

Chap 1: Liaisons chimiques:

Formation de

molécule ou de solide

Configuration électronique du Gaz rare le plus proche.

Configuration électronique énergie des électrons plus basse.

Les 5 types de liaisons chimiques:

Liaison ioniques

Interaction électrostatique entre ions de charges opposées \Rightarrow Na Cl ⁽⁻⁾ _{électropositif}

Energie Electrostatique:

$$U_{ij} = \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}} + \lambda \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right)$$

(énergie de répulsive)

\Rightarrow Energie coulombienne (attractive / répulsive)

$$\pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ij}}$$

N.B: L'arrangement se fait de sorte que les interactions attractives soient dominantes

\Rightarrow Energie d'Interaction de l'ion i avec toutes les autres:

$$U_1 = U_{12} + U_{13} + U_{14} \dots$$

$$U_2 = U_{21} + U_{23} + U_{24} \dots \Rightarrow U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij}$$

\Rightarrow Energie Totale: \Rightarrow Na Cl (2N ions)

$$U_{Tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{2N} U_i = \frac{1}{2} \cdot 2N U_i = N U_i$$

avec $r_{ij} = \rho_{ij} R$

$$U_i = \sum_{j \neq i} U_{ij} = - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\sum_{j \neq i} \frac{1}{\rho_{ij}} \right) + z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}}$$

On pose: $\alpha = \left(\sum_{j \neq i} \frac{1}{\rho_{ij}} \right)$ constante de Madelung

$$U_{Tot} = N \left[- \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha q^2}{R} + z \lambda e^{-\frac{R}{\rho}} \right]$$

z: nombre de plus proches voisins de chaque ion. ($\sum_j \rho_{ij}^2 = 1$)

Energie de cohésion du solide:

Minimisation de l'énergie totale par rapport

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

$$\Rightarrow z \lambda \exp\left(-\frac{R_0}{\rho}\right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha q^2}{R_0^2}$$

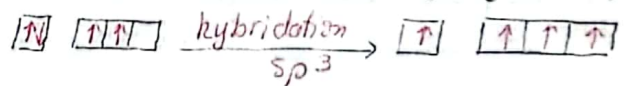
$$\Rightarrow U_{Tot}(R=R_0) = U_{coh}$$

$$\Rightarrow U_{coh} = - \frac{N \alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{\rho}{R_0} \right)$$

Liaison Covalente:

Ex.: La molécule de Chlore "Cl₂".

Le Germanium Ge (Z=32)



Caractéristiques de la liaison covalente:

- Chaque atome de Ge a 8 électrons en partage.
- Le minimum d'énergie correspond à des atomes rapprochés.
- La liaison covalente est directionnelle la densité électronique est élevée dans certain direction entre les atomes.
- la mécanique quantique permet de donner des solutions pour des molécules simples et permet de prédire de structures covalente par la méthode des orbitales moléculaires.

Liaison Métallique :

- La liaison métallique n'est pas possible que s'il peut se former dans le matériaux des ions positifs.
- Les électrons de valence libérés sont dits ~~délocalisés~~ délocalisés. (gaz d'électrons)
- Conséquence : - bonne conduction électrique
- et bonne conduction thermique

N.B : Mvt facile des atomes au sein du solide sous l'effet de la température ou d'une contrainte extérieure.

Energie potentielle de cohésion :

$$U = U_a + U_r$$

⇒ l'énergie attractive :

$$U_a = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{R}$$

⇒ l'énergie répulsive :

$$U_r = \frac{1}{10} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{mR^2}$$

Le minimum de U définit l'énergie de cohésion :

$$U_{coh} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{2R_0}$$

Pour un rayon atomique :

$$R_0 = 2,45 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m \cdot e^2}$$

Liaison des gaz rares :

Cristaux de gaz rares :

- Atomes de gaz rares : énergie d'ionisation élevée.
 - Couches externes saturées.
 - Isolants avec des pt de fusion très bas.
 - Gaz rares forment des cristaux simples
- ⇒ Structure CFC (pour He3 et He4)

Energie Potentielle de Lennard-Jones :

$$U(R) = \frac{B}{R^{12}} - \frac{C}{R^6}$$

← L'énergie attractive (Interaction entre dipôles)
← énergie de répulsive (forces de V.D.W)

Energie Totale :

$$U_{tot}^{(n)} = \frac{1}{2} N \left[\sum_{j \neq i} \frac{B}{(R_{ij})^{12}} - \sum_{j \neq i} \frac{C}{(R_{ij})^6} \right]$$

Energie de cohésion :

$$U_{coh} = U_{tot}(R_0)$$

Liaison hydrogène :

Def : attraction électrostatique entre un atome Y électronégatif ayant un doublet électronique libre ("O" ou "N") et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome "X" électronégatif qui polarise cette liaison.

