

polymorphisme: Cristallisation d'une même substance sous plusieurs formes qu'on appelle allotropes.
réseaux cristallins: paramètres de maille et symétrie des cristaux différents. Pour les éléments n porte d'anisotropie.

isotype et isomorphisme: Cristallisation de substances différentes suivent la même structure (avec variations des paramètres de maille et même symétrie des cristaux.)

population: nombre de motifs dans la maille conventionnelle.

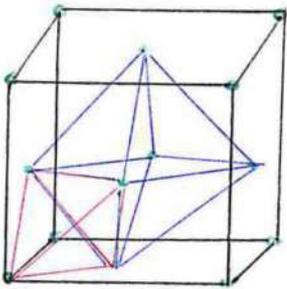
coordination: nombre d'entités les plus proches (tangentes, en contact) d'une entité donnée.

compacité: $C = \frac{V_{occ. par at.}}{V_{maille}}$

densité volumique: $\mu = \frac{masse}{volume}$

énergie de la liaison métallique: $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Structure cubique face centrée



Population: $V = 8 \times \frac{1}{8} + \frac{1}{2} \times 6 = 4$ atomes / motifs

Coordination: 12

Contact M/M: sur la diagonale des faces $a\sqrt{2} = 4R$

Compacité: $C = \frac{N \times \frac{4\pi}{3} \times R^3}{a^3} = \frac{N \times \frac{4\pi}{3} \times R^3}{\left(\frac{4R}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{\sqrt{2} \pi}{6} = 0.74$ (maximum)

Sites interstitiels:

• sont des endroits susceptibles d'accueillir d'autres atomes pour faire des alliages d'insertion

• Tétraédriques

Il y en a 8, dans chaque petit cube d'arête $\frac{a}{2}$

habitabilité: c'est le rayon de la sphère dure la plus volumineuse que l'on peut insérer sans déformer la structure.

• la quart de la longueur $a\sqrt{3}$, on rencontre un atome et un tétra:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} = R + R_T \quad \text{ou} \quad R_T = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} - 1\right)R = 0.22R$$

• centre du site T est aussi le centre du cube d'arête $a\sqrt{2}$ situé au quart de la grande diagonale.

• Octaédriques

Il y en a 4 au centre (onion) et 12 au milieu des arêtes (un quart) = 4.

habitabilité: $a = R + 2R_0 + R = 2R + 2R_0$ ou $R_0 = (\sqrt{2} - 1)R = 0.41R$

énergie de la liaison ionique: $\approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Structure des chlorure de sodium

1. Les anions occupent les nœuds d'un réseau cfc et les cations les sites octa au vice-versa

2. Anions et cations occupent les nœuds de deux réseaux cfc de même arête a décalés de $(a/2, 0, 0)$ cad d'une demi-arête des cubes.

Population:

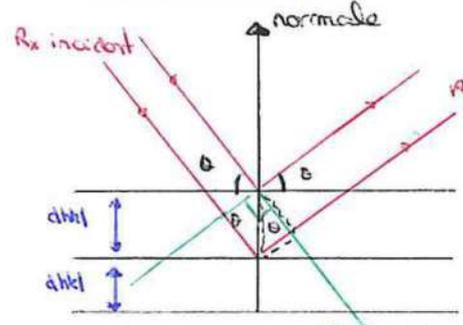
$$\left. \begin{array}{l} \text{anions } Z^-: 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \\ \text{cations } Z^+: 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \end{array} \right\} 4 \text{ motifs}$$

• double coordination [6,6] associée aux sites O.

Contact mixte au cisaillement et condition de stabilité de la structure

- Contact sur l'arête : $2R^+ + 2R^- = a$
 - stabilité : $4R^+ \leq a\sqrt{2}$: non diagonale des axes sur la diagonale d'une face.
 d'où : $2R^+ + 2R^- = a$ $x+1 \geq \sqrt{2}$ AN $x = 0,52$ donc OK.
 $2R^- \leq a\frac{\sqrt{2}}{2}$ $x \geq \sqrt{2} \cdot 1 = 0,41$
 $x = \frac{R^+}{R^-}$

Loi de Bragg



$2d \sin \theta = n \lambda$ ← longueur d'onde

Chaque électron va diffuser le lumière incidente. Ainsi si deux centres diffusent les deux rayons mis par la diffusion vont pouvoir interférer les uns avec les autres. L'amplitude de la diffraction sera reliée à la différence de phase entre les deux rayons :

