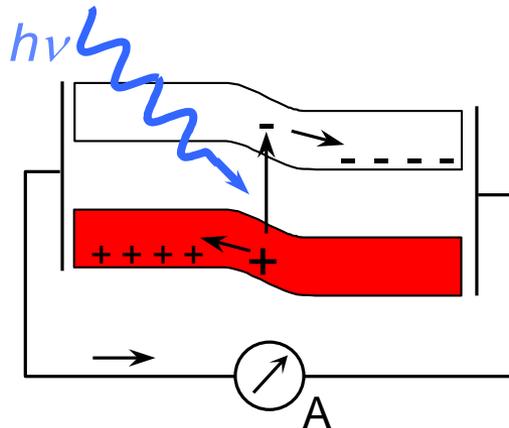
sous polarisation directe, le courant de recombinaison provoque l'émission de photons d'énergie  $h\nu = \Delta E$



ajustement du  $\Delta E$  de GaAs :

GaAs	0,87 $\mu\text{m}$	IR
GaAs <sub>0,6</sub> P <sub>0,4</sub>	0,65 $\mu\text{m}$	rouge
GaAs <sub>0,35</sub> P <sub>0,65</sub>	0,63 $\mu\text{m}$	orange
GaAs <sub>0,15</sub> P <sub>0,85</sub>	0,59 $\mu\text{m}$	jaune
GaP	0,56 $\mu\text{m}$	vert

### - la pile photovoltaïque



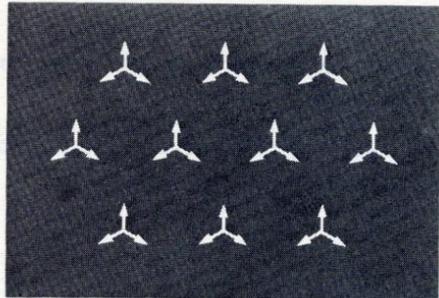
sous illumination d'énergie,  $h\nu = \Delta E$ , des électrons peuvent être promu dans la bande de conduction, ils se déplacent alors vers la zone n et peuvent être utilisés pour générer un courant

semi-conducteur : Si,  $\Delta E = 1,1 \text{ V}$   
rendement = 10-15 %

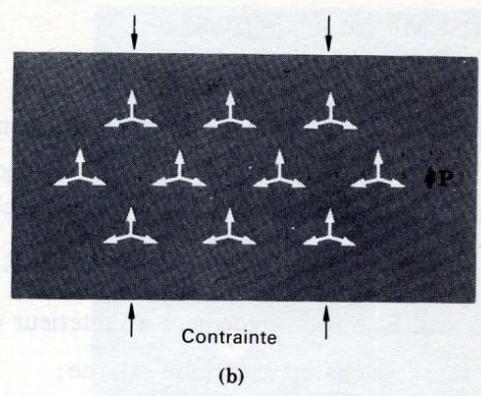
# Propriétés électriques

## • Piézo- et ferroélectricité

### - les diélectriques piézoélectriques



(a)



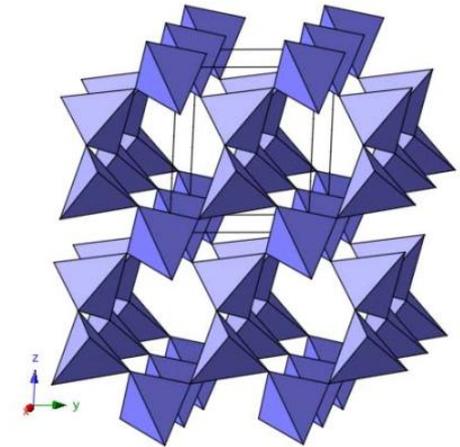
(b)

- maille du diélectrique non centrosymétrique
- peut se polariser sous l'influence d'une action mécanique
- sensible à une variation de taille de 1/1000
- utilisation de l'effet piézoélectrique inverse pour horloges, microbalances

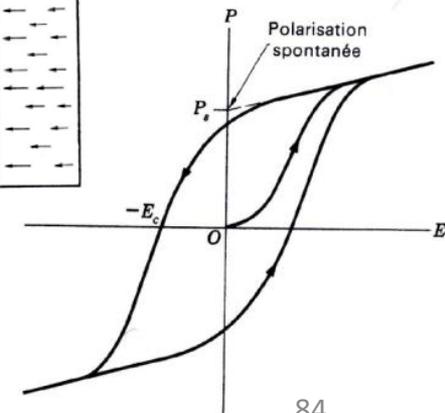
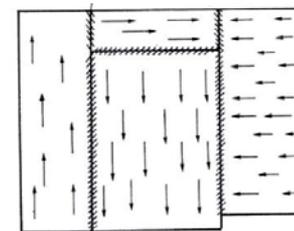
### - les diélectriques ferroélectriques

- peuvent se polariser sous l'influence d'un champ électrique
- conserve la polarisation en absence de champ électrique, par domaines
- constante diélectrique élevée : utilisation dans les condensateurs ( $\text{BaTiO}_3$ ), hystérèse : mémoires...

Remarque : il existe une température critique de passage à la ferroélectricité



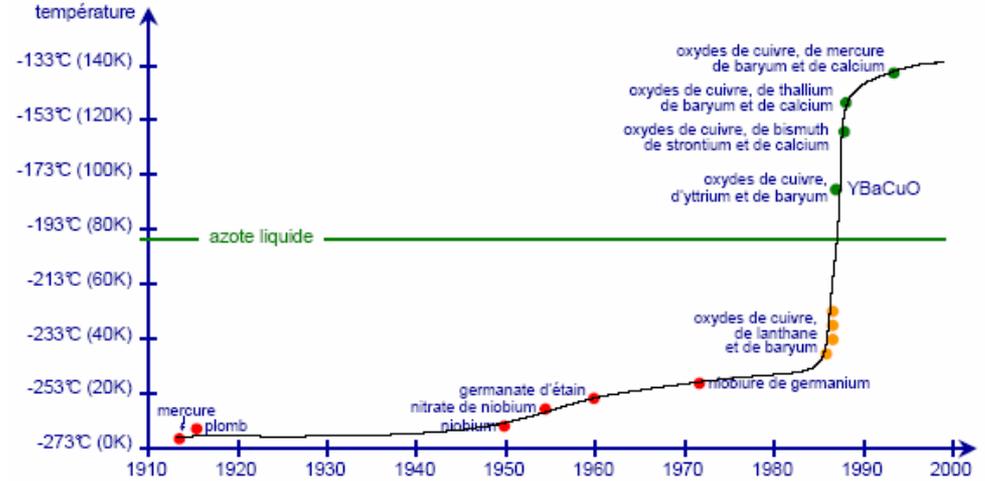
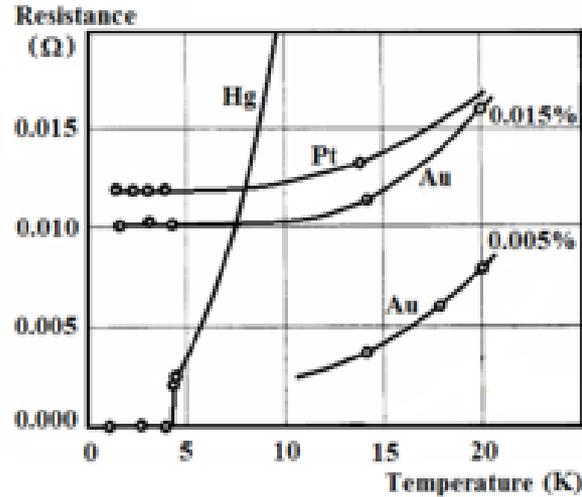
Structure du quartz  $\alpha$



# Propriétés électriques

- **Supraconductivité**

Résistivité nulle en dessous de  $T_C$

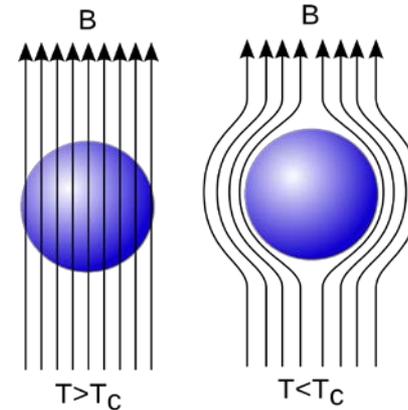


- absence d'effet Joule : application pour faire circuler des courants intenses (ex : génération de champs magnétiques intenses)

Lignes de  $\vec{B}$  repoussées hors solide : Effet Meisner

diamagnétique parfait ( $\chi = -1$ )

- application à la lévitation magnétique



# Propriétés magnétiques

## • Magnétisme

Toute substance soumise à l'action d'un champ magnétique  $\mathbf{B}$  (en Tesla) acquiert un moment magnétique (ou aimantation)  $\mathbf{M}$  (en  $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ )

Excitation magnétique :  $\mathbf{H} = 1/\mu \mathbf{B}$   
avec  $\mu$  perméabilité du milieu

et  $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} = \chi / \mu \mathbf{B}$

avec  $\chi$  la susceptibilité magnétique par unité de volume

- si  $\chi < 0$  la substance est diamagnétique (repoussée vers les zones de champ faible)
- si  $\chi > 0$  la substance est paramagnétique (attirée vers les zones de champ fort)

Grandeur molaire :  $\chi_M = \chi \times V_m$

## • Diamagnétisme

En l'absence d'électrons non appariés, les solides sont diamagnétiques.