Ex : H₂O

⇒ l'atome d'hydrogène est **donneur** de liaison hydrogène.

⇒ l'atome dont le doublet électronique libre est engagé dans la liaison hydrogène est un **accepteur** de liaison hydrogène.

Tableau récapitulatif :

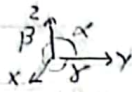
Liaison	Exemple	U_{coh} (eV)	Caractéristiques
Ionique	LiF	-10	- liaison forte
	NaCl	-7,9	- Faible conductivité (300K)
	MgO	-31,5	- Bonne conductivité (haute T)
Covalente	C (diamant)	-7,4	- liaison forte. Faible conductivité
	Si	-4,6	Conductivité par dopage.
	GaAs	-4,6	Dureté élevée fragile
Métallique	Na	-1,1	- liaison forte
	Al	-3,4	- Conductivité élevée.
	Fe	-4,3	- Faible dureté et grande plasticité
	W	-8,9	- Pouvoir réflecteur élevé.
V.D.W	Ar	-0,08	- Liaison faible
	CH ₄	-0,1	- Très forte compressibilité Très bas point de fusion.
Hydrogène	Glace	-0,1	- Liaison faible. Fondamentale pour la vie.

Chap 2: Le solide cristallin:

Partie 1: Réseau direct:

Def: La structure d'un cristal est décrite par un réseau direct tridimensionnel, constitué des points (nœuds). $\vec{r} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$

Paramètres linéaires: a, b, c



Angulaires: $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$ $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$ $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$

Volume d'une maille primitive:

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

Partie 2: Plan réticulaires et Indice de Miller (hkl)

Plan réticulaire: \checkmark

Indice de miller:

$$h = 1/x \quad k = 1/y \quad l = 1/z$$

Distance réticulaire:

La distance qui sépare 2 plans réticulaires consécutifs d'une même famille: d_{hkl}

Partie 3: Les Réseaux de Bravais:

Le réseau peut être considéré comme une répétition périodique dans les 3 directions de l'espace de la maille élémentaire.

2D \Rightarrow "5" réseaux de Bravais.

- * Parallélogramme
- * carré
- * rectangle
- * Rectangle centré
- * "Tréquilat-losang"
- Hexagone.

3D \Rightarrow "14" Réseaux de Bravais et il existe "7" système cristallins.

\rightarrow Mode Simple (P)

\rightarrow à 6 faces centrées (mode F)

\rightarrow à 8 faces centrées (mode A, B ou C)

\rightarrow Centré (mode I)

Cubique: $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Les modes: P, I, F

Quadratique: $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Les modes: P, I

Orthorhombique: $a \neq b \neq c$

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

Les modes: P, I, C, F

Monoclinique: $a \neq b \neq c$

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

Les modes: P, C

Triclinique: $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

Les modes: P

Rhomboédrique ou Trigonal:

$$a=b=c; \alpha=\beta=\gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$$

Les modes: P

Hexagonal: $a=b \neq c$

$$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$$

Les modes: P

Partie 4: Les Réseaux Réciproques:

Le réseau réciproque permet une représentation commode de certaines propriétés des cristaux, en particulier de l'orientation des rayons X diffracté par le réseau cristallin.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V}$$

$$|\vec{a} \cdot \vec{a}^*| = 1 \quad \text{et} \quad |\vec{a}^* \cdot \vec{b}| = 0$$

Cas du Réseau direct cubique:

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

Quadratique:

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

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

Monoclinique:

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

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

Partie 5: Les structures cristallines

Réseau + Motif = Structure Cristalline.

