

Liaison cristalline et constantes élastiques

RÉSUMÉ DE COURS

I. LIAISON CRISTALLINE

1. Position du problème

• Questions :

- Quelles sont des forces qui assurent la cohésion des solides ?
- Pourquoi tous les corps sont-ils solides (sauf He) si on les porte à une température suffisamment basse ?

• Réponse qualitative :

Ce sont les forces d'origine électrique qui, affectant essentiellement les électrons de valence, assurent la cohésion d'un cristal ; ces forces l'emportent sur les forces de répulsion dues au recouvrement des nuages électroniques et aux termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons.

Expérimentalement l'énergie de cohésion peut être déduite de la chaleur latente de sublimation ; les paramètres empiriques relatifs aux forces de cohésion peuvent être évalués à partir de la distance interréticulaire r_0 et de la compressibilité β du solide étudié : $1/\beta = B = -Vdp/dV$.

L'analyse des différents types de solides permet de préciser la nature des diverses forces d'attraction.

Au-delà de ces considérations générales, l'étude détaillée de la cohésion cristalline est généralement complexe et ne repose pas sur une démarche unique applicable à tous les solides. Habituellement on distingue quatre grands types de liaison cristalline (voir ci-dessous) qui sont traitées avec des simplifications spécifiques à chacune d'entre elles.

C'est la démarche suivie ici, mais il faut signaler l'approche séduisante proposée par Harrison qui englobe dans un ensemble cohérent, l'étude des solides covalents, des cristaux de gaz rares, des cristaux ioniques, des métaux simples et des métaux de transition [12].

2. Cristaux de gaz rares

• L'énergie d'attraction entre deux atomes résulte d'une interaction dipôle-dipôle induit (dite de Van der Waals-London) qui varie en r^{-6} :

$$W_p = -\vec{P}_B \cdot \vec{E}_A = -\epsilon_0 \alpha_e E^2 \propto \alpha_e P_A^2 / r^6.$$

(α_e : polarisabilité de l'atome).

• L'énergie de répulsion due au recouvrement des orbitales électroniques varie de façon encore plus abrupte en r^{-12} ou en $\lambda \exp(-r/\rho)$.

Au total, en négligeant les termes d'énergie cinétique, on obtient l'énergie potentielle dite de Lennard Jones (voir PB n° 3) :

$$W_T \text{ (atome-atome)} = 4\epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

dans laquelle ϵ représente l'énergie de cohésion de la molécule et σ est reliée à la distance d'équilibre, r_0 , séparant les atomes par $r_0 = 1,12 \sigma$ (cf ex. n° 10).

Pour les N atomes d'un cristal, on somme les j premiers voisins :

$$E_c = \frac{N}{2} 4\epsilon \left[\sum_j \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{0j}} \right)^6 \right\} \right].$$

L'énergie de cohésion est faible, ce qui entraîne une température de fusion basse.

3. Cristaux ioniques

La cohésion résulte essentiellement de l'attraction électrostatique entre les ions de signe opposé, $U_{on} = -q^2 \alpha / 4\pi \epsilon_0 r_0$ dans laquelle α , la constante de Madelung, représente la sommation alternée des différents types d'ions sur l'ion de référence ($q = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ et r_0 : distance entre plus proches voisins à l'équilibre).

L'énergie électrostatique de répulsion des ions à très courte distance due au recouvrement des orbitales électroniques entre plus proches voisins est décrite (comme pour les cristaux de gaz rares) soit par une expression de la forme $\lambda e^{-r/\rho}$ (type Born-Meyer avec λ, ρ constantes : voir problèmes 1 et 2) soit par une expression du type potentiel du Lennard Jones du type Ar^{-p} (avec $p \approx 9$ ou 10) — voir Ex. 1 à 7 et n° 10 —.

A l'énergie d'ionisation des espèces près, et en négligeant les termes d'énergie cinétique, l'énergie de cohésion de N paires d'ions prendra donc l'une des formes suivantes :

$$E_C = N [z \lambda e^{-r/\rho} - (\alpha q^2 / 4\pi \epsilon_0 r)]$$

$$E_C = N [z A r^{-p} - (\alpha q^2 / 4\pi \epsilon_0 r)]$$

avec z : nb de plus proches voisins et r : la distance qui les sépare à l'équilibre.

La condition d'équilibre, $(\partial E_C / \partial r)_{r=r_0} = 0$, permet de calculer r_0 en fonction de A et p ou ρ et λ ou réciproquement d'évaluer une de ces constantes en fonction du paramètre cristallin mesuré. Si nécessaire l'autre constante se déduit de la mesure de la compressibilité β (cf pb n° 1 et 2).

Le résultat majeur est que l'énergie de cohésion résulte essentiellement (80 à 90%) de l'attraction coulombienne :

$$E_C = -\frac{q^2 \alpha}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0} \right) \quad \text{ou} \quad E_C = -\frac{q^2 \alpha}{4\pi \epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{p} \right)$$

dans laquelle α dépend de la structure cristalline considérée.

Par convention ici, α est le coefficient qui est en facteur de la quantité $q^2/4\pi\epsilon_0r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction des ions avec $q = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C. Toutefois, pour certains auteurs, α est le coefficient en facteur de la quantité $Z_1Z_2q^2/4\pi\epsilon_0r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction d'ions Z_1q et Z_2q . Cette dernière convention conduit en particulier à $\alpha(\text{MgO}) = \alpha(\text{NaCl})$ ce qui modifie la forme de certaines expressions mais ne change en rien les conséquences physiques mentionnées ci-dessus.

4. Liaison métallique

On assimile un métal simple à un réseau d'ions immergés dans un gaz d'électrons, ce qui permet de rendre compte de la plasticité de ces métaux (quand ils sont exempts de défauts). La cohésion résulte essentiellement de la réduction d'énergie totale des électrons de conduction dans le métal par rapport à l'atome libre ; l'étude détaillée de cette énergie de cohésion nécessite au préalable l'examen du comportement des électrons libres qui sera abordé au chapitre IV (Ex 24) ou la théorie des bandes (Chap V) pour ce qui concerne les métaux de transition (voir Ex V 8).

5. Liaison covalente

Comme dans la formation de la molécule d'hydrogène qui résulte de l'association de 2 électrons de spins antiparallèles, la cohésion assurée par la liaison covalente dans les solides est due à la réduction (par rapport à l'atome libre) de l'énergie totale des électrons de valence qui sont distribués selon des niveaux d'énergie regroupés en bandes. Bien que l'étude préalable de cette répartition électronique particulière ne sera abordée qu'au chapitre V, avec la méthode dite des liaisons fortes (voir R de C. V et Ex V 1 par exemple), on peut observer que la liaison covalente est une liaison forte qui permet de rendre compte de la dureté du diamant (ainsi que Ge, Si) et ce malgré un taux de remplissage faible, (la liaison tétraédrique n'autorisant que quatre voisins).

II. CONSTANTES ÉLASTIQUES

1. Introduction

Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Elles permettent donc d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques, mais le résultat obtenu n'est valable que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes. Ce résultat constitue donc la limite ($k \rightarrow 0$) vers laquelle tendra l'étude des vibrations du réseau (prochain chapitre, dans lequel la nature microscopique du cristal sera prise en compte).

2. Contraintes

Ce sont les forces qui, par unité d'aire, s'exercent à la surface d'un élément du solide et qui sont créées par le milieu qui l'entoure (voir figure).

Comme $Y_z = Z_y$, $Z_x = X_z$ et $Y_x = Z_y$, la contrainte qui s'exerce sur un solide peut être décrite par 6 composantes indépendantes.

Le tenseur des contraintes est symétrique et se réduit à :

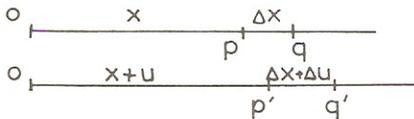
$$\begin{bmatrix} X_x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ dans le cas d'une contrainte uniaxiale}$$

et à :

$$\begin{bmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{bmatrix} \text{ dans le cas d'une pression hydrostatique.}$$

3. Déformations

a) Déformation unidimensionnelle



a) avant étirement.