Effet d'induction lors de la rotation des  $e^-$  autour du noyau :

$$\chi_{M,D} = -\mu_0 e^2 N_A Z r^2 / 6 m_e \sim -10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

→ susceptibilité négative et indépendante de T

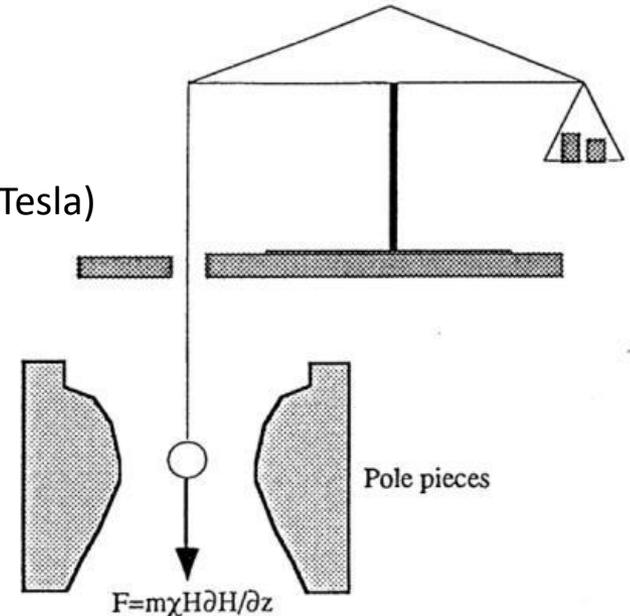


Fig. . Schematic diagram of a Faraday balance.



Lévitiation d'une grenouille dans un champ magnétique de 16 T (IGNobel 2000)

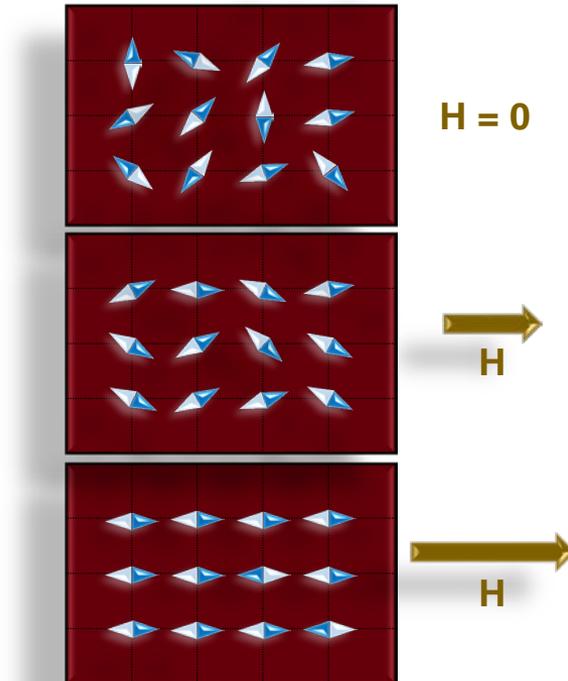
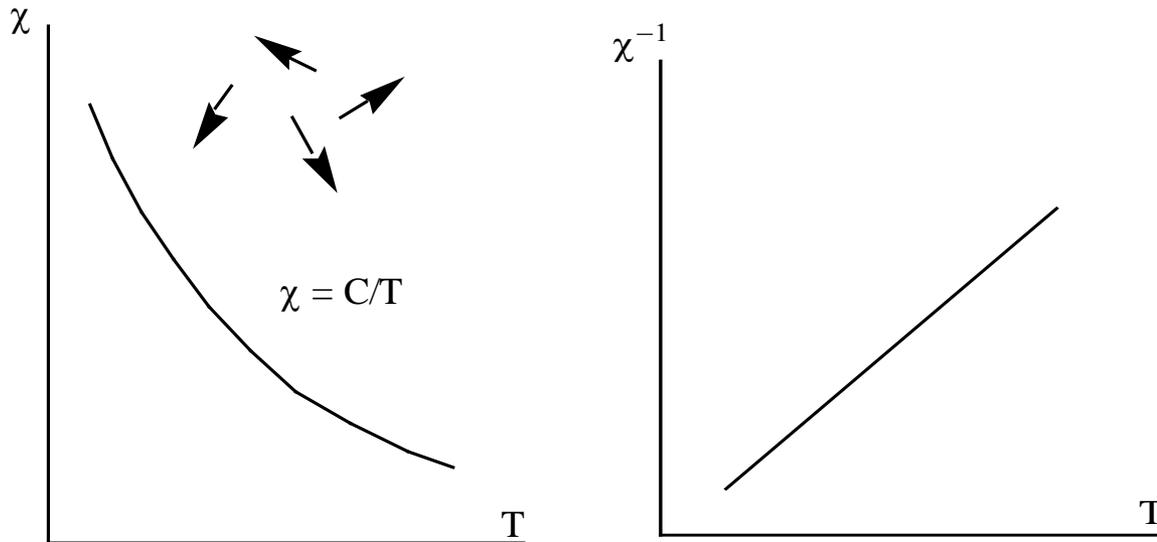
<https://www.youtube.com/watch?v=KlJsVqc0ywM>

# Propriétés magnétiques

## • Paramagnétisme

Matériaux présentant des électrons non appariés sans interactions avec leurs voisins (couplage  $|J| \ll kT$ ) :  $\chi_{M,P} \sim 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Loi de Curie :  $\chi_{M,P} = C/T$  avec  $C$  : constante de Curie ( $\text{K} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$ )



Deux théories expliquent le paramagnétisme des ions libres :

- théorie cinétique développée par Langevin
- théorie quantique s'appuyant sur l'effet Zeeman

Paramagnétisme des électrons libres dans les métaux :

- paramagnétisme de Pauli, les électrons vont dans des niveaux d'énergie plus élevés pour aligner leur spin
  - effet pas assez intense pour expliquer les propriétés des matériaux ferromagnétiques

# Propriétés magnétiques

## • Ordre magnétique

Cas des matériaux présentant des électrons non appariés interagissant avec leurs voisins (couplage  $|J| \gg kT$ )

### • $J > 0$ : ordre ferromagnétique

valable pour  $T < T_C$  (température de Curie), au-delà, le solide devient paramagnétique

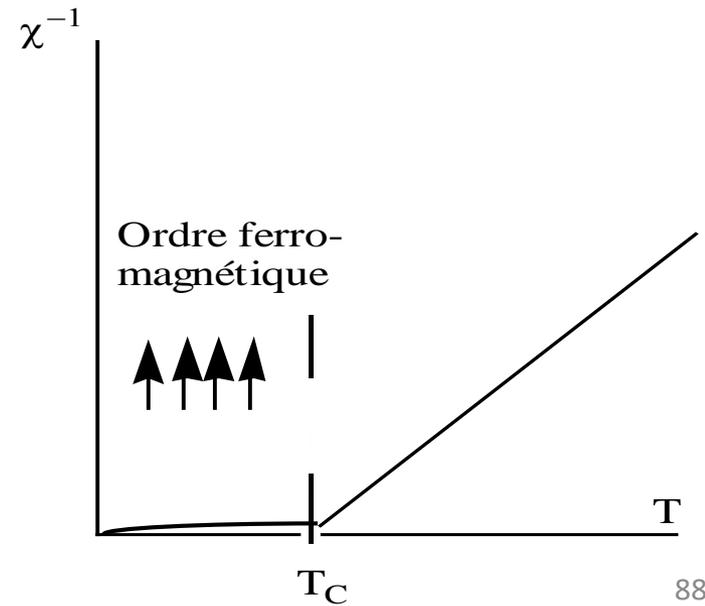
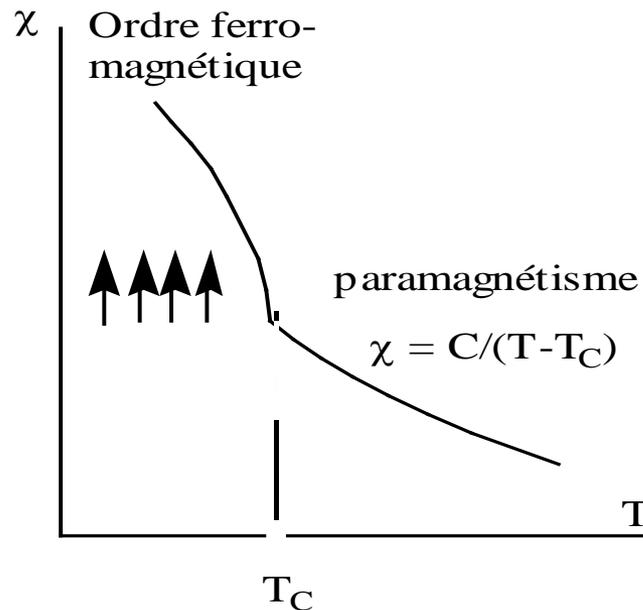
Loi de Curie-Weiss :  $\chi_M = C/(T-T_C)$

Fe  $T_C = 1043$  K

Ni  $T_C = 627$  K

Co  $T_C = 1388$  K

CrO<sub>2</sub>  $T_C = 392$  K



# Propriétés magnétiques

## • Ordre magnétique

Cas des matériaux présentant des électrons non appariés interagissant avec leurs voisins ( $|J| \gg kT$ )

•  $J < 0$  et spins tous égaux : **ordre antiferromagnétique** valable pour  $T < T_N$  (température de Néel), au-delà le solide devient paramagnétique

Loi de Curie-Weiss :  $\chi_M = C/(T-T_C)$  ( $T_C < 0$ )