Empilements Compacts:

Les cristaux compacts sont construits de telle sorte que le volume occupé par la matière soit Maximal.

Modes d'empilement:

Dans le cas I:

La 3^{ème} couche est superposée à la 1^{ère}
on dit que l'empilement est du type:

AB-AB-AB



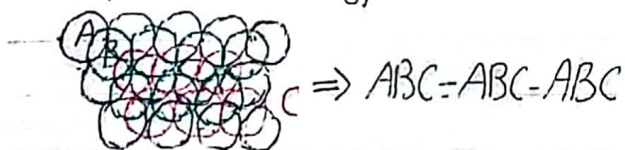
Structure hexagonal compact:

Peut être décrite comme un empilement de plans compacts parallèles au plan de base noté (001) suivant la séquence (AB)(AB)(AB)(AB)

Dans le cas II:

La 3^{ème} couche est décalée par rapport à la 1^{ère}.

L'empilement est de type: ABC-ABC-ABC



Structure cubique à faces centrées:

Empilement des atomes ABC-ABC-ABC

\rightarrow La diagonale principale du cube [111]

\Rightarrow Coordination = 12

Représentation simple:

CC: $(0,0,0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

\rightarrow maille élémentaire: 4 \Rightarrow (4 sommets)

Exemple: (3 centres des faces)

Métaux nobles Cu, Ag, Au

- Métaux à forte valence (Al, Pb)

- Métaux de transition du group VIII
(Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt)

CC: $(0,0,0) (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Empilement des atomes:

les plans du type (110) \Rightarrow (AB)(AB)(AB)

Exemple:

- les métaux alcalins

- les métaux de transition: Fe, V, Cr, Nb
Mo, W, Ta cristallisent dans la structure CC

HC: $(0,0,0) (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

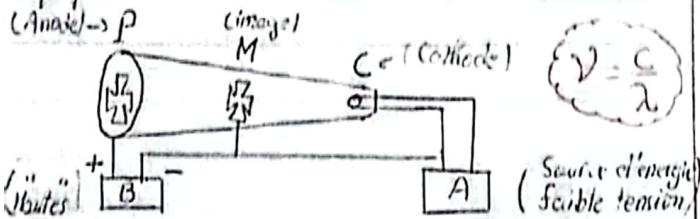
Description de la maille de Bravais:

La maille élémentaire est un prisme droit à base losange ($\alpha = 90^\circ, \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$)

\rightarrow Habituellement, on utilise une maille triple de la maille élémentaire afin de mieux en évidence les symétries.

Chap 4^o: Les Rayons X :

Un rayon cathodique est un faisceau d'électrons observée dans un tube de verre sous vide équipé d'au moins deux électrodes.

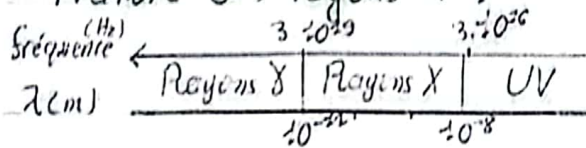


Tube de Crookes

Rayonnement nouveau que Röntgen baptise « Rayons X » :

- ⇒ Les RX sont faiblement absorbés par la matière
- ⇒ Les RX sont diffusés par la matière ; c'est le rayonnement de fluorescence.
- ⇒ les RX impressionnent la plaque photographique
- ⇒ Les RX ont pour origine « l'endroit où arrive » les électrons (l'anode).

Nature des rayons X :



Spéctres d'Émission des Rayons X :

Le spectre est composé d'un rayonnement continu, mais aussi de raies (pics) qui sont spécifiques à l'anode utilisée.

⇒ Énergie cinétique : $E_1 = eV$

Les électrons sont freinés et déviés par le champ électrique des noyaux de la cible.

Selon la théorie de l'électromagnétisme toute charge accélérée ou décélérée émet un rayonnement

⇒ Énergie rayonnée : $E = E_1 - E_2 = h\nu$

Si $E_2 = 0 \rightarrow E_1 = h\nu_{\max}$

⇒ $V_m = \frac{eV}{h}$

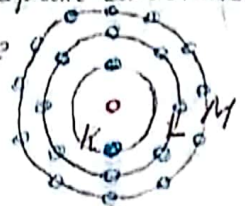
La fréquence maximum dépend donc uniquement de la tension d'accélération et non du métal qui constitue la cible.