$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{OM} \cdot (\vec{k}' - \vec{k}) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{OM} \cdot \vec{S}$ avec $\vec{S} = \frac{\vec{k}' - \vec{k}}{\lambda}$

En projetant : $\vec{OM} \cdot \vec{S} = \|\vec{OM}\| \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$

Dans un cristal, chaque atome va diffraction. On peut écrire la position d'un atome

comme : $\vec{OM} = \vec{OO'} + \vec{O'H}$
 $= x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} + z_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c}$

On peut donc développer l'amplitude de diffusion du cristal comme la somme de chaque amplitude individuelle sur tous les atomes :

$A_{diff}(\vec{S}) = \sum_{x=0}^{N_x-1} \sum_{y=0}^{N_y-1} \sum_{z=0}^{N_z-1} \sum_{i=1}^n \exp(i 2\pi \vec{S} \cdot \vec{OM}_i) \times f_i$
somme sur toutes les mailles somme sur tous les atomes de la maille

En utilisant le développement du vecteur \vec{OM} réalisé précédemment, on peut développer cette somme :

$A_{diff}(\vec{S}) = \sum_{x=0}^{N_x-1} \exp(i 2\pi \vec{S} \cdot x\vec{a}) \sum_{y=0}^{N_y-1} \exp(i 2\pi \vec{S} \cdot y\vec{b}) \sum_{z=0}^{N_z-1} \exp(i 2\pi \vec{S} \cdot z\vec{c}) \sum_{i=1}^n \exp(i 2\pi \vec{S} \cdot (x_1\vec{a} + y_1\vec{b} + z_1\vec{c})) f_i$

Afin que cette amplitude soit non nulle, il faut donc que chaque somme soit non nulle.

On note ces 4 sommes : A, B, C, D.

.. B, C correspondent aux sommes sur l'ensemble des mailles du système. On suppose le cristal infiniment étendu, il est donc légitime de penser à la limite on fait tendre $(N_x, N_y, N_z) \rightarrow \infty$. Afin qu'aucune de ces sommes ne soit nulle, il faut que :

$\begin{cases} \vec{S} \cdot \vec{a} = h \\ \vec{S} \cdot \vec{b} = k \\ \vec{S} \cdot \vec{c} = l \end{cases}$ avec $(h, k, l) \in \mathbb{N}$

avec ces trois conditions on peut réécrire le vecteur \vec{S} :

$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$
 ← normale d'une famille de plans réticulaires : $\vec{N}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$

On a donc : $|\vec{S}| = |\vec{N}_{hkl}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$

ce qui donne la loi de Bragg.

Facteur de structure $F_{hkl} = \sum_j f_j \exp(i\pi(hx_j + ky_j + lz_j))$

condition d'existence sur les hkl :

réseau P: aucune condition

réseau I: $h+k+l = 2n$

réseau F: h, k et l même parité

réseau C: $h+k = 2n$

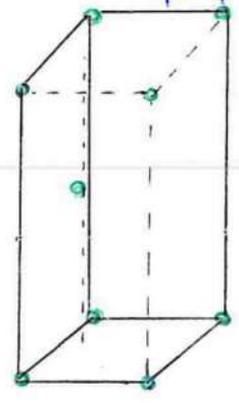
pour un réseau cubique: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

réseau I: $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{4}{3}l^2}}$

cas général: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \left(h^2 \cos^2 \alpha + k^2 \cos^2 \beta + l^2 \cos^2 \gamma \right) + \frac{2}{a^2} \left(hk \cos \alpha \cos \beta + kl \cos \alpha \cos \gamma + lk \cos \beta \cos \gamma \right)$

retour sur la cristallographie

Hexagone compact



nombre de site $CH: 2$; $TD: 4$

2 atomes par maille
compacte $c = a\sqrt{3}$

$c = a\sqrt{3}$

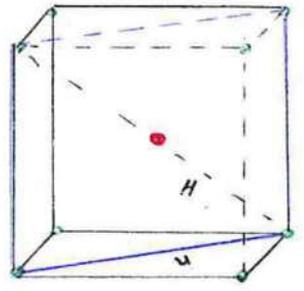
Site intersticiels

pour un site cubique: $\frac{R}{r} < \sqrt{3} - 1 \approx 0,73$

pour un site octaédrique: $\frac{R}{r} < \sqrt{2} - 1 \approx 0,41$

pour un site tétraédrique: $\frac{R}{r} < \sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \approx 0,23$

Site cubique:



$2R = a$
 $h^2 = 2a^2$
 $h = \sqrt{2}a$
 $H = (\sqrt{2}a)^2 + a^2$
 $h = a\sqrt{3}$

cas I: $2r + 2R \leq a\sqrt{3}$
 $\Rightarrow 2r + 2R \leq 2R\sqrt{3}$
 $\Rightarrow 2 + 2 \leq 2\sqrt{3}$
 $\Rightarrow 2 + 1 \leq \sqrt{3}$
 $\Rightarrow \frac{R}{r} \leq \sqrt{3} - 1$

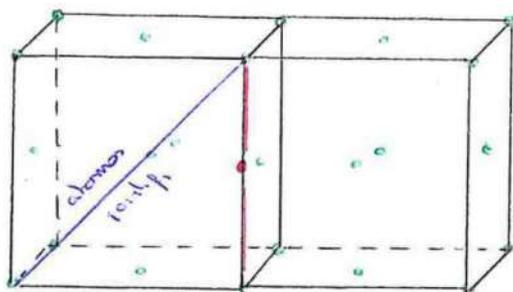
condition de forme: grande diagonale pour le site

Spindle: $A B_2 X_4 \rightarrow X$ formé au CFC

normale: A occupe 1/8 des sites T et B 1/2 des sites O

à l'OSN occupent 1/8 des sites T et B 1/2 des sites O

Site octaédrique



condition de tangence: sur l'arête (pour le site)

$$\text{on a donc: } (4R)^2 = 2a^2$$

$$\Rightarrow 4R = \sqrt{2} a$$

$$\Rightarrow a = 2\sqrt{2} R$$

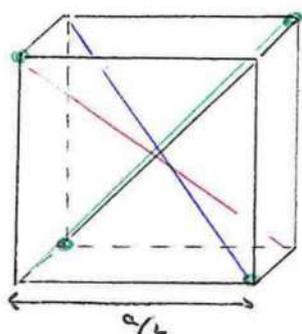
$$\text{or } a: 2r + 2R < a$$

$$\Rightarrow 2r + 2R < 2\sqrt{2} R$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} + 1 < \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} < \sqrt{2} - 1$$

Site tétraédrique



condition de tangence: sur la grande diagonale des cubes (pour le site)

$$2r + 2R < \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow 2r + 2R < \sqrt{2} \sqrt{3} R$$

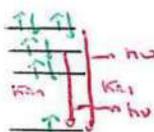
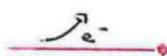
$$\Rightarrow \frac{r}{R} + 1 < \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{r}{R} < \frac{\sqrt{3}}{2} - 1$$

obtention des rayons X

ordre de grandeur: 0,01 à 10 nm. Dans notre cas, on ne considère que les rayons X de l'ordre de 1 Å.

1^{ère} méthode: RX par fluorescence après ionisation



$$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$$

Cu

2^{ème} méthode: synchrotron, source intense où on peut choisir λ .

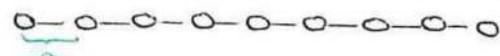
Modèle du gaz d'électrons libres (Sommerfeld)

cas 1D

- le potentiel dans le métal est nul et il est très élevé en dehors.
- les électrons sont entièrement délocalisés. Il n'y a pas de directionnalité.

soit l'équation de Schrödinger

0 x chaîne d'atomes de longueur L



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + k^2 \psi(x) = 0$$

de solution ont de la forme:

$$\psi(x) = A_+ \exp(ikx) + A_- \exp(-ikx) = A_+ \cos(kx) + A_- \sin(kx)$$

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

ce qui donne:
$$\begin{cases} \psi(x) = A \sin(kx) \\ E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{cases}$$

on applique comme enchaîne aux bases: $\psi_0 = 1$ et $\psi_1 = x$

on a: $\sin(k'L) = 0 \Rightarrow k'L = n\pi$

$\Rightarrow k' = \frac{n\pi}{L}$

donc: $\psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$

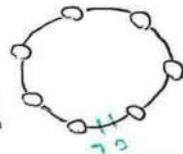
$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$

Niveaux de Fermi: $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\sqrt{2m} E_F}{\hbar}\right)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2$

$n_F = \frac{L}{2a}$

Conditions limites de Born-Von Karman

$\psi(x) = \psi(x+L)$



$\psi(x) = A e^{ikx}$
 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}$

Démarche: $x \in]-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}[$

on a alors: $\psi(-\frac{L}{2}) = \psi(\frac{L}{2})$ et $\frac{\partial \psi}{\partial x}(-\frac{L}{2}) = \frac{\partial \psi}{\partial x}(\frac{L}{2})$

$2 \sin(k'L/2) |A \cdot (-A)| = 0$

$-2k' \sin(k'L/2) |A \cdot (-A)| = 0$

pour avoir une solution non nulle, les coeff. devant doivent être nuls.