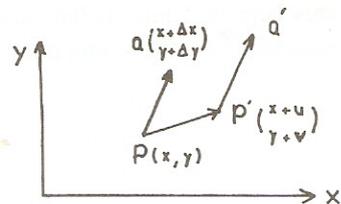
b) après étirement.

La déformation du segment \overline{PQ} est définie par $\frac{\overline{P'Q'} - \overline{PQ}}{\overline{PQ}} = \frac{\Delta u}{\Delta x}$, la déformation au point P

$$\text{par } e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx}.$$

b) Déformation bidimensionnelle

$$\overrightarrow{P'Q'} = \overrightarrow{PQ} + \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \overrightarrow{\Delta x} + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) \overrightarrow{\Delta y}$$



c) Déformations tridimensionnelles

Pour connaître la déformation pratique d'un corps solide dans l'hypothèse de petites déformations, il suffit de connaître soit les éléments e_{ij} du tableau des déformations pratiques, soit les élé-

ments ε_{ij} du tenseur des déformations (avec $i, j = 1, 2, 3$). On trouve dans la littérature l'une (Kittel [15a]) ou l'autre (Nye [19]) des représentations qui sont reliées entre elles par :

$$\varepsilon_{ii} = e_{ii} \quad \text{et} \quad e_{ij} = e_{ji} = 2 \cdot \varepsilon_{ij} = 2 \cdot \varepsilon_{ji} \quad (j \neq i) ;$$

par exemple :
$$e_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 2\varepsilon_{xy} .$$

Bien que le tableau e_{ij} ne soit pas un tenseur [19], nous utiliserons cette représentation dans les exercices ultérieurs. Cela se traduira par le fait que les coefficients tels que C_{44} , C_{55} , C_{66} seront deux fois plus petits ici que ceux qui se déduisent de la définition tensorielle.

L'existence de ces deux définitions rend délicates l'interprétation de valeurs numériques issues de sources différentes. Physiquement les composantes diagonales e_{ii} ($= \varepsilon_{ii}$) représentent les dilatations alors que les composantes non diagonales e_{ij} avec $i \neq j$ (glissements) représentent la variation (sa moitié pour les ε_{ij}) de l'angle que font deux vecteurs qui, avant déformation, étaient respectivement parallèles à deux des trois axes x, y, z .

4. Loi de Hooke : constantes élastiques

L'approximation de Hooke (valable quand on est très en deçà de la limite d'élasticité) admet que les déformations sont fonctions linéaires des contraintes (soit à une dimension : $X_x = c \frac{du}{dx}$), ce qui à trois dimensions conduit aux relations linéaires suivantes

$$e_{xx} = S_{11}X_x + S_{12}Y_y + S_{13}Z_z + S_{14}Y_z + S_{15}Z_x + S_{16}X_y;$$

$$e_{yy} = S_{21}X_x + S_{22}Y_y + S_{23}Z_z + S_{24}Y_z + S_{25}Z_x + S_{26}X_y;$$

$$e_{zz} = S_{31}X_x + S_{32}Y_y + S_{33}Z_z + S_{34}Y_z + S_{35}Z_x + S_{36}X_y;$$

$$e_{yz} = S_{41}X_x + S_{42}Y_y + S_{43}Z_z + S_{44}Y_z + S_{45}Z_x + S_{46}X_y;$$

$$e_{zx} = S_{51}X_x + S_{52}Y_y + S_{53}Z_z + S_{54}Y_z + S_{55}Z_x + S_{56}X_y;$$

$$e_{xy} = S_{61}X_x + S_{62}Y_y + S_{63}Z_z + S_{64}Y_z + S_{65}Z_x + S_{66}X_y$$

ou bien aux relations

$$X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy};$$

$$Y_y = C_{21}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy};$$

$$Z_z = C_{31}e_{xx} + C_{32}e_{yy} + C_{33}e_{zz} + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy};$$

$$Y_z = C_{41}e_{xx} + C_{42}e_{yy} + C_{43}e_{zz} + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy};$$

$$Z_x = C_{51}e_{xx} + C_{52}e_{yy} + C_{53}e_{zz} + C_{54}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy};$$

$$X_y = C_{61}e_{xx} + C_{62}e_{yy} + C_{63}e_{zz} + C_{64}e_{yz} + C_{65}e_{zx} + C_{66}e_{xy}$$

Les quantités S_{ij} sont appelées coefficients de souplesse et les C_{ij} coefficients de raideur ou de rigidité. Leurs unités s'expriment respectivement en m^2/N et en pascals (N/m^2) ; les valeurs numériques correspondantes caractérisent les propriétés mécaniques des matériaux concernés. Certaines de ces valeurs (les C_{ij}) sont sensibles à la température ainsi qu'aux impuretés résiduelles et aux densités de dislocations c'est à dire aux traitements thermiques subis par le matériau (notamment s'il est métallique).

Les matrices des S_{ij} et C_{ij} sont symétriques. Les 21 coefficients indépendants qui les composent dans un cristal triclinique se réduisent à trois pour un cristal cubique (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et à deux pour les solides isotropes car $2C_{44} = C_{11} - C_{12}$ (avec la représentation indiquée en II 3°c).

Dans les corps isotropes, on préfère utiliser des coefficients qui ont une signification physique plus directe, comme le module d'Young, E , et le coefficient de Poisson σ :

$$E = \frac{F/S}{\Delta l/l} = \frac{X_x}{e_{xx}} = C_{11}; \quad \sigma = -\frac{\Delta b/b}{\Delta l/l} = \frac{-e_{yy}}{e_{xx}} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad \text{où } 0 < \sigma < 0,5,$$

On utilise aussi les coefficients de Lamé λ et μ : $\lambda = C_{12}$; $\mu = C_{44}$ soit $C_{11} = \lambda + 2\mu$, sans oublier la compressibilité, $\beta = 3 / (C_{11} + 2C_{12})$

Le but de ce sous-chapitre, constantes élastiques, étant essentiellement de corrélérer les grandeurs macroscopiques qu'elles représentent à leurs causes microscopiques (constantes de rappel interatomiques), les exercices proposés se limiteront pour l'essentiel aux cristaux cubiques et aux corps isotropes (Ex. n° 13, 15, 16).

5. Vitesse de propagation des ondes élastiques

a) A une dimension, l'équation de la dynamique appliquée à un élément de longueur Δx donne (suivant Ox) :

$$\rho \Delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \Delta F = c \Delta e = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Delta x.$$

La solution générale est de la forme $u = f\left(t - \frac{x}{v_s}\right) + g\left(t + \frac{x}{v_s}\right)$ et les solutions sinusoïdales

sont de la forme $u = u_0 \exp i(\omega t - kx)$ avec $v_s = \sqrt{\frac{c}{\rho}}$.

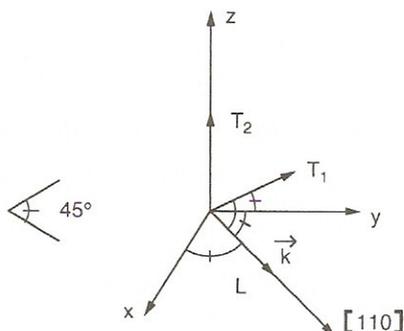
b) A 3 dimensions

Le mouvement suivant x d'un élément de volume $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ obéit à l'équation :

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z}.$$

Après avoir exprimé les contraintes en fonction des déformations dans l'équation ci-dessus et dans les équations du mouvement relatives aux axes Oy et Oz , on recherche les solutions sinusoïdales de la forme $\vec{u} = \vec{u}_0 \exp i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ qui correspondent aux ondes susceptibles de se propager le long des différents axes cristallographiques. Dans le cas général, les 3 modes normaux de propagation sont tels que la polarisation de ces modes (direction du déplacement des particules) n'est pas strictement parallèle ou perpendiculaire à \vec{k} , toutefois pour simplifier l'analyse, nous nous limiterons à l'étude de propagations le long d'axes tels que $[100]$, au $[110]$ dans les cristaux cubiques

pour lesquelles le mouvement particulière est décomposable en 2 modes purement transversaux ($\vec{u} \perp \vec{k}$) et un mode purement longitudinal ($\vec{u} // \vec{k}$).