Cr  $T_N = 308$  K

FeO  $T_N = 198$  K  $T_C = -570$  K

NiO  $T_N = 525$  K  $T_C = -2000$  K

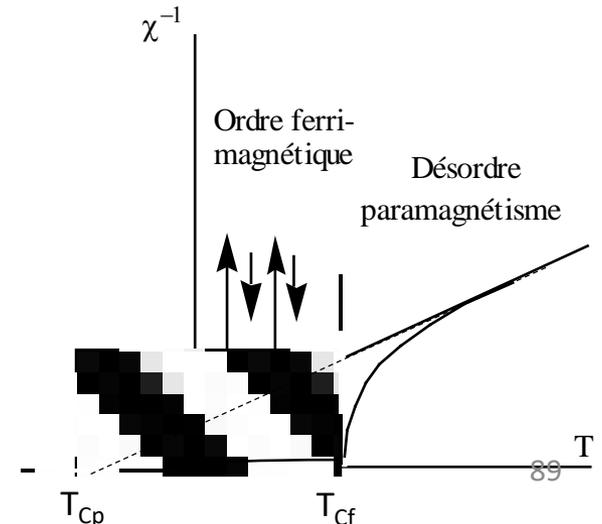
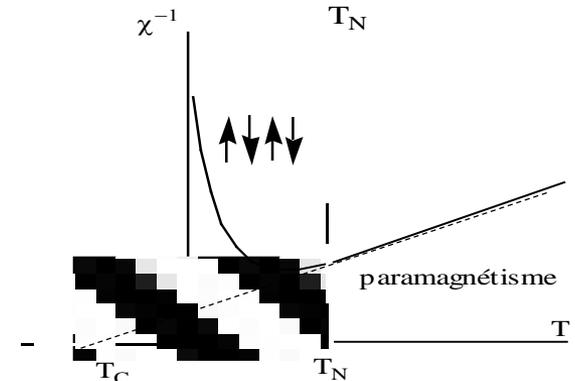
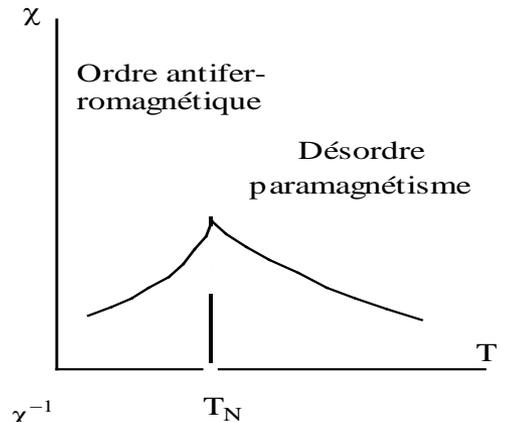
•  $J < 0$  et spins différents : **ordre ferrimagnétique** valable pour  $T < T_{Cf}$  (température de Curie ferrimagnétique), au-delà le solide devient paramagnétique

Loi de Curie-Weiss  $\chi_M = C/(T-T_{Cp})$  ( $T_{Cp} < 0$ )

MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  $T_{Cf} = 573$  K

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $T_{Cf} = 858$  K

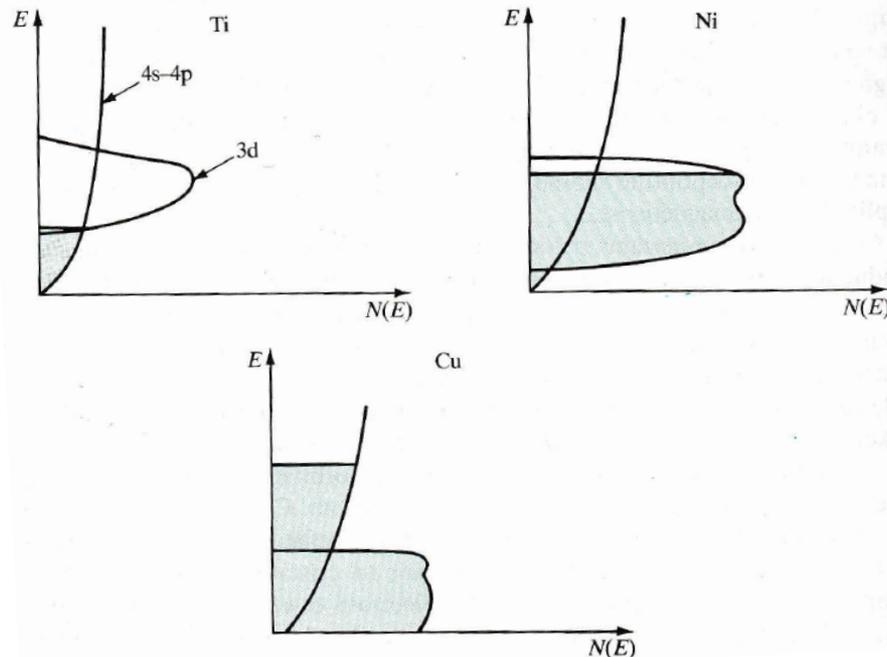
Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>  $T_{Cf} = 564$  K



# Propriétés magnétiques

## • Ferromagnétisme dans les métaux

- Pour quelques métaux seulement : Fe, Co, Ni et quelques lanthanides.
- S'explique à partir des électrons non appariés de la bande de conduction : métaux présentant des bandes 3d peu diffuses (plus étroites que 4s/4p) et à proximité du niveau de Fermi
  - plus grande densité d'états quasi-dégénérés et donc il est moins coûteux d'avoir de nombreux électrons non appariés
- N.B. : 4d et 5d trop diffuses

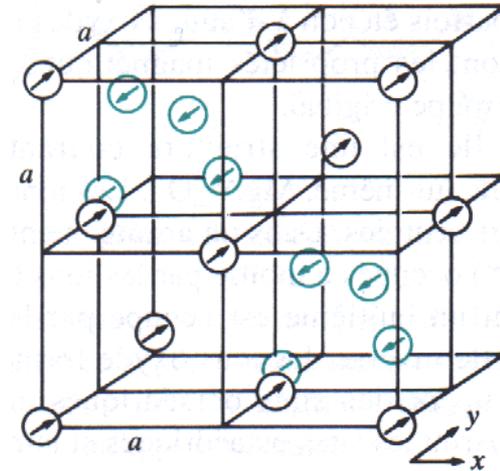
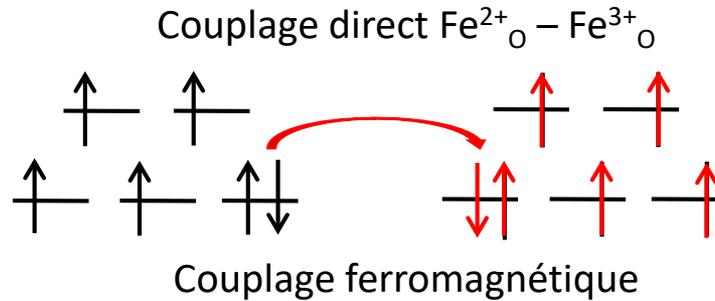
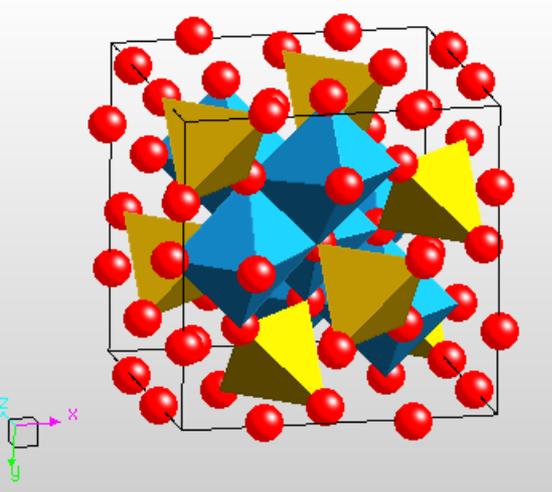


exemple de diagrammes de bandes expliquant que seul Ni est ferromagnétique

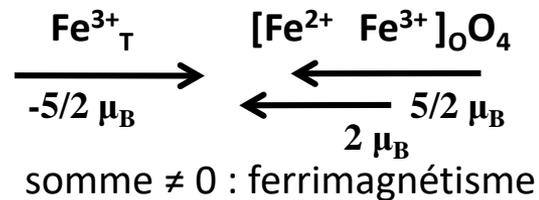
# Propriétés magnétiques

## • Couplage

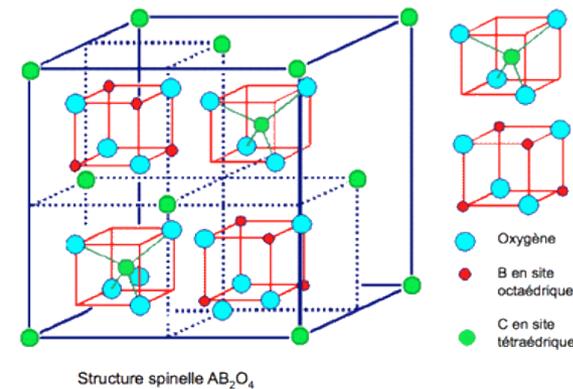
Exemple de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de structure spinelle inverse :  $\text{Fe}^{3+}_\text{T}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_\text{O}\text{O}_4$



Couplage  $\text{Fe}^{3+}_\text{T} - \text{Fe}^{3+}_\text{O}$  : superéchange à  $125^\circ$   
Couplage antiferromagnétique