- Le spectre continu est indépendant de l'élément composant l'anode.
- Le spectre continu dépend de la tension d'accélération des électrons.

Chaque spectre présente une limite bruto du côté des hautes fréquences

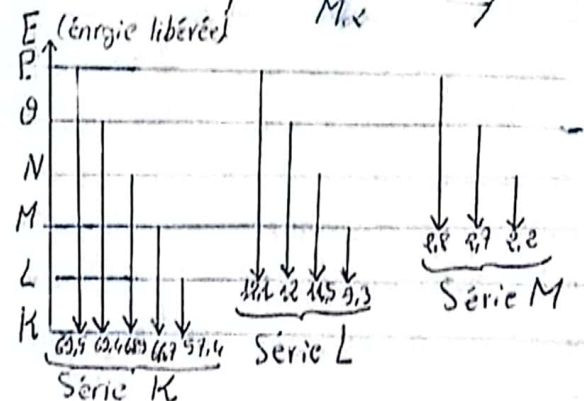
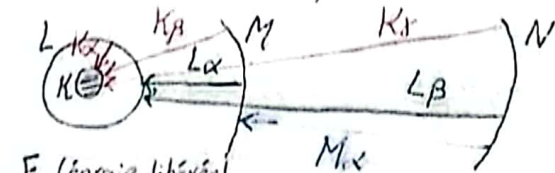
Spéctre Discrit - Spectre caractéristique

(Énergie est négative car il est lié).



Transitions simplifiées des raies X :

L'énergie libérée (RX) est créée par les transitions électroniques entre les diff couches



Spectre Caractéristique :

Les fréquence des raies, sont caractéristique de l'élément chimique en raison des niveaux d'énergies des électrons du cortège.

• la loi expérimentale de Moseley :

$$\boxed{V_{mn} = K \cdot R_H (Z - \sigma)^2}$$

$$\boxed{R_H = \frac{m e^4}{8 h^2 C \epsilon_0^2}} \Rightarrow \text{Constante de Rydberg}$$

$$\boxed{K = C \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)} \Rightarrow \text{Cst caractéristique de la transition électronique : } m \rightarrow n$$

$\sigma \Rightarrow$ Cst d'écran caractéristique du type de la transition : $m \rightarrow n$.

Loi de l'Absorption :

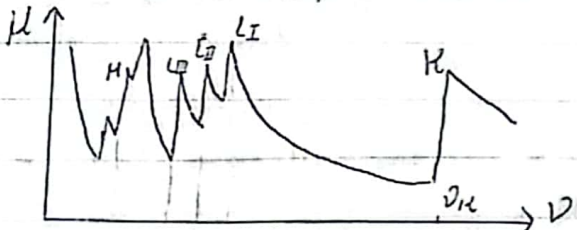
$$\boxed{I = I_0 e^{-\mu d}}$$

Le coefficient d'absorption des rayons X est donnée par la loi de Bragg - Pierce

$$\boxed{\mu = K Z^4 \lambda^3}$$

Z : nbr atomique
 K : un facteur de proportionnalité.

Mécanisme d'absorption des RX :



La courbe représentant $\mu = f(\nu)$ présente une discontinuité chaque fois que la valeur $h\nu$ correspond à l'énergie d'électrons éjecté du matériau absorbant.

$$\boxed{\mu = K' \frac{Z^4}{\nu^3}}$$

Chap 5 : Théorie géométrique de la diffraction des RX : (4)

Détermination de la structure des cristaux et diffraction d'un rayonnement :

Diffraction d'un rayonnement \Rightarrow Structure cristalline

$(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ (Z, x, y, z)

\Rightarrow La diffraction de type de rayonnement

- Electromagnétique : Rayon X
- Corpusculaire : électrons et neutrons.

Diffraction des RX par les cristaux :

Rappel : Le cristal parfait est une répétition périodique d'atomes ou de groupement d'atomes suivant une réseau 3D.

$$\vec{r}_n = \vec{r}_a = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Condition d'observation du phénomène de diffraction :

- $\lambda \Rightarrow$ est de l'ordre de grandeur (a, b, c)
- $\lambda = (10^{-8} - 10^{-12} \text{ m}) \Rightarrow$
- Le traitement géométrique est indépendant de la nature du rayonnement
- La théorie géométrique est valable sur les rayons X.
- Seule l'intensité de diffraction qui dépend du mode d'interaction.