Ainsi dans un cristal cubique pour l'onde longitudinale se propageant le long de l'axe [110], il suffit d'introduire (dans les équations relatives aux directions Ox et Oy) les solutions de la forme :

$u = u_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$ et $v = v_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$ alors que pour l'onde transversale polarisée le long de Oz et se propageant dans la direction [110], la solution à introduire dans l'équation du mouvement suivant z est : $w = w_0 \exp i(\omega t - k_x x - k_y y)$:

En tenant compte dans chaque cas du fait que $k_x = k_y = \frac{|k|}{\sqrt{2}}$, on obtient (cf. pb 4) :

$$V_L [110] = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^{1/2}}{2\rho}, \quad V_{T_1} [110] = \left(\frac{C_{44}}{\rho}\right)^{1/2}.$$

Le problème 5 étudie de façon élémentaire les déformations induites par l'hétéroépitaxie des matériaux (ici semi-conducteurs).

EXERCICES

• Exercice 1 : Compression d'un cristal ionique linéaire

Soit une ligne d'ions équidistants de R et de charges alternativement égales à $\pm q$.

a) Evaluer l'énergie potentielle électrostatique U_p de l'ion placé à l'origine dans le champ de tous les autres ions ainsi que l'énergie de répulsion U_r qu'exerce sur cet ion ses deux proches voisins en sachant que l'énergie de répulsion entre deux atomes est de la forme A/R^p .

Etablir l'expression de l'énergie totale des $2N$ ions de la chaîne et en déduire, à l'équilibre, l'expression littérale de A.

b) Une compression du cristal transforme R_0 en $R_0(1 - \delta)$: montrer que le travail de compression par unité de longueur est approximativement égal à $1/2 C \delta^2$ et expliciter l'expression de C en fonction des données.

• **Solution :**

a) L'énergie potentielle de l'ion placé par exemple à l'origine est :

$$U_p = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i (\pm) \frac{1}{R_i} = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left(-\frac{1}{1} + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right) = (-2\text{Log}2) \cdot \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

$2 \text{Log} 2 = \alpha$ —Cste de Madelung du cristal ionique linéaire—.

L'énergie totale U_T des $2N$ ions sera, en évitant de compter 2 fois les énergies potentielles mutuelles et de répulsion, telle que :

$$U_T(R) = N \left(\frac{Az}{R^p} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} 2\text{Log}2 \cdot \frac{1}{R} \right) \text{ avec } z = 2 \text{ (1}^{\text{ers}} \text{ voisins).}$$

$$\text{A l'équilibre } \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R=R_0} = 0 = 2N \left(\frac{-pA}{R_0^{p+1}} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} \text{Log}2 \right) \text{ d'où}$$

$$A = \frac{q^2 \text{Log}2}{p \cdot 4\pi\epsilon_0} R_0^{p-1}$$

Par substitution dans l'expression initiale de U_T , on obtient :

$$U_T = \frac{2Nq^2 \text{Log}2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \text{ soit } \frac{N\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(\frac{1}{p} - 1 \right)$$

b) Quand on comprime le cristal, le travail de compression accroît l'énergie totale ; pour un ion, cette énergie obéit à la relation :

$$u(R) = \frac{q^2 \text{Log}2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{R_0^{p-1}}{pR^p} - \frac{1}{R} \right)$$

et l'accroissement d'énergie correspondant est

$$u[R_0(1-\delta)] - u[R_0] = \frac{q^2 \text{Log}2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(\frac{p-1}{2} \right) \delta^2$$

Le travail de compression par unité de longueur $\left(\times \frac{1}{R_0} \right)$ est donc de la forme $(1/2) C \delta^2$ avec

$$C = \frac{q^2 \text{Log}2}{4\pi\epsilon_0 R_0^2} (p-1)$$

• **Exercice 2 : Constante de Madelung d'une rangée d'ions divalents**

Evaluer la constante de Madelung d'un ion situé successivement au centre puis à l'extrémité d'une très longue rangée d'ions équidistants et de charges alternativement égales à $\pm 2q$

($q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$).

◦ **Solution :**

Par convention ici la constante de Madelung est le facteur multiplicatif α de la quantité $-q^2/4\pi\epsilon_0 r$ qui apparaît dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction d'un cristal ionique où $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ et r représente la distance entre ions plus proches voisins. Par conséquent pour un ion ($2q$) central elle sera 4 fois plus grande que celle d'un ion q , lui aussi central mais qui serait engagé dans une rangée d'ions monovalents. — voir exercice n° 1 —.

$$\alpha = 4(2\text{Log}2) = 1,386 \times 4 = 5,545$$

Si l'ion $2q$ est situé à l'extrémité de la chaîne, sa constante de Madelung sera la moitié de la précédente :

$$\alpha = 4 \text{Log}2 = 2,773$$

Il est donc facile de déduire la constante de Madelung d'un cristal constitué d'ions multiples chargés de celle d'un cristal composés d'ions monochargés et qui aurait la même structure. En conséquence on s'attend à un accroissement significatif de l'énergie de cohésion et à une réduction plus faible (et à condition que les rayons ioniques soient comparables) des distances interioniques à l'équilibre (voir le cas de MgO par rapport à NaCl : Ex n° 8).

L'ion situé en bout de chaîne aura une énergie de cohésion deux fois plus faible que celle de l'ion central, il se dissociera donc plus facilement de la rangée ; sa distance d'équilibre avec son premier voisin sera plus grande et ses fréquences propres de vibrations seront plus faibles que celles relatives à un ion de même type mais situé loin des extrémités (voir Ex. n° 6).

• **Exercice 2 bis : Constante de Madelung d'une rangée d'ions $-2q$ et $+q$**

a) On imagine un cristal linéaire ayant pour motif : en 0, un ion A de charge $-2q$ et deux ions B de charge $+q$ situés symétriquement par rapport à A en $1/3$ et $-1/3$ (ou $2/3$).

Evaluer la constante de Madelung de chaque type d'ions, $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$.

b) Même question pour un cristal semblable mais dans lequel les ions B sont désormais en $1/4$ et $-1/4$ (ou $3/4$).

c) Quelles sont les valeurs limites de $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$ quand « les molécules » BAB s'éloignent les unes des autres ? Remarque.

On signale que l'évaluation des sommes se simplifie si on regroupe les termes 3 à 3 pour faire apparaître les contributions successives des « molécules » BAB.



◦ **Solution :**

a) Pour l'ion A de charge $-2q$, en tenant compte de la symétrie droite gauche, on obtient :

$$\alpha(A) = 2 \cdot 2 \left(1 + \frac{1}{2} - \frac{2}{3} + \frac{1}{4} + \frac{1}{5} - \frac{2}{6} + \frac{1}{7} \dots \right)$$

En regroupant les contributions du type BAB soit :

$$\frac{1}{n-1} - \frac{2}{n} + \frac{1}{n+1} = \frac{2}{(n-1)n(n+1)} \text{ avec } n = 3, 6, 9, \text{ le terme } (\dots) \text{ devient :}$$

$$1 + \frac{2}{2 \cdot 3 \cdot 4} + \frac{2}{5 \cdot 6 \cdot 7} = 1,093 \text{ soit } \alpha(A) = 4,37.$$

Pour l'ion B, la symétrie est rompue et l'évaluation complète (droite + gauche) conduit à :

$$\alpha(B) = \frac{2-1}{1} + \frac{2-1}{2} - \frac{2}{3} + \frac{2-1}{4} + \dots = 1,093$$

$\alpha(B)$ est 4 fois plus faible que $\alpha(A)$ avec les conventions précisées au R. de C. et dans l'Ex. n° 8.

b) Pour l'ion A, on obtient désormais la série :

$$\alpha(A) \approx 2 \cdot 2 \left(1 + \frac{1}{3} - \frac{2}{4} + \frac{1}{5} + \frac{1}{7} - \frac{2}{8} + \frac{1}{9} \dots \right)$$

qui s'évalue comme ci-dessus mais avec $n = 4, 8, 12$.

Le terme (...) est égal à 1,037 et $\alpha(A) = 4,15$.

Pour l'ion B, l'évaluation globale droite gauche est :

$$\alpha(B) = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \frac{1}{5} \dots \right) = 2 \text{Log } 2 = 1,386$$

c) Dans la molécule isolée BAB, les constantes de Madelung sont :

$\alpha_M(A) = 4$ et $\alpha_M(B) = 1,5$ et elles représentent les valeurs asymptotiques vers lesquelles $\alpha(A)$ et $\alpha(B)$ tendent, quand les molécules s'écartent.