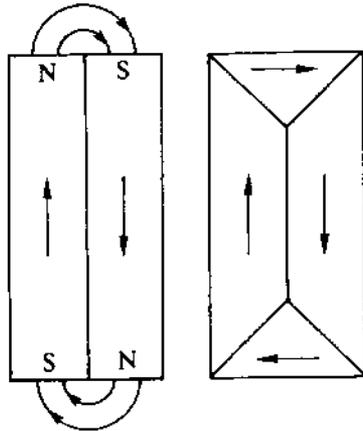


- Site tétraédrique
- Site octaédrique

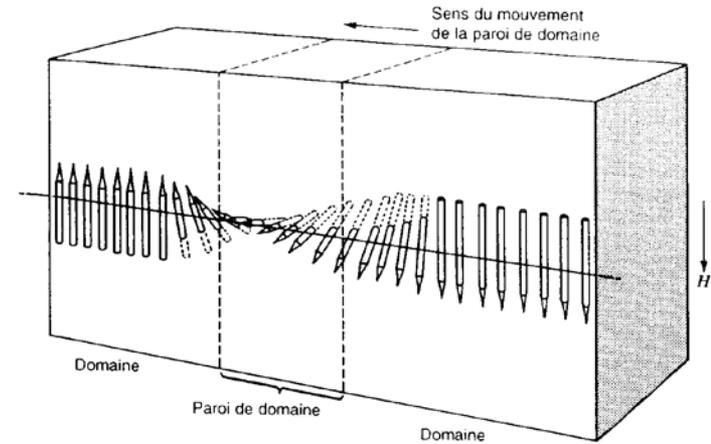


# Propriétés magnétiques

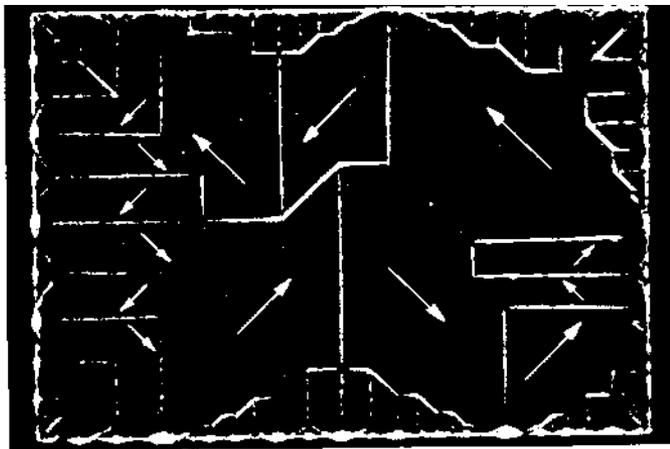
- Domaines magnétiques



Existence de domaines : minimisation de l'énergie en fermant les lignes de champ



Paroi de domaine (paroi de Bloch)



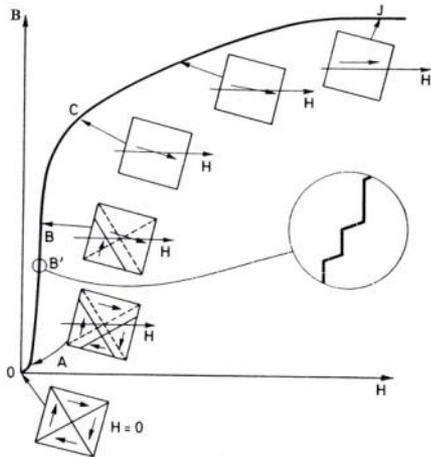
Domaines magnétiques dans un monocrystal de Ni



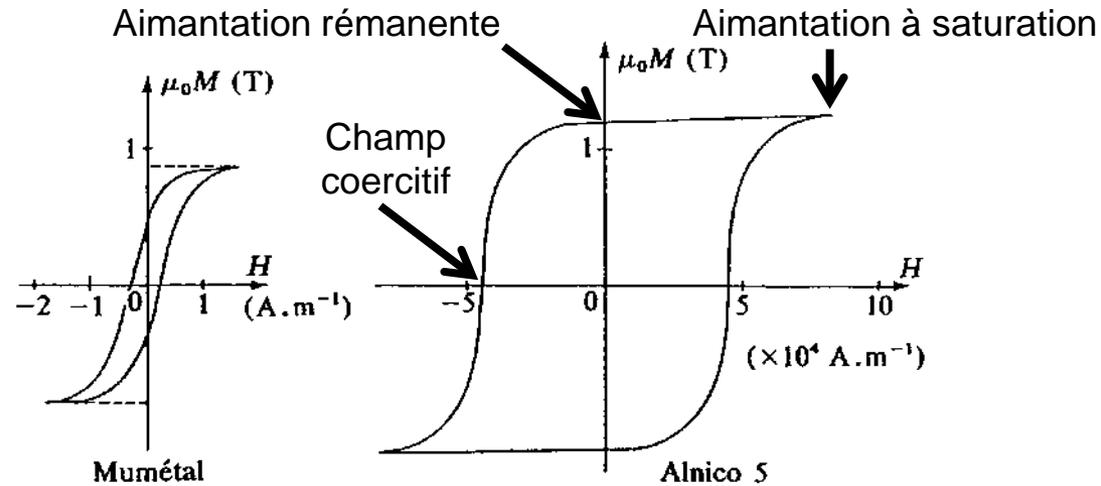
Croissance des domaines sous champ B, dans un grenat

# Propriétés magnétiques

## • Courbes d'aimantation



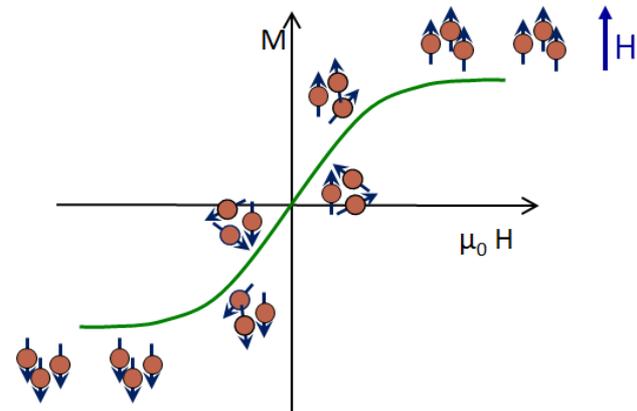
Première courbe d'aimantation de Fe



Exemples de matériau magnétique doux (gauche) et magnétique dur (droite)

### Exemples d'applications :

- Aimants permanents (ferrites, alliages néodyme-bore)
- Boussoles (oxyde de fer : magnétite)
- Bandes magnétiques (oxyde de chrome ou de fer, magnétophones/scopes, tickets de métro)
- Noyaux de transformateur (ferrites)
- Mémoires d'ordinateur (grenats, CoPt)



Superparamagnétisme : lorsque la taille des nanoparticules est inférieure ou égale à celle d'un domaine magnétique.

# Intermède : propriétés mécaniques, couleurs et nanoparticules

## • Bibliographie

- L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson 1997 ; bien pour pas mal de propriétés.
- A. Casalot, A. Durupthy, *Chimie Inorganique*, Hachette, H-Prépa, n'aborde pas tout mais donne quelques valeurs numériques bienvenues.
- C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, 2007, physique.
- J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 2011, référence sur les interactions intermoléculaires.
- R. Hunter, *Foundations of colloid science*, 2001, Oxford University Press, ouvrage généraliste sur les colloïdes.
- <https://questionsdecouleur.wordpress.com/> blog qui vulgarise quelques explications

### • Les propriétés mécaniques

- différencier les différents régimes caractérisant les propriétés mécaniques d'un matériau
- associer une description microscopique aux propriétés macroscopiques

### • Les propriétés optiques

- associer les principaux phénomènes à l'origine de la couleur des matériaux à des modèles simples

### • Nanoparticules

- donner une explication aux principales propriétés liées à l'échelle nanométrique
- expliquer la stabilité colloïdale et proposer des techniques de stabilisation/déstabilisation de dispersions colloïdales

# Propriétés mécaniques

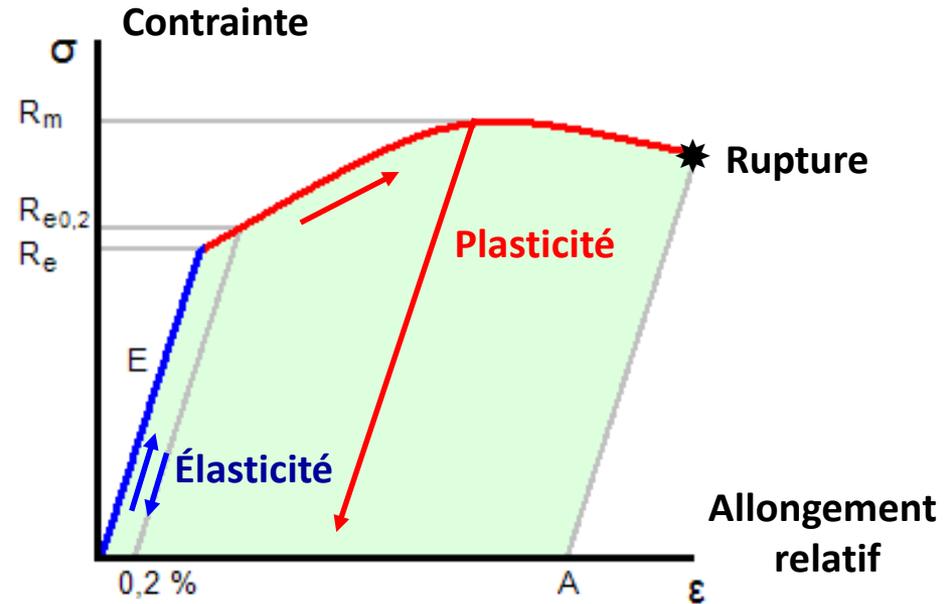
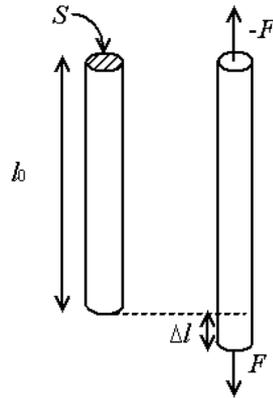
**Contrainte :**

$$\sigma = F/S$$

(traction, compression, cisaillement)

**Allongement relatif :**

$$\varepsilon = \Delta l/l_0$$



**Élasticité** : capacité d'un solide à se déformer sous une contrainte extérieure ; cette déformation est réversible et disparaît en l'absence de la contrainte.