$\Rightarrow \sin(k'L/2) = 0 \Rightarrow k'L = n\pi$

Niveaux de Fermi:

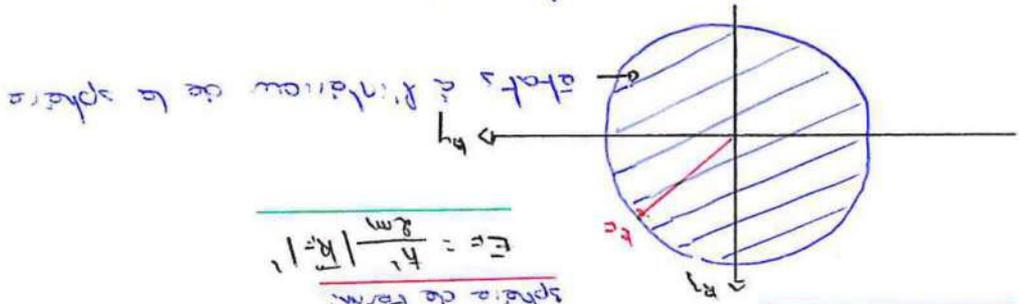
$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{2a}\right)^2 \leftarrow$ indépendant des conditions

en 3D

est alors un vecteur dans l'espace réciproque. Avec la condition ortho-normalisée:

$\vec{p} = m\vec{v} = \hbar \vec{k}$

Sphère de Fermi:
 $E_F = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$



DOS: nombre d'états par unité d'énergie

$D(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{\partial k}{\partial E} \times \frac{\partial E}{\partial \vec{k}} = N(E) \propto \sqrt{E}$

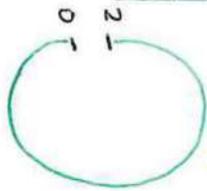
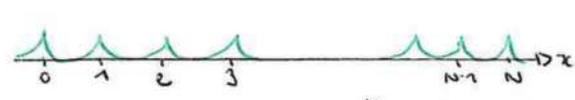
Distribution de Fermi-Dirac: $f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$

⚠ Tous les états sont occupés dans le cas des gaz d'électrons libres.

Modèle des bandes (tight-binding)

Théorème de Bloch

si V est un potentiel périodique alors :
$$\begin{cases} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ u(\vec{r}) = u(\vec{r} + \vec{T}) \end{cases}$$
 \vec{T} période du réseau



on a l'OM : $\Psi(x) = A \sum_{n=1}^N c_n \Psi_n(x)$
 $\Psi_n(x) = \Psi(x - na)$ avec $\Psi_n(x)$ P.O.A 1s de H numéro n

on cherche c_n :

$$\Psi(x+a) = A \sum_{n=1}^N c_n \Psi(x+a-na) = A \sum_{n=1}^N c_n \Psi(x-(n-1)a)$$

on pose : $n' = n-1 \Rightarrow \Psi(x+a) = A \sum_{n'=0}^{N-1} c_{n'+1} \Psi(x-n'a)$

pour $n'=0$: $\Psi(x) = \Psi(x-Na)$ } $\Psi(x+a) = A \sum_{n'=1}^N c_{n'+1} \Psi(x-n'a)$
 $c_1 = c_{N+1}$

Or avec le théorème de Bloch :

$$\Psi_{\vec{k}}(x) = u(x) e^{ikx}$$

$$\Rightarrow \Psi_{\vec{k}}(x+a) = u(x+a) e^{ik(x+a)} = u(x) e^{ikx} e^{ika} = \Psi(x) e^{ika}$$

$$\Rightarrow \Psi_{\vec{k}}(x+a) = A \sum_{n=1}^N c_n \Psi(x-na) e^{ika} = A \sum_{n=1}^N c_n \Psi(x-na) e^{ika} = A \sum_{n=1}^N c_{n+1} \Psi(x-na)$$

$$\Rightarrow A \sum_{n=1}^N (c_{n+1} - c_n e^{ika}) \Psi(x-na) = 0 \quad \forall x$$

$$\Rightarrow c_{n+1} - c_n e^{ika} = 0 \Rightarrow c_{n+1} = c_n e^{ika}$$

$$\Rightarrow c_n = c_1 e^{ikna(n-1)}$$

$$\Psi_{\vec{k}}(x) = A \sum_{n=1}^N e^{ikna(n-1)} \Psi(x-na) \leftarrow \text{orbitales cristallines}$$