Partant des molécules éloignées, il est logique de trouver que $\alpha(A)$ croit quand les seconds voisins de signe opposé se rapprochent alors $\alpha(B)$ décroît à cause de la répulsion qu'exerce l'ion de même signe qui devient de plus en plus proche.

La somme $\alpha(A) + 2\alpha(B)$ est égale à 6,556, cas a et à 6,922, cas b ; elle tend vers la valeur asymptotique de 7 au fur et à mesure de l'éloignement des molécules. Si on admet que l'écart entre cette somme et la valeur $\alpha_M(A) + 2\alpha_M(B)$ mesure l'énergie de cohésion du cristal, on peut prévoir qu'un tel cristal aura tendance à se dissocier en molécules B-A-B à moins de faire intervenir des liaisons supplémentaires (liaison hydrogène dans H_2O^{+2-} par exemple). Au minimum on doit s'attendre à des liaisons A - B plus courtes que les liaisons BB.

• Exercice 3 : Energie de cohésion d'un agrégat d'ions

On imagine un agrégat de NaCl de forme cubique dont l'arête correspond sensiblement à la moitié $a/2$, de la maille cfc du cristal massif — voir fig1 —.

1°) On considère que l'énergie de cohésion d'un ion correspond essentiellement à la somme d'une énergie potentielle d'attraction coulombienne de la forme $V_1 = -\alpha q^2/4\pi\epsilon_0 r$ et d'une énergie potentielle de répulsion (liée au recouvrement des orbitales électroniques entre les z premiers voisins) de la forme $V_2 = zA/r^p$ (A et p constantes).

Comparer l'énergie de cohésion d'un ion dans cet agrégat V (ag.) et la distance à l'équilibre qui sépare deux ions consécutifs r_0 (ag) aux grandeurs correspondantes de la molécule diatomique soit $V(m)$ et r_0 (m) et du cristal massif soit $V(c)$ et r_0 (c).

Exprimer les résultats sous la forme de rapports du type r_0 (ag)/ r_0 (c) pour mettre en évidence l'influence de la constante de Madelung et du nombre z de voisins ainsi que pour dégager l'allure de leur évolution quand la taille de l'agrégat augmente.

2°) Donner les valeurs numériques de r_0 (ag.) et U (ag.) en prenant $p = 9$ dans tous les cas, avec r_0 (c) = 2,814 Å et α (c) = 1,747, U (c) = -3,95 eV/ion. Evaluer aussi r_0 (m) et comparer avec le résultat expérimental r (m) = 2,51 Å. On notera que l'énergie de cohésion inclut aussi l'énergie d'ionisation des espèces mais que ce terme est le même pour les 3 variétés de NaCl considérées ici et qu'il n'intervient pas dans le calcul de r_0 .

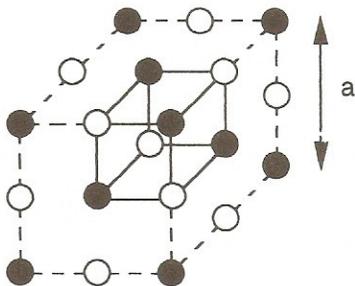


Fig. 1

Solution :

1°) La constante de Madelung sera la même pour chacun des 8 ions de l'agrégat ainsi que l'énergie potentielle de répulsion qui n'est exercée que par les $z (= 3)$ premiers voisins.

$$\alpha(\text{ag.}) = 3 - (3/\sqrt{2}) + (1/\sqrt{3}) = 1,456$$

L'énergie de cohésion d'un ion de l'agrégat est :

$$U(\text{ag.}) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \alpha(\text{ag.}) + z(\text{ag.}) A/r^p$$

L'énergie d'un ion engagé dans un cristal massif obéit à une expression semblable mais en substituant $\alpha(\text{ag.})$ par $\alpha(\text{c.})$ et $z(\text{ag.})$ par 6 (1ers voisins) alors que pour l'énergie de l'ion dans une molécule il suffit d'écrire $\alpha = 1$ et $z = 1$.

Le calcul de l'équilibre, $\partial U/\partial r = 0$, permet d'obtenir :

$$r_0 = [\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 p z A]^{1/(1-p)} \quad (1),$$

et après substitution dans U, l'expression :

$$U = (\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0) (1 - 1/p) \quad (2)$$

Cette expression s'applique à tous les cristaux ioniques (dans les limites d'utilisation de l'expression de U) et à toutes leurs formes avec le choix approprié pour α et pour r_0 (c.-à-d. z) — (Voir R. de C. et aussi Ex. n°8) —. Ainsi

$$r_0(\text{ag.})/r_0(\text{c.}) = [\alpha(\text{ag.})/\alpha(\text{c.})]^{1/(1-p)} [z(\text{c.})/z(\text{ag.})]^{1/(1-p)}$$

2°) Numériquement on obtient :

$$r_0(\text{ag.})/r_0(\text{c.}) = 0,938 \quad \text{et} \quad r_0(\text{m.})/r_0(\text{c.}) = 0,857$$

soit $r_0(\text{m.}) = 2,412 \text{ \AA}$. Comparé à la valeur expérimentale $r = 2,51 \text{ \AA}$, ce dernier résultat est assez satisfaisant et peut être amélioré en incluant l'énergie cinétique des ions.

$$U_0(\text{ag.})/U_0(\text{c.}) = 0,888 \quad \text{soit} \quad U_0(\text{ag.}) = -3,5 \text{ eV/ion}$$

Le calcul de l'énergie de cohésion d'un ion dans la molécule $-2,6$ eV est compatible avec le résultat d'une analyse plus élaborée ($-3,47$ eV par molécule en tenant compte de l'énergie de formation des ions soit $E_F = 1,43$ eV).

Il est satisfaisant de trouver que l'énergie de cohésion d'un ion dans un agrégat est inférieure à celle d'un ion engagé dans un cristal (sinon les cristaux se dissocieraient spontanément en agrégats) et est supérieure à celle d'un ion engagé dans une molécule. L'effet de taille est plus marqué sur l'énergie de cohésion, à cause de l'influence directe de α , que sur la distance interionique (à cause de l'exposant, de l'ordre de $1/8$, dans l'expression (1)). Quand la taille de l'agrégat croît, les valeurs de r_0 (ag.) et U_0 (ag.) se rapprochent de celles relatives au cristal mais le calcul s'avérera plus délicat dès lors que ni la constante α ni le nombre de premiers voisins z ne seront identiques pour tous les ions de l'agrégat — Voir Ex.n°5.

• Exercice 4 : Constante de Madelung d'un réseau ionique plan

On considère un réseau ionique à deux dimensions dans lequel les ions $+q$ et $-q$ sont distribués de la même manière que sur face (100) de NaCl (voir I Fig. le pour la représentation de cet édifice).

a) Représenter cette distribution. Évaluer la constante de Madelung, $\alpha(2d)$ d'un tel réseau en utilisant la méthode directe par addition des contributions des voisins successifs jusqu'aux 7^{èmes} voisins inclus.

Remarque sur la convergence de la série.

b) Reprendre l'évaluation de $\alpha(2d)$ à l'aide de la méthode d'Evjen. Cette méthode consiste à évaluer les contributions des ions et fractions d'ions contenus dans des carrés successifs, à 2 dimensions (cubes à 3d) centrés sur l'ion de référence. On arrêtera la sommation quand la précision sur α atteindra 10^{-2} . Discuter les raisons qui permettent à la méthode d'Evjen d'assurer une convergence plus rapide que la méthode directe.

c) En admettant que l'énergie de répulsion qui s'exerce entre 2 ions voisins est de la forme Ar^{-p} et qu'elle ne s'exerce qu'entre premiers voisins, établir l'expression littérale donnant la distance r_0 qui sépare les ions à l'équilibre.

d) En appelant $r_0(3d)$ la distance qui sépare 2 ions premiers voisins dans un édifice cubique (3 dimensions) du type NaCl, donner la valeur numérique du rapport $r_0(2d)/r_0(3d)$ avec $\alpha(\text{NaCl}) \approx 1,75$ en admettant que la constante A et l'exposant p sont les mêmes pour les deux types d'édifice ($p \approx 9$). En déduire le rapport $U_p(2d)/U_p(3d)$ existant entre les énergies potentielles totales.