**Plasticité** : capacité à se déformer de manière irréversible sous une contrainte extérieure trop importante.

**Rupture** : perte d'unité du solide lorsque la déformation plastique n'est plus possible (rupture fragile si 0 déformation plastique : cas des cristaux ioniques)

# Propriétés mécaniques

- **Élasticité**

- L'allongement est proportionnel à la contrainte :

Loi de Hooke :  $\sigma = E \varepsilon$ , où E est le module d'Young (en Pa)

<b>Matériau (polycristallin)</b>	<b>Module de Young (GPa)</b>
Aluminium	69
Fer	196
Plomb	14
Acier	220
Diamant	1000
Bois	~ 10
Caoutchoucs	0,7 à 4

- Pour les solides classiques,  $\Delta l/l$  ne dépasse pas 1 %

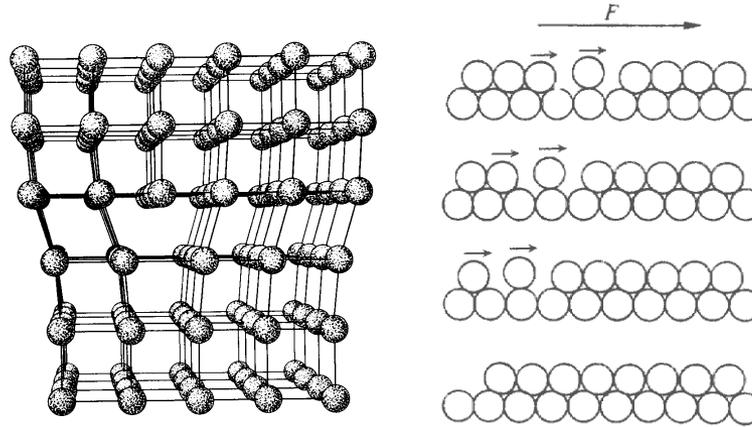
# Propriétés mécaniques

## • Plasticité

- Matériaux plastiques : métaux, matières plastiques
- Matériaux fragiles : solides covalents, ioniques et moléculaires

<b>Métaux</b>	<b>vs</b>	<b>Solides covalents/ioniques</b>
<b>Liaisons non dirigées</b>		<b>Liaisons dirigées</b>
<b>Plasticité</b>		<b>Fragilité</b>

- Glissement dans les cristaux métalliques grâce aux dislocations



- La propagation d'une dislocation peut être bloquée par la présence d'impuretés ou d'une autre dislocation
- ↳ les dislocations étant générées plus facilement à  $T$  élevée, l'écroutissage à chaud des métaux/alliages permet d'augmenter leur dureté

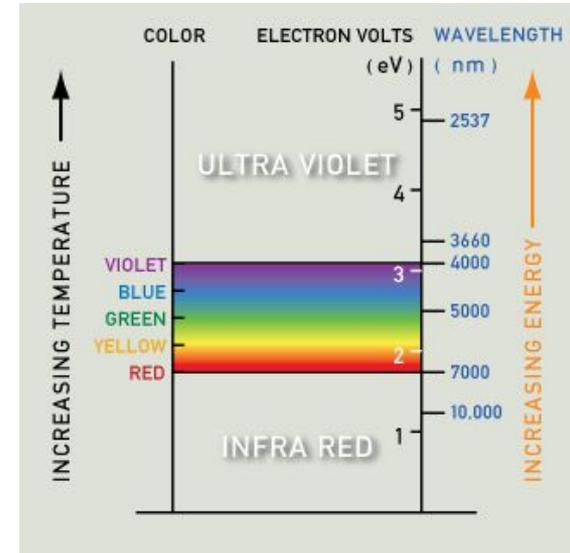
# Propriétés optiques

## • Couleur des solides

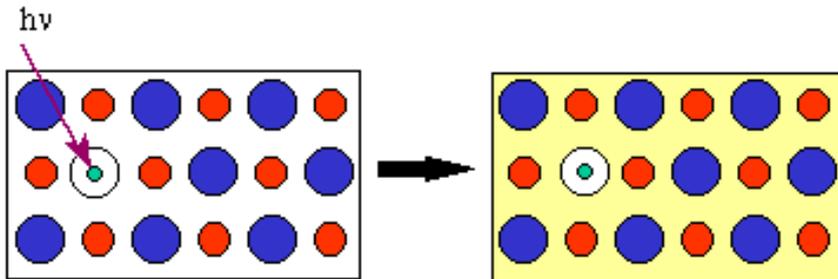
Nombreux cas impliquant des phénomènes très différents :

- Couleur des solides moléculaires
- Centres colorés dans les solides ioniques
- Impuretés métalliques dans les solides iono-covalents
- Couleur des métaux
- Couleur des semi-conducteurs

Ordre de grandeur : spectre visible : 1,7 eV – 3,3 eV



Rappel sur les centres colorés :



● Ion Cl<sup>-</sup>      ● Ion Na<sup>+</sup>

○ Centre F (= e<sup>-</sup> piégé par une lacune de Cl<sup>-</sup>)

Composé	$\lambda_{\max}$ (nm)	couleur	paramètre a (Å)
LiCl	390	jaune-vert	5,13
NaCl	460	jaune-brun	5,64
KCl	565	violet	6,29
RbCl	620	bleu-vert	6,58

N.B. : l'absorption dépend de la distance anion-cation.

# Propriétés optiques

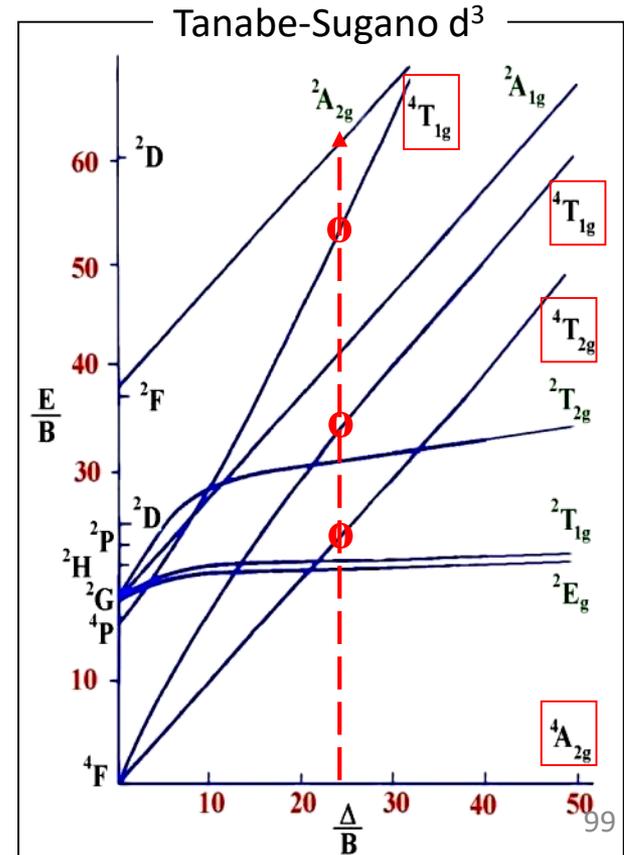
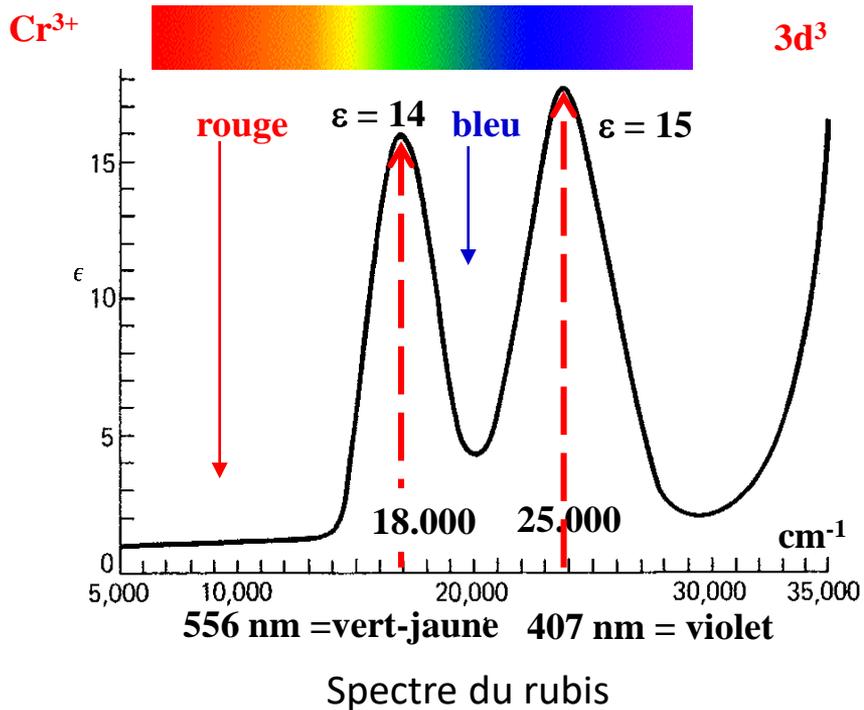
## • Couleur des solides iono-covalents