Structure de bandes

les orbitales cristallines solutions de l'équation de Schrödinger sont donc des combinaisons linéaires des orbitales de symétrie.

$$H \Psi_{\vec{k}}(x) = E_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}}(x) \rightarrow \hat{H} |\Psi_{\vec{k}}\rangle = E_{\vec{k}} |\Psi_{\vec{k}}\rangle$$

$$|\Psi_{\vec{k}}\rangle = A \sum_{n=1}^N e^{ikna} |\Psi_n\rangle \quad \langle \Psi_{\vec{k}} | = A \sum_{n=1}^N e^{-ikna} \langle \Psi_n |$$

Approximation de Huckel : $\langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = \delta_{n,n'}$

$$\langle \Psi_{\vec{k}} | \Psi_{\vec{k}} \rangle = A^2 \sum_{n=1}^N \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = A^2 \times N \times 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Si : $n'=n$ $\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle = \alpha$ intégrale coulombienne

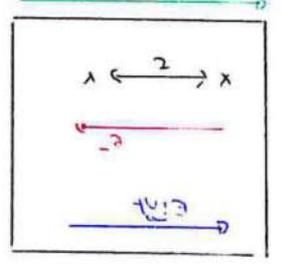
$n':n-1$ $\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_{n'} \rangle = \beta$ intégrale de résonance

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{\vec{k}} | \hat{H} | \Psi_{\vec{k}} \rangle &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{n'=1}^N e^{ikn(n-n')} \langle \Psi_{n'} | \hat{H} | \Psi_n \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left(\sum_{n=1}^N e^{ikn(n-n)} \underbrace{\langle \Psi_n | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\alpha} + \sum_{n=1}^N e^{-ikn} \underbrace{\langle \Psi_{n-1} | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\beta} + \sum_{n=1}^N e^{ikn} \underbrace{\langle \Psi_{n+1} | \hat{H} | \Psi_n \rangle}_{\beta} \right) \\ &= \frac{1}{N} (N \times \alpha + N e^{-ika} \beta + N e^{ika} \beta) \end{aligned}$$

$$\underline{E_{\vec{k}} = \alpha + 2\beta \cos(ka)}$$

l'atome de ...
 ... des électrons ...
 ... des électrons ...
 ... des électrons ...
 ... des électrons ...

$E_{photon} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
 $E_{photon} = E_{ext} + E_{int}$
 $E_{ext} = E_{int} + E_{refl}$

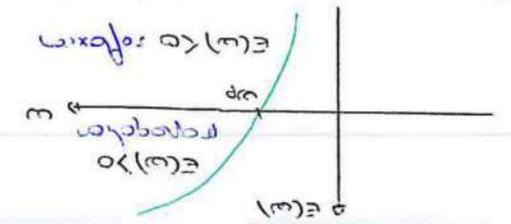


$S: E(\omega) > 0$ propagation
 $S: E(\omega) < 0$ réflexion
 hyp: $E(\omega) = 0$

$(\omega) = \frac{E_{int}}{E_{ext}} = \frac{E_{ext} + E_{ph}}{E_{ext}} = 1 + \frac{E_{ph}}{E_{ext}}$

...
 ...
 ...

$\frac{d}{dt} \int_{ext} \rho \cdot v \cdot dV = - \int_{ext} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot v \cdot dV = - \int_{ext} \frac{\partial \rho}{\partial t} \cdot v \cdot dV$
 $\rho = \frac{E_{ext}}{E_{tot}} \Rightarrow E(\omega) = 1 - \frac{E_{ext}}{E_{tot}}$



...
 ...
 ...

...
 ...
 ...

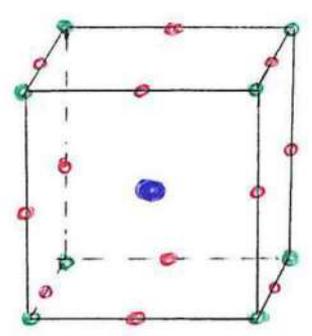
la cristalllographie

$x: ZnS$
 CFC avec 4
 4 sites occupés
 $Z = 4$
 $C_{2v} = 4$
 $C_s = 4$

positions des atomes
 $S: (0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
 $Zn: (0, 0, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

wurtzite
 hexagonale
 $C_6 = 4$
 $C_2 = 4$
 $Z = 2$

Perovskite



ex: BaTiO_3