Synthétiser les résultats en représentant les courbes $U_p(2d)$ et $U_p(3d)$ en fonction de r . Commenter.

• Solution :

a) Voir figure 2.

En prenant comme origine l'ion central ($-$) et en se référant à la distance r_0 qui sépare 2 ions plus proches voisins, l'expression de l'énergie potentielle d'attraction est de la forme :

$$U_p(\text{attr.}) = -\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0$$

$$\text{avec } \alpha = 4 - (4/\sqrt{2}) - (4/2) + (8/\sqrt{5}) - (4/\sqrt{8}) + 4/3 - (8/\sqrt{10}) + \dots$$

dans laquelle les contributions ont été classées par éloignement croissant (1^{er} voisins, 2^{ème} voisins, etc).

Il est clair que la série ne converge pas de façon évidente puisque la prise en compte des 3 premiers voisins conduit une valeur de α négative (\equiv répulsion) et que le poids des 7èmes voisins ($-2,53$) est comparable au poids des 6 contributions qui précède ($+2,75$).

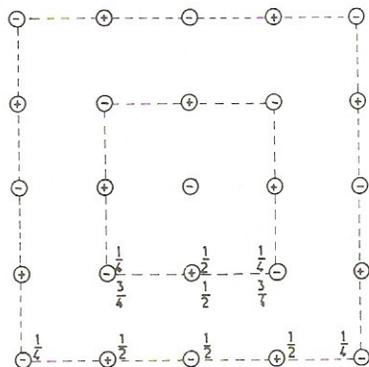


Fig. 2

b) En suivant la démarche d'Evjen, on obtient pour le premier carré :

$$\alpha_1 = (4/2) - (4/4\sqrt{2}) = 1,293$$

La contribution, α_2 , des charges entre le 2ème carré et le 1er carré est :

$$\alpha_2 = (4/2) - (3/\sqrt{2}) - 1 + (4/\sqrt{5}) - (1/\sqrt{8}) = 0,314$$

Enfin la contribution α_3 des charges comprises entre le 3ème carré (non représenté) et le second est :

$$\alpha_3 = -1 + (4/\sqrt{5}) - (3/\sqrt{8}) + (2/3) - (4/\sqrt{10}) + (4\sqrt{13}) - (1/\sqrt{18}) = 3,6 \cdot 10^{-3}$$

On en déduit $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 \approx 1,61$.

Bien qu'il s'agisse en fait de la même sommation qu'en a) mais effectuée de façon différente, la méthode d'Evjen conduit à une convergence plus rapide car la somme algébrique des charges contenues entre les carrés successifs est nulle (contributions polaires en r^{-1} nulles au 1er ordre sauf pour le 1er carré) et qu'il ne subsiste que des contributions dipolaires (variant en r^{-2}) associées à des dipôles alternés.

c) En appelant z le nombre de premiers voisins, l'énergie de répulsion des $2N$ ions du réseau est :

$$N U(r) = z N A r^{-p} \text{ alors que leur énergie coulombienne d'attraction est : } -N\alpha q^2/4\pi\epsilon_0 r.$$

L'énergie potentielle totale d'un ion est donc :

$$u_p = [(zA/r^p) - (\alpha/4\pi\epsilon_0) \cdot (q^2/r)].$$

$$\text{A l'équilibre : } \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r=r_0} = 0 \text{ soit } r_0^{p-1} = 4\pi\epsilon_0 \cdot pzA/\alpha q^2.$$

$$d) \frac{a_0(2d)}{a_0(3d)} = \frac{r_0(2d)}{r_0(3d)} = \left[\frac{z(2d)}{z(3d)} \cdot \frac{\alpha(3d)}{\alpha(2d)} \right]^{1/(p-1)} = \left[\frac{4}{6} \cdot \frac{1,75}{1,61} \right]^{1/8} = 0,96$$

La maille du réseau ionique plan devrait donc être de 4% inférieure à celle du même cristal à l'état massif.

Si dans la formule donnant l'énergie totale U_p on remplace A par l'expression équivalente :
 $A = (\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0) \cdot (r_0^{p-1} / pz)$, on obtient :

$$U_p(r_0) = (\alpha q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0) [(1/p) - 1]$$

Le rapport des énergies est donc tel que :

$$\frac{U(2d)}{U(3d)} = \frac{\alpha(2d)}{\alpha(3d)} \cdot \frac{r_0(3d)}{r_0(2d)} = \left[\frac{\alpha(2d)}{\alpha(3d)} \right]^{\frac{p}{p-1}} \cdot \left[\frac{z(2d)}{z(3d)} \right]^{\frac{1}{1-p}} \approx 0,957$$

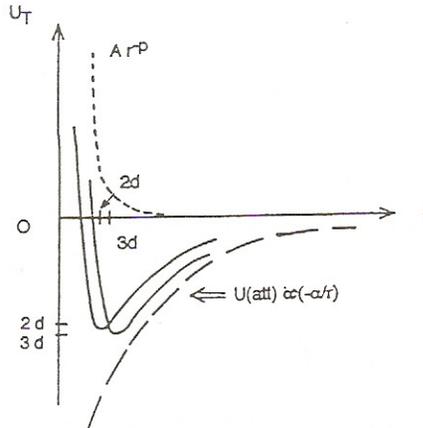


Fig. 3

L'énergie de cohésion du réseau plan serait donc inférieure de 4% à celle du cristal massif.

L'analyse des résultats montre que, à l'équilibre, l'énergie coulombienne d'attraction contribue pour près de 90% ($1-p^{-1}$ par rapport à 1) à l'énergie totale, aussi bien à 2d qu'à 3d.

Ceci explique que si cette énergie totale est logiquement plus faible à 2d qu'à 3d, leur faible écart est dû au faible écart entre les constantes de Madelung. Par ailleurs le réseau à 2d devrait se rétracter (par rapport à la situation à 3d) compte tenu de la réduction significative du nombre de 1ers voisins ($6 \rightarrow 4$) qui réduit en proportion l'énergie de répulsion.

• Exercice 5 : Constante de Madelung d'ions sur une surface, une arête, un coin

Dans un cristal ionique cubique de type NaCl, on considère un ion situé successivement sur une surface et loin des bords, (A), sur l'arête d'un dièdre droit formé par 2 surfaces équivalentes (B) puis sur le coin situé à l'intersection droite de 3 faces (C) — voir figure 4.

Donner l'expression des constantes de Madelung correspondantes soit $\alpha(s)$, $\alpha(a)$ et $\alpha(c)$ en fonction des constantes de Madelung à 1, 2, 3 dimensions ayant des distributions ioniques analogues à celle de la rangée, de l'édifice à 2d et du cristal (3d) concerné, soit α_1 , α_2 et α_3 .

Application numérique à la face (100) et ses intersections avec les faces (010) et (001) de NaCl avec $\alpha_3 = 1,747$; $\alpha_2 = 1,615$; $\alpha_1 = 1,386$.

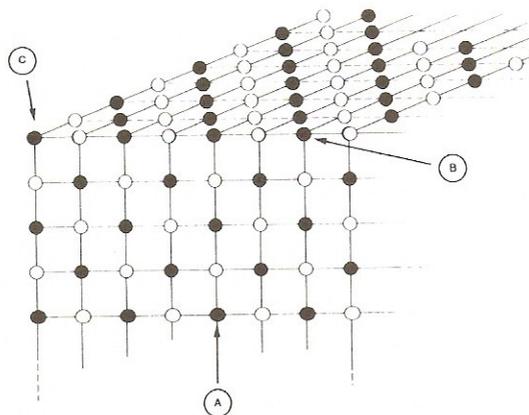


Fig.4

Solution :

• Quand l'ion est au centre d'une surface, sa constante de Madelung est :

$\alpha(s) = \alpha_2 + \alpha'$ avec $\alpha_3 = \alpha_2 + 2\alpha'$ dans lesquelles α' représente la contribution d'un demi-espace contigu au plan qui contient l'ion de référence.

$$\alpha(s) = (\alpha_2 + \alpha_3) / 2 = 1,681$$

• Quand l'ion est au centre d'une arête, $\alpha(a)$ est donné par $\alpha(a) = \alpha_2 + \alpha''$ et α'' représente la contribution des ions à l'intérieur du dièdre à l'exclusion de ceux qui sont situés sur les 2 faces adjacentes. Or pour le cristal complet, on a : $\alpha_3 = 4\alpha'' + 2\alpha_2 - \alpha_1$.