Rôle des impuretés métalliques :

Saphir (bleu) =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + traces (<1%)  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$

Rubis (rouge) =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + traces (~0,5%)  $\text{Cr}^{3+}$

Émeraude (verte) =  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  + traces (~0,5%)  $\text{Cr}^{3+}$



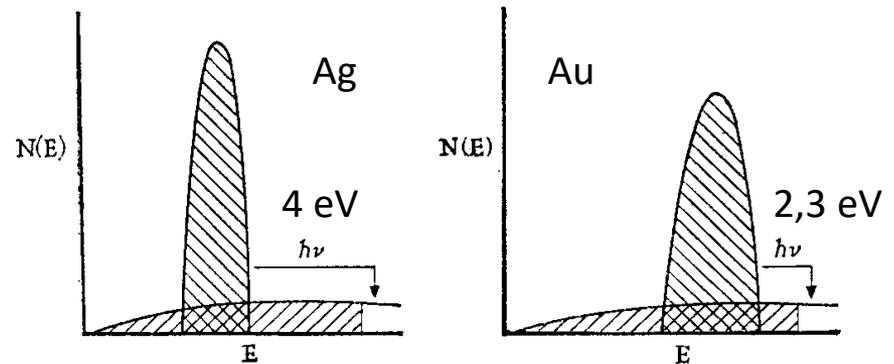
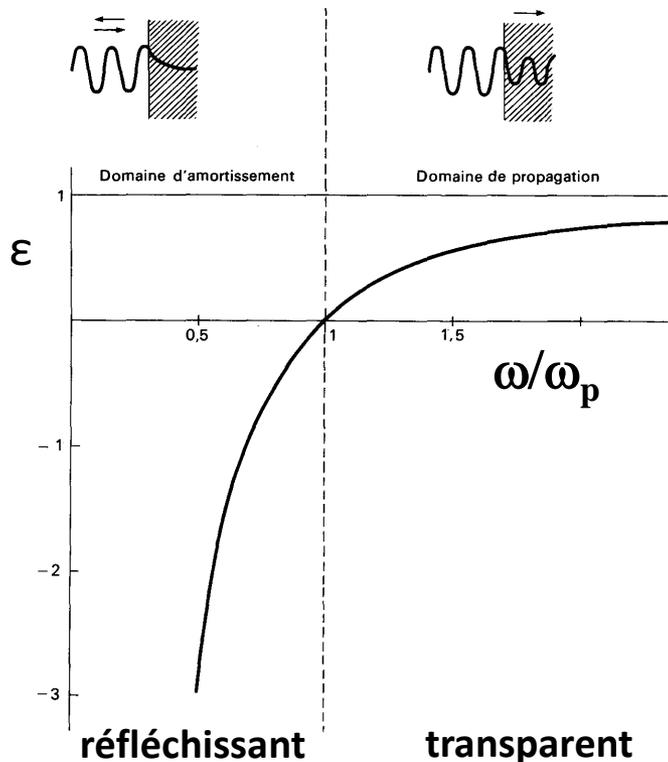
# Propriétés optiques

## • Couleur des métaux

- présence d'électrons libres : réflectivité aux faibles énergies

Modèle des électrons libres : métal assimilable à un plasma (gaz cation + anions) qui interagit avec une onde électromagnétique si sa fréquence n'est pas trop élevée (fréquence de coupure ou pulsation plasma :  $f = 2\pi\omega_p = 2\pi(n_e e^2 / m\epsilon_0)^{1/2}$ )

- vision microscopique : grande concentration de sites d'absorption de photons en surface → réflexion en surface et éclat métallique



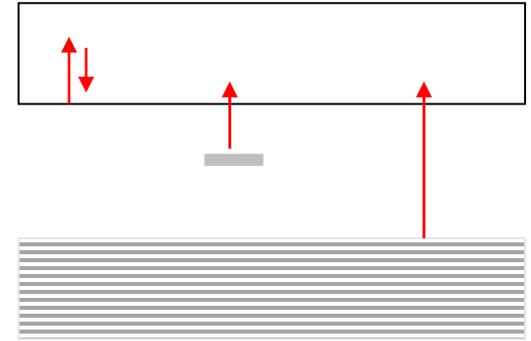
diagrammes de bande de l'argent et de l'or

# Propriétés optiques

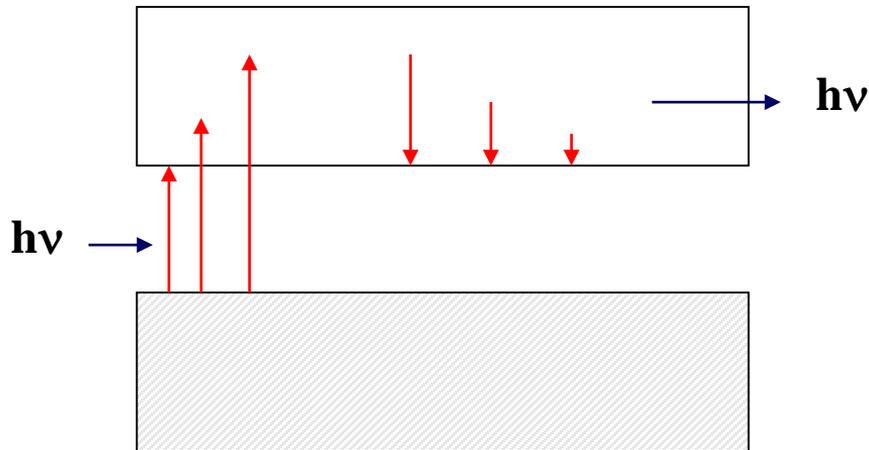
## • Couleur des semi-conducteurs

Plusieurs transitions électroniques possibles :

- Transition au sein de la bande de conduction
- Transfert de bande à bande (SC intrinsèque)
- Impuretés dans la bande interdite (SC extrinsèques)



Les électrons excités dans la bande de conduction relaxent en énergie au sein de la même bande en réémettant un rayonnement :



**Faible  $E_g$**

↪ éclat métallique des semi-conducteurs à faible gap



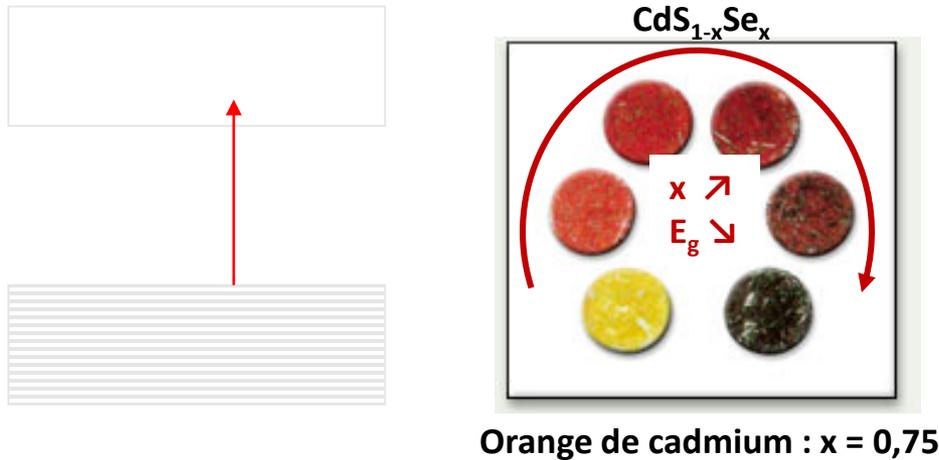
surfaces de silicium

# Propriétés optiques

## • Couleur des semi-conducteurs

- Transfert de bande à bande (SC intrinsèque)

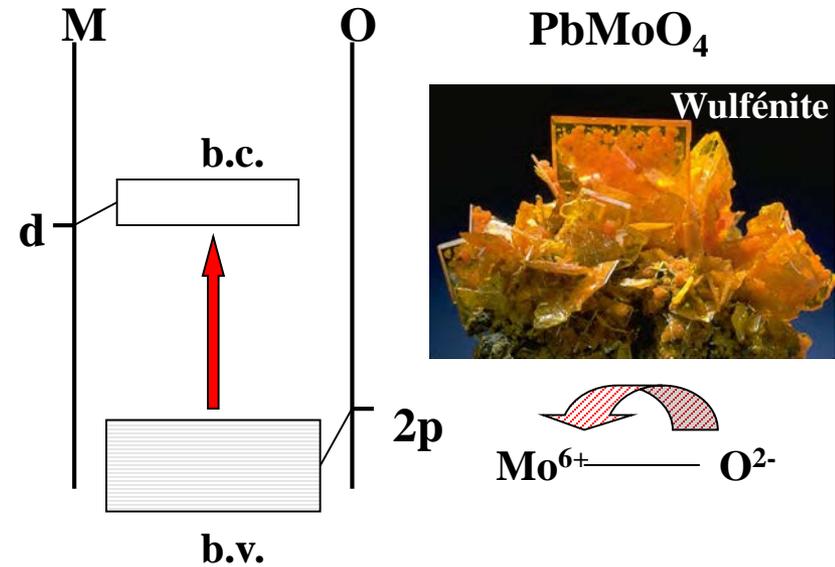
La couleur d'un semi-conducteur intrinsèque est liée à la largeur du gap