Conditions de diffraction par un cristal :

Condition de Laue :

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{R} &= n \\ \vec{b} \cdot \vec{R} &= p \\ \vec{c} \cdot \vec{R} &= q \end{aligned} \quad \begin{aligned} &\text{entiers} \\ &\left\{ \begin{aligned} \vec{r}_n \cdot \vec{R} &= m \end{aligned} \right. \\ &\text{réseau direct} \end{aligned}$$

$$\vec{R} = \vec{r}_{hkl}^*$$

réseau réciproque

$$\vec{R} = \vec{K} - \vec{K}_0$$

$$|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$|\vec{r}_{nhknk}^*| = n |\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{n}{d_{hkl}}$$

Condition de Bragg :

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

Condition d'Ewald :

- \rightarrow Sphère d'Ewald de rayon $= \frac{1}{\lambda}$
 - \rightarrow Sphère de résolution de rayon λ
- $$R' = \frac{2}{\lambda}$$

$$|\vec{r}_{hkl}^*| = \frac{n}{d_{hkl}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \leq \frac{2}{\lambda}$$

Conclusion :

- La mesure des angles de Bragg permet de déterminer le réseau translatrice du cristal.
- Pour obtenir la nature et la position des atomes dans la maille il faut utiliser les intensités diffractées.
- L'intensité de diffractée est reliée au facteur de diffusion atomique et donc à la densité électronique.

Chap 6 : Théorie cinématique de la diffraction des RX (Cristaux)

Amplitude diffusée par tout le volume de matière :

$$F(\vec{R}) = \frac{F_0}{r'} \iiint_V f(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

F_0 et r' égales à l'unité.

$$F(\vec{R}) = \iiint_V f(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

$$= T(\vec{R}) \iiint_V \rho(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

Amplitude de diffusion atomique des Rayons X :

$$A_j(\vec{R}) = T(\vec{R}) \iiint_j \rho(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

on pose : $f_j(\vec{R}) = \frac{A_j(\vec{R})}{T(\vec{R})}$

$$F_j(\vec{R}) = \iiint_j \rho(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

Facteur de diffusion atomique.

Théorie cinématique de la diffraction des rayons par les cristaux :

si $\vec{r} = x \vec{a} + y \vec{b} + z \vec{c}$

$$F(\vec{R}) = \iiint_{\text{maille}} f(\vec{r}) \exp(i 2\pi \vec{r} \cdot \vec{R}) dV$$

Approximation cinématique :

L'amplitude incidente est la même pour toutes les mailles, l'onde incidente n'étant pas affaiblie au cours de la traversée du cristal, $F(\vec{R})$: indépendant u, v, w constant

L'onde diffusée n'est pas rediffusée par le cristal, il n'y a donc pas de diffusion secondaire ou multiple.

$$\varphi = 2\pi \vec{r}_n \cdot \vec{R} \text{ avec } \vec{r}_n = u \vec{a} + v \vec{b} + w \vec{c}$$

$$\Rightarrow G(\vec{R}) = F(\vec{R}) \sum_{u=1}^U \sum_{v=1}^V \sum_{w=1}^W \exp(i 2\pi \vec{r}_n \cdot \vec{R})$$

Avec le facteur de somme du cristal

$$L(\vec{R}) = \sum_{u=1}^U \sum_{v=1}^V \sum_{w=1}^W \exp(i 2\pi \vec{r}_n \cdot \vec{R})$$

Facteur de structure :

$$F(\vec{R}) = \iiint_{\text{maille}} f(x, y, z) \exp[i 2\pi (h x + k y + l z)]$$

$$f(x, y, z) = \frac{1}{V_0} \sum_{h, k, l} F(h, k, l) \exp(-i 2\pi (h x + k y + l z))$$

$$F(\vec{R}) = F(h, k, l) = \sum_j A_j \exp[i 2\pi (h x_j + k y_j + l z_j)]$$