$$\text{Donc } \alpha(a) = (\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3) / 4 = 1,591$$

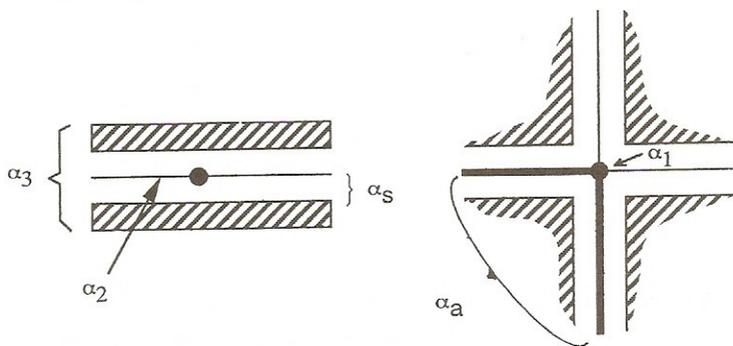


Fig. 5

• La constante de Madelung d'un ion situé à l'intersection de 3 plans orthogonaux, soit $\alpha(c)$, est reliée à $\alpha(a)$ par : $\alpha(a) = 2\alpha(c) - \alpha'''$ dans laquelle α''' représente la contribution du quart de plan perpendiculaire à l'arête du dièdre et passant par l'ion de référence : $\alpha''' = \alpha_2/4 + \alpha_1/2$.

$$\text{Au total, } \alpha(c) = \frac{3\alpha_1 + 3\alpha_2 + \alpha_3}{8} = 1,344$$

Note. Ce type de calcul permet de déterminer l'énergie nécessaire au clivage des cristaux ioniques suivant des plans cristallographiques différents. Il permet aussi d'évaluer la diminution de l'énergie de cohésion d'un ion (et l'accroissement de sa réactivité) quand son isolement croît.

• Exercice 6 : Constante de Madelung d'un ion au-dessus d'un cristal

On considère (Fig. 6) un ion $+q$ situé successivement au-dessus d'une surface cristalline, A, le long d'une marche, B, et dans un décrochement C, mais toujours loin des autres bords.

1°) Donner les expressions des constantes de Madelung correspondantes soit $\alpha(A)$, $\alpha(B)$ et $\alpha(C)$, en fonction des constantes de Madelung à 1, 2, 3 dimensions ayant des distributions ioniques analogues à celle de la rangée, de l'édifice à 2d et du cristal (3d) concerné, soit α_1 , α_2 et α_3 .

Les premiers voisins de l'ion $+q$ sont de signe opposé à cet ion. Le système est électriquement neutre si on admet que l'ion est issu d'un site à l'intérieur du cristal où il a laissé une lacune.

Application numérique à la face (100) de NaCl avec $\alpha_3 = 1,747$; $\alpha_2 = 1,615$; $\alpha_1 = 1,386$.

2°) A l'aide d'une énergie potentielle de répulsion entre 2 ions lers voisins de la forme $U_2 = Ar^{-p}$ (avec $p \approx 9$), exprimer l'énergie de cohésion de l'ion A au-dessus de la surface et comparer la à celle d'un ion engagé à l'intérieur d'un cristal tridimensionnel $U(c)$. Evaluer de même le rapport entre la distance qui sépare à l'équilibre l'ion A de la surface, r_A , et la distance $a/2$ qui sépare 2 ions consécutifs dans le cristal.

$U(c) = -3,95 \text{ eV/ion}$ et $a/2 = 2,814 \text{ \AA}$

3°) On écarte l'ion A de sa position d'équilibre en effectuant un déplacement « u » normal à la surface et tel que $u \ll r_A$. Montrer qu'il est alors soumis à une force de rappel de la forme $F = -\beta u$ et donner l'expression de β . En déduire la fréquence propre, ν_0 , de vibration de cet ion (en supposant pour simplifier que l'ion de la surface auquel il est attaché est immobile);

On prendra $M(\text{Na}) = 23$ (g pour $6,02 \cdot 10^{23}$ at). Quelles réflexions vous inspire ce résultat quant au choix des températures utiles à la réalisation de l'épitéxie.

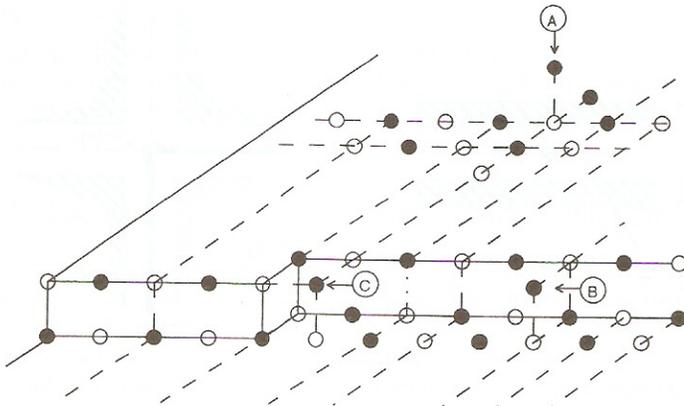


Fig. 6

• **Solution :**

1°) Il est plus facile d'effectuer l'évaluation dans l'ordre inverse.

$$\alpha(C) = \alpha_3/2 \quad \text{pour des raisons évidentes de symétrie.}$$

$$\alpha(B) = \alpha(C) - \alpha_1/2 = (\alpha_3 - \alpha_1)/2$$

$$\alpha(A) = \alpha(B) - \alpha_2/2 + \alpha_1/2 = (\alpha_3 - \alpha_2)/2$$

On peut vérifier ce dernier résultat en considérant qu'il s'agit d'évaluer la constante de Madelung d'un ion inclus dans une surface soit $\alpha(s)$ — telle qu'elle a été évaluée lors de l'exercice n°5 — à laquelle on soustrait la contribution α_2 .

$$\alpha(C) = 0,8735; \quad \alpha(B) = 0,1805; \quad \alpha(A) = 0,066$$

2°) En suivant la démarche l'exercice n°3 — voir expressions (1) et (2) — on obtient :

$$U(A) = [\alpha(A) q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0] [1 - 1/p]$$

et

$$r_A = [\alpha(A) q^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0] [1 - 1/p] \quad \text{car ici } z = 1.$$

$$\frac{r_A}{a/2} = \left[\frac{\alpha_3}{6\alpha(A)} \right]^{1/8} \cong 1,20 \quad \text{et} \quad \frac{U(A)}{U(C)} = 3,2\%$$

soit $U(A) = 122 \text{ me.V.}$ et $r_A = 3,39 \text{ \AA}$

3°)

$$F = -\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{pA}{r_A^{p+1}} \left[1 - (p+1) \frac{u}{r_A} \right] - \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_A^2} \left(1 - \frac{2u}{r_A} \right)$$

avec $z = r_A + u$ et $F(r_A) = 0$.

$$F = -\beta u \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r_A^3} (p-1)$$

$$\beta = 3,74 \text{ N/m}; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}; \quad v_0 = 1,57 \cdot 10^{12} \text{ c/s}$$

Via la valeur particulière de α , la fréquence de vibration propre de l'ion dépend du site (A, B ou C) qu'il occupe. Cette fréquence de vibration est expérimentalement accessible par la diffusion inélastique d'électrons lents.

Commentaires :

Quand on cherche à réaliser l'épithaxie d'un dépôt sur une surface monocristalline on opère le plus souvent par vaporisation sous vide. Si la température du substrat monocristallin est trop basse, les atomes du dépôt vont être distribués de façon aléatoire sur la surface en fonction de leurs points d'impact. Les germes de cristallisation ainsi créés vont donc donner naissance à un revêtement polycristallin. Si la température du substrat est trop élevée, les atomes tels que A très faiblement liés vont se réévaporer. L'intervalle des températures intermédiaires doit permettre la diffusion superficielle des atomes du dépôt à partir de sites tel que A vers les sites B puis C ou leur énergie de cohésion est plus élevée. On obtiendra donc des conditions favorables à une épithaxie (croissance monocristalline du dépôt) si le flux des atomes incidents est optimisé et surtout si, dans le cas de l'hétéroépithaxie, le paramètre naturel de maille du dépôt est en accord avec celui du substrat (voir problème I. 4).