	ZnS	CdS	HgS	CdSe
$E_g$ (eV)	3,90	2,6	2	1,6
couleur	blanc	jaune	rouge	noir



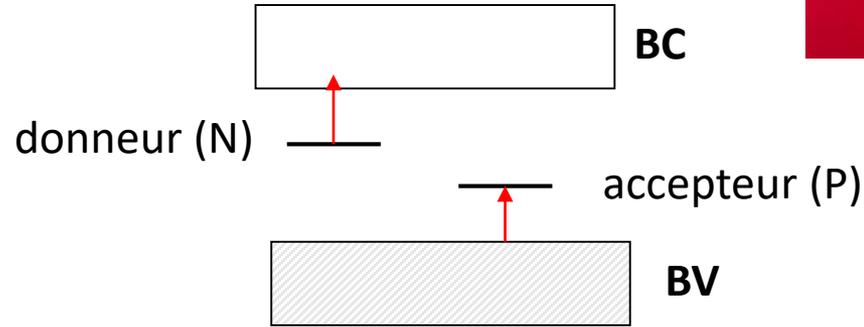
Transitions de bande à bande : transferts de charge



# Propriétés optiques

- Couleur des semi-conducteurs / isolants

- Impuretés dans la bande interdite (SC extrinsèque) :



Diamant blanc pur :  
 $E_g = 5,4 \text{ eV}$



Diamant jaune  
Impuretés N  
Absorbe le violet



Diamant bleu  
Impuretés P  
Absorbe le rouge

# Nanoparticules : propriétés optiques

- Propriétés optiques

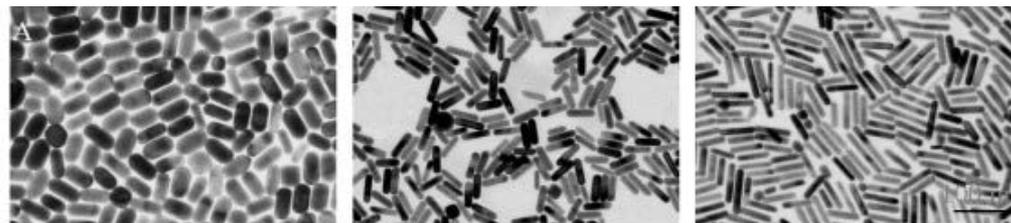
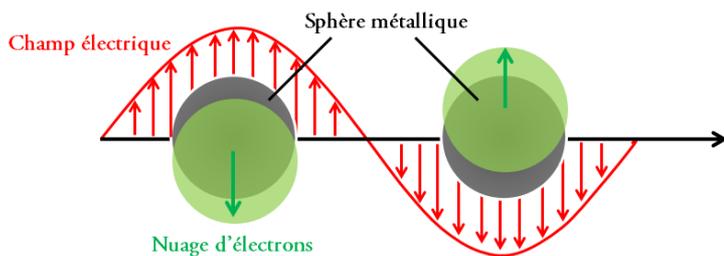


Coupe de Lycurgue (NP Au/Ag... et Cu !)



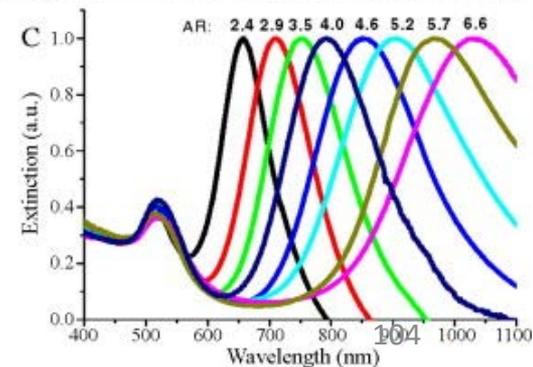
Cristal rouge Baccarat (NP Au)

- Résonance plasmon (nanoparticules métalliques) :



AR: 2.4

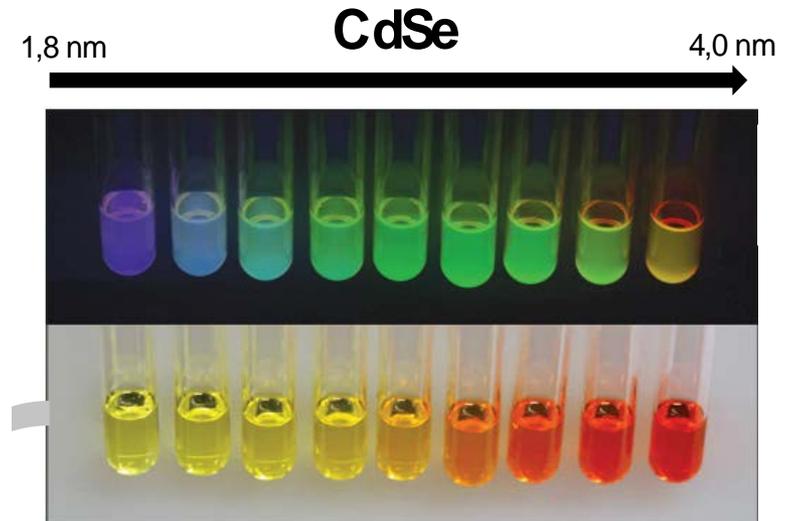
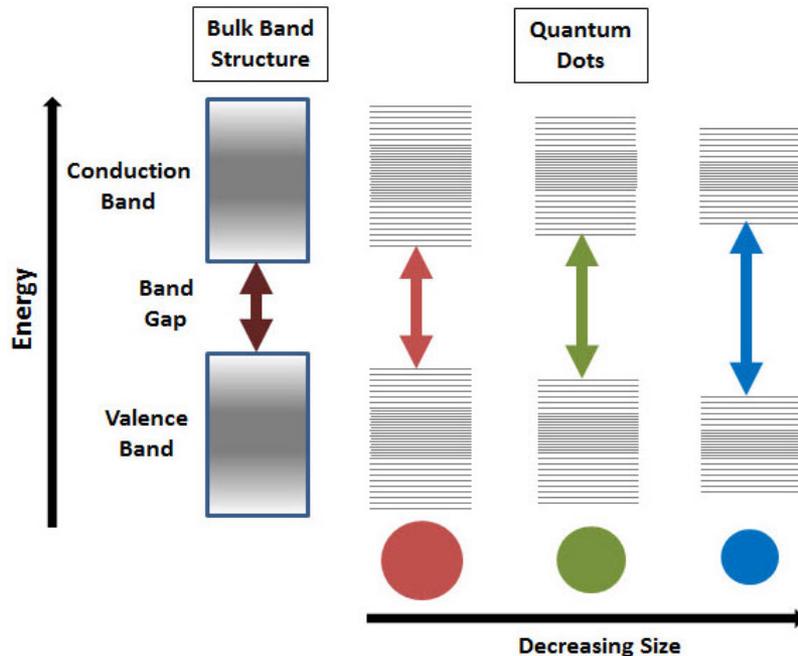
5.7



# Nanoparticules : propriétés optiques

- Propriétés optiques

- quantum dots ou points/boîtes quantiques, prix Nobel 2023 :



Matériaux : CdS, CdSe, ZnSe, ZnS – 2 à 10 nm  
mais développement de : InP/ZnS, C...

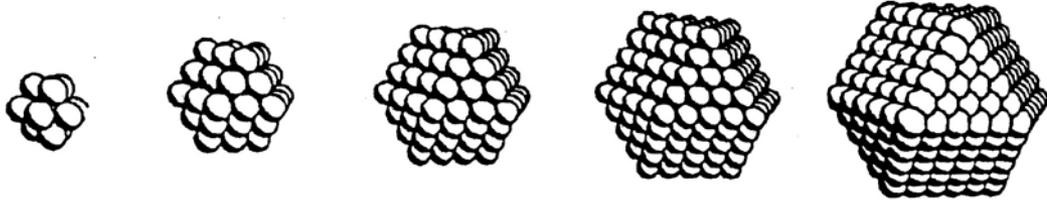
# Nanoparticules

- **Solides en solution**

- permet de conjuguer certains avantages des milieux homogènes à certains des milieux hétérogènes, confère des propriétés particulières aux liquides  
ex. : ferrofluide

- **Rapport surface/volume optimal**

- parfait en catalyse
  - surface spécifique  $SS : A/m$ , or  $A \sim r^2$  et  $m \sim V \sim r^3$  d'où :  $SS \sim r^{-1}$
  - mais aussi : nombreux atomes de surface sur les arêtes et les coins, plus réactifs



nb de couches atomiques	1	2	3	4	5
nb d'atomes	M <sub>13</sub>	M <sub>55</sub>	M <sub>147</sub>	M <sub>309</sub>	M <sub>561</sub>
dispersion (= fraction des atomes en surface)	92%	76%	63%	52%	45%

# Nanoparticules

## • Applications dans la vie courante

### Pigments :

- crème solaire ( $\text{TiO}_2$ )
- vitraux (Au, Ag...)
- peintures
- alimentaire

### Émulsifiants :

- alimentaire

### Catalyse :

- bactéricide dans les vêtements (Ag)

### Renforcement :

- bétons ( $\text{SiO}_2$ )
- caoutchouc ( $\text{SiO}_2$ )

### Électronique, encres magnétiques

### Applications médicales

- agents de contraste IRM
- imagerie
- radiosensibilisation
- hyperthermie



**ACTIVELY KILLS 99% BACTERIA**



**NANOSILVER SOCKS**

# Nanoparticules

- **Dispersions colloïdales**

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

**colloidal:** refers to a state of subdivision, implying that the molecules or polymolecular particles dispersed in a medium have at least in one direction a dimension roughly **between 1 nm and 1  $\mu\text{m}$** , or that in a system **discontinuities** are found at distances of that order.