Au-delà du calcul spécifique relatif aux cristaux ioniques développé ici, les considérations ci-dessus sont très générales et il est en particulier évident que la liaison des atomes sur des sites tels

que C, avec 3 voisins, sera plus forte que celle relative à des sites tels que A. On arrive ainsi à « décorer » les marches cristallines d'une surface par simple vaporisation d'atomes d'or (voir Y. Quéré, [21] p 143).

Dans le cas spécifique des halogénures alcalins, le fait que la constante de Madelung des ions sur les surfaces soit inférieure à l'unité indique que des ions de signes opposés, déposés simultanément, auront une plus grande tendance à se coaguler en molécules (pour lesquelles $\alpha = 1$) plutôt que de rester sur leurs sites initiaux respectifs. La diffusion des molécules vers les décrochements assurera l'homoépitaxie. Pour évaluer la constante de Madelung et l'énergie de cohésion de molécules du type NaCl sur des surfaces, il suffit de multiplier par 2 les résultats du présent problème.

• Exercice 7 : Constante de Madelung d'un ion dans une lame à faces parallèles

1°) Evaluer la constante de Madelung d'un ion situé dans une lame cristalline aux faces parallèles aux plans (100) d'un cristal de NaCl dont l'épaisseur, $a/2$, se réduit à 2 plans ioniques avec des ions à l'aplomb les uns des autres de signes opposés — voir figure 7.

On utilisera 2 fois la méthode d'Evjen pour évaluer la contribution du plan contenant l'ion, $\alpha(P_1)$, puis celle du plan adjacent, $\alpha(P_2)$.

2°) Même question pour un système constitué de 3 plans ioniques en distinguant le cas d'un ion situé dans le plan médian M du cas où l'ion est dans un plan extérieur E, soit $\alpha(M)$ et $\alpha(E)$. Décrire qualitativement l'évolution de $\alpha(M)$ et $\alpha(E)$ quand on fait croître le nombre N de plans ioniques sachant que la constante de Madelung $\alpha(s)$ d'un ion au centre d'une face est $\alpha(s) = 1,681$ alors que celle du cristal indéfini est $\alpha(v) = 1,747$ (voir Ex n°4).

3°) En déduire, pour un cristal semi-infini, l'évolution de α quand on prend l'ion de référence sur la surface (couche n°1) puis sur des couches progressivement enterrées (n°2, n°3, ...).

Quelles remarques vous suggère l'analyse ci-dessus quant à la variation du paramètre de maille au voisinage de la surface d'un cristal.

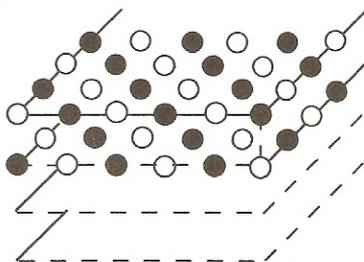


Fig.7

• Solution :

1°) La contribution du plan cristallin P_1 contenant l'ion concerné a été détaillée dans l'exercice n°4. En se limitant aux 2 premiers carrés, on obtient globalement :

$$\alpha(P_1) = 4 - \frac{4}{\sqrt{2}} - \frac{4}{2 \cdot 2} + \frac{8}{2\sqrt{5}} - \frac{4}{4\sqrt{8}} = 1,607$$

La contribution des ions homologues dans le plan P_2 fait apparaître un changement de signe et un accroissement unitaire de la distance mesurée suivant z, soit :

$$\alpha(P_2) = -\frac{4}{\sqrt{2}} + \frac{4}{\sqrt{3}} + \frac{4}{2\sqrt{5}} - \frac{8}{2\sqrt{6}} + \frac{4}{4\sqrt{9}} \quad (+1)$$

dans laquelle l'addition finale de l'unité prend en compte l'ion de signe opposé situé à l'aplomb de l'ion de référence et assure la neutralité globale des charges prises en compte dans ce plan.

$$\alpha(P_2) = 0,076 \quad \text{soit } \alpha = 1,683$$

$$2^\circ) \alpha(M) = \alpha(P_1) + 2\alpha(P_2) = 1,759$$

Pour l'évaluation de $\alpha(E)$, il faut ajouter la contribution du 3ème plan en adoptant une démarche analogue à l'évaluation de $\alpha(P_2)$.

$$\alpha(P_3) = +\frac{4}{\sqrt{5}} - \frac{4}{\sqrt{6}} - \frac{4}{2\sqrt{8}} + \frac{8}{2\sqrt{9}} - \frac{4}{4\sqrt{12}} \left(-\frac{1}{2}\right)$$

$$\cong -7 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha(E) = \alpha(P_1) + \alpha(P_2) + \alpha(P_3) = 1,676$$

Quand il y a 4 couches et que l'ion de référence se trouve dans une des 2 couches intermédiaires sa constante de Madelung sera telle que

$$\alpha(M) = \alpha(P_1) + 2\alpha(P_2) + \alpha(P_3) = 1,752.$$

Cette constante diminue encore pour $N = 5$ à cause de l'addition des 2 contributions négatives des plans externes du type P_3 : $\alpha(M) = \alpha(P_1) + 2\alpha(P_2) + 2\alpha(P_3) = 1,745$.

La tendance générale est représentée sur la figure 8. La contribution des plans second (4ème, 6ème, ...) voisin (s) est négative car elle est conditionnée par l'influence prépondérante de l'ion équivalent de même signe que l'ion de référence mais les effets (> 0 ou < 0) des plans successifs décroissent très rapidement quand leur distance croît. Les valeurs asymptotiques, $\alpha(s)$ pour les ions en E et $\alpha(v)$ pour les ions en M, sont pratiquement atteintes pour les toutes premières couches ($N = 3, 4, 5$) suivant la précision souhaitée. On doit toutefois noter que la constante de Madelung d'un ion engagé dans une double couche ($\alpha = 1,683$) est très légèrement supérieure à celle d'un ion situé sur la première couche d'une surface ($\alpha_2 = 1,681$) comme celle d'un ion situé dans le plan intermédiaire d'une triple couche ($\alpha \cong 1,759$) est supérieure à celle d'un ion engagé dans un cristal massif ($\alpha(v) = 1,747$)

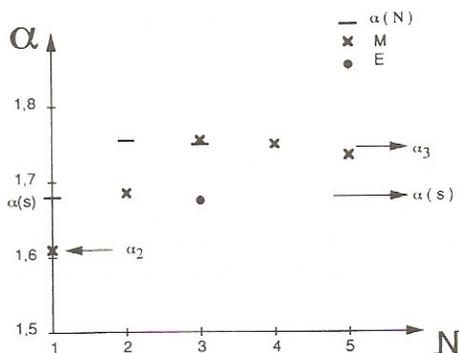


Fig. 8

3°) En partant de la surface (couche $N = 1$), on obtient successivement :

$$\alpha(N = 1) = \alpha(s) = 1,681; \quad \alpha(N = 2) = \alpha(s) + \alpha(P_2) = 1,757;$$

$$\alpha(N = 3) = \alpha(s) + \alpha(P_2) + \alpha(P_3) = 1,750.$$

L'évolution correspondante est représentée (en tirets) sur la figure 8 avec les remarques analogues à celles qui précèdent : le passage rapide de α (s) à α (v) avec une valeur de α qui excède α (v) pour la couche immédiatement située en dessous de la couche superficielle.

Commentaire :

Cette variation notable de α associée à un changement du nombre de premiers voisins (de 5 à 6) quand on passe de la surface à la couche ionique sous-jacente suggère l'existence de contraintes superficielles si on impose aux ions d'occuper les sites idéaux du cristal tridimensionnel car ces sites ne correspondent plus strictement au minimum de leur énergie potentielle.

Si le calcul exact de la configuration prise à l'équilibre est délicat (l'existence de la surface impose un calcul différent pour des déplacements virtuels parallèles à la surface ou perpendiculaires à celle-ci) on peut néanmoins estimer que la couche superficielle va s'écarter légèrement de sa position idéale (quand $\alpha \searrow r_0 \nearrow$) pour donner naissance à une première couche de type quadratique ($a = b$ et $c > a$) afin de réduire ces tensions par relaxation. D'autres configurations sont possibles comme l'ondulation de la surface (voir. Pb I n°4).