		<i>Phase dispersée</i>		
		<b>Gaz</b>	<b>Liquide</b>	<b>Solide</b>
<i>Phase dispersante</i>	<b>Gaz</b>	N'existe pas	Aérosol liquide	Aérosol solide
	<b>Liquide</b>	Mousse (liquide)	Émulsion	Suspension, dispersion, sol
	<b>Solide</b>	Mousse solide	Gel	Dispersion solide...

# Nanoparticules

- **Stabilité colloïdale**

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry):

**colloidally stable**: particles which **do not aggregate at a significant rate**: the precise connotation depends on the type of aggregation under consideration.

Phénomènes en compétition :

Suspension : diffusion > gravité (petites particules)



Sédimentation : gravité > diffusion (grosses particules)

- se produit lorsque les particules sont trop grosses ou lorsque celles-ci **s'aggrègent**

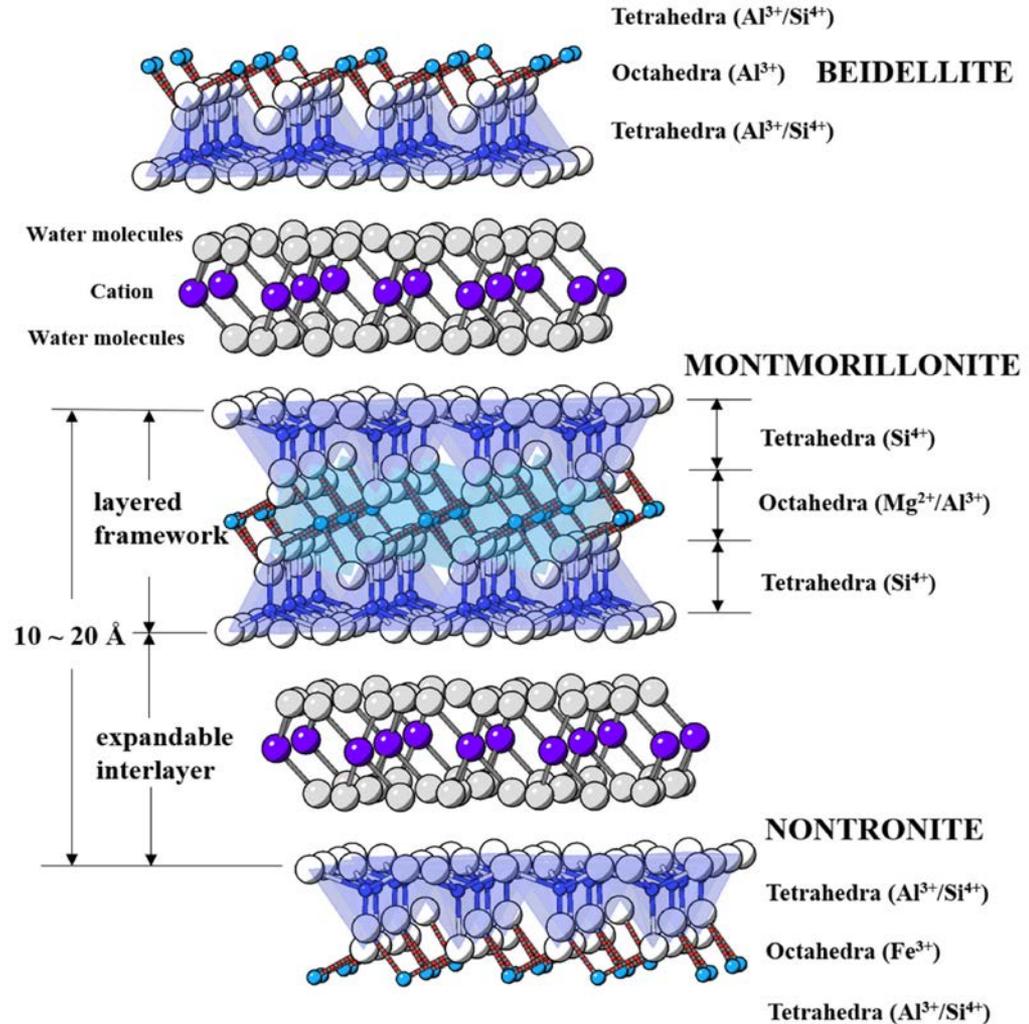


# Nanoparticules

- Stabilité colloïdale : exemple naturel



Particules d'argile (nontronite) et  $MgCl_2$



# Nanoparticules

- **Stabilité colloïdale : modèle DLVO**

## **Modèle DLVO** (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek)

- interactions de van der Waals :

$$V_{\text{vdw}}(h) = \frac{-AR}{12h}$$

où R : rayon des particules, h : distance entre les surfaces et A constante de Hamaker.

- interactions électrostatiques :

$$V_{\text{él}}(h) = 2\pi\epsilon R\psi_0^2 e^{-\kappa h}$$

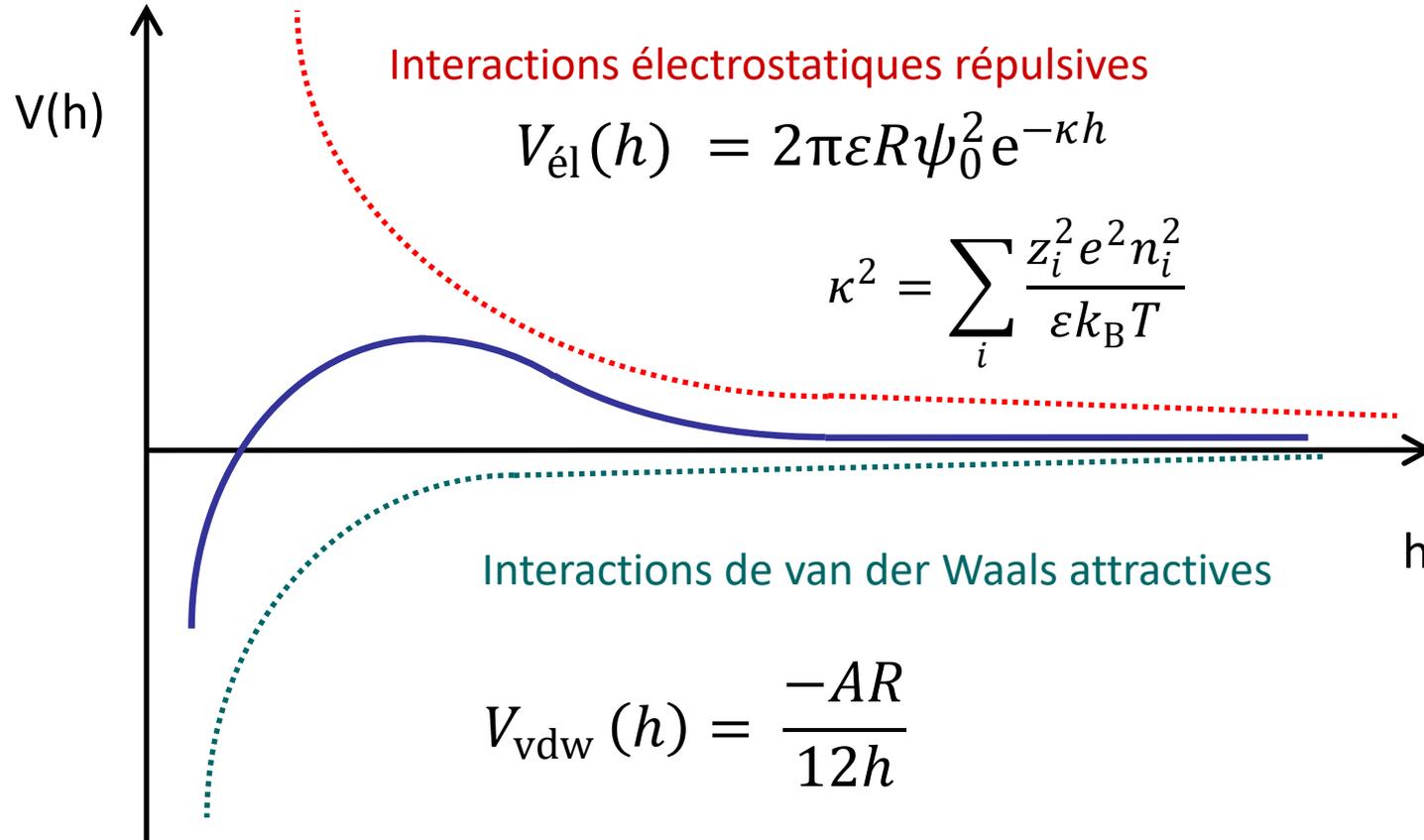
où  $\epsilon$  permittivité diélectrique du milieu,  $\psi_0$  potentiel électrostatique à la surface des particules et  $\kappa$  est défini tel que :

$$\kappa^2 = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_i^2}{\epsilon k_B T}$$

avec  $z_i$  nombre de charge,  $n_i$  nombre d'ions  $i$  par unité de volume,  $e$  charge élémentaire.

# Nanoparticules

- Stabilité colloïdale : modèle DLVO



# Nanoparticules

- Stabilité colloïdale : un exemple naturel



Particules d'argile (nontronite) et MgCl<sub>2</sub>



Estuaire Río de la Plata