Les considérations ci-dessus dépassent le cas particulier des cristaux ioniques et s'il est clair que la perturbation apportée par la surface n'affecte que les toutes premières couches atomiques elles n'en influencent pas moins les propriétés physiques des surfaces (comme leur activité catalytique par exemple).

• **Exercice 8 : Énergie de cohésion d'un cristal de MgO**

La structure cristalline de MgO est identique à celle de NaCl (cfc avec un ion en 0 0 0 et un ion de signe opposé en 1/2 0 0) mais la charge portée par chaque ion est $\pm 2q$ ($q = 1,6 \cdot 10^{-19}C$).

Evaluer la constante de Madelung d'un ion $2q$ dans un tel cristal ainsi que son énergie de cohésion U_0 (limitée à la somme de l'énergie coulombienne d'attraction et d'une énergie de répulsion qui, entre 2 premiers voisins, est de la forme Ar^p).

En déduire le rapport attendu entre les paramètres du réseau a (MgO) / a (NaCl) et le rapport entre leur énergie de cohésion U (MgO) / U (NaCl) en supposant que le paramètre A prend la même valeur pour les 2 cristaux.

Données numériques : α (NaCl) = 1,747; a (NaCl) = 5,63 Å; U_0 (NaCl) = (-)7,9 eV/mol., $p = 9$. La diffraction des rayons X permet de déterminer a_0 (MgO) = 4,21 Å.

• **Solution :**

Par convention ici, α est le coefficient qui est en facteur de la quantité $q^2/4\pi\epsilon_0 r$ dans l'expression de l'énergie potentielle d'attraction des ions avec $q = 1,6 \cdot 10^{-19}C$.

Si les ions sont doublement chargés ($Mg^{2+} O^{2-}$), la constante de Madelung sera donc 4 fois celle de l'édifice cristallin analogue constitué d'ions monochargés — voir Ex 2 et commentaires ci-dessous —.

$$\alpha$$
 (MgO) = 4 α (NaCl)

En utilisant les expressions (1) et (2) de l'exercice 3, on obtient :

$$a_0$$
 (MgO) / a_0 (NaCl) = [α (NaCl) / α (MgO)] $^{\frac{1}{p-1}}$

et

$$U$$
 (MgO) / U (NaCl) = [α (MgO) / α (NaCl)] [a_0 (NaCl) / a_0 (MgO)]

soit numériquement $a_0(\text{MgO})/a_0(\text{NaCl}) = 0,841$.

$$U(\text{MgO})/U(\text{NaCl}) = 4,76 \quad \text{soit } U_0(\text{MgO}) = -37,5 \text{ eV/molécule.}$$

Le paramètre de maille attendu serait tel que $a_0(\text{MgO}) = 4,73 \text{ \AA}$ ce qui le situe assez loin de sa valeur réelle $\alpha_0 (\cong 4,21 \text{ \AA})$ à cause de différence de rayon ionique (cf. ex. suivant) mais traduit assez correctement la tendance à la contraction de la maille quand les ions sont multiplesment chargés.

Commentaires :

Malgré d'évidentes simplifications, cet exercice illustre assez bien l'influence de la charge des ions sur les distances interioniques (qui se rétractent quand cette charge croît) et sur l'énergie de cohésion qui, à l'énergie d'ionisation des espèces près, croît comme le produit des charges portées par chaque espèce d'ions.

Cette constatation explique le fait que des cristaux du type MX^2 (M : métal divalent, X : halogène) puissent avoir des valeurs de α supérieures à 4 : voir Ex. 2 bis.

Dans le présent exercice, la valeur numérique de l'énergie de cohésion ($-37,5 \text{ eV/molécule}$) est remarquablement proche de sa valeur couramment admise ($-40,8 \text{ eV/molécule}$: C. Noguera [18]) alors que la valeur la plus adaptée pour l'exposant p (qui décrit la répulsion interionique à courte distance : Lennard Jones) serait 4,82.

Enfin le lecteur ayant l'humeur ludique pourra s'amuser à reprendre et transposer les exercices consacrés à NaCl en substituant NaCl par MgO. Pour certains systèmes (chaîne homogène ou agrégat cubique) il pourra comparer les résultats qu'il obtient à ceux de Moukouri et Noguera, Z. Phys. D 24, 1992, 71.

• **Exercice 9 : Rayons ioniques et stabilité des structures cristallines**

Dans les halogénures alcalins on peut assimiler les ions à des sphères dures de rayon r_+ (cation) et r_- (anion).

a) Quelle inégalité doit satisfaire le rapport $\frac{r_-}{r_+}$ pour que, dans le réseau cubique simple de type CsCl (Fig. 1a, Ex. I.1), les ions + et - se touchent le long de la diagonale sans que les plus gros des ions de même signe aux sommets du cube ne se recouvrent partiellement. Quel est alors le taux de remplissage optimal « t » ?

b) Quelle inégalité doit satisfaire le rapport $\frac{r_-}{r_+}$ pour que dans le réseau cubique à faces centrées de type NaCl (Fig. 1e, Ex. I.1) les ions de signes opposés disposés le long des rangées [100] se touchent sans que les plus gros des ions de même signe disposés le long des rangées [110] ne se recouvrent partiellement. Quel est alors le taux de remplissage optimal ?

c) On suppose que Cs Cl est susceptible de cristalliser soit avec le réseau cubique simple a), soit avec le réseau cubique à faces centrées b); évaluer dans ces deux hypothèses la distance r_0 entre plus proches voisins de signes opposés et le paramètre « a » du cube, ainsi que les taux de remplissage correspondants. Même question pour Na Cl. Remarques.

On donne $r_+(\text{Na}^+) = 0,98 \text{ \AA}$, $r_+(\text{Cs}^+) = 1,67 \text{ \AA}$, $r_-(\text{Cl}^-) = 1,81 \text{ \AA}$.

d) Dans les halogénures alcalins l'énergie de cohésion E_c obéit approximativement à la relation $E_c = (\alpha e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0) \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)$ — cf. R. de C. § I.3. — avec $\alpha =$ Constante de Madelung et $\rho = 0,345 \text{ \AA}$.

Evaluer numériquement pour Cs Cl, le rapport $\frac{E_c(c \cdot s)}{E_c(c \cdot f \cdot c)}$ des énergies de cohésion qui correspondent aux deux hypothèses envisagées ci-dessus.

Même question pour Na Cl.

$\alpha(c.s) = 1,7626$; $\alpha(c.f.c.) = 1,7476$.

• **Solution :**

a) $2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$ et $2r_+, 2r_- \leq a$, d'où :

$$\sqrt{3} - 1 = 0,732 \leq \frac{r_-}{r_+} \leq \frac{1}{\sqrt{3} - 1} = 1,366 ;$$

$$t = \frac{(4\pi/3)(r_+^3 + r_-^3)}{(8/3\sqrt{3})(r_+ + r_-)^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{2} \cdot [1 - 3p/(1+p)^2] \quad \text{avec} \quad p = \frac{r_-}{r_+}$$

• t est minimal pour $r_- = r_+$, il prend la valeur $t_m = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68$ correspondant à l'édifice cubique centré (cf. Ex. I. 9) ; il est maximal pour les valeurs limites de p et vaut alors $t_M = \pi[\sqrt{3} - (3/2)] = 0,729$.

b) $2(r_+ + r_-) = a$ et $4r_+, 4r_- \leq a\sqrt{2}$ d'où :

$$\sqrt{2} - 1 = 0,414 \leq r_-/r_+ \leq 1/(\sqrt{2} - 1) = 2,414 ,$$

$$t = (1/2)(4\pi/3)(r_+^3 + r_-^3)/(r_+ + r_-)^3 = \frac{2\pi}{3} [1 - 3p/(1+p)^2] ;$$

• t est minimal pour $r_+ = r_-$, il prend la valeur $t_m = \frac{\pi}{6} = 0,524$ correspondant à l'édifice cubique simple (cf. I. 9a) ; il est maximal pour les valeurs limites de p et vaut $t_M = 0,793$.

c) • $\frac{r(\text{Cl}^-)}{r(\text{Cs}^+)} = 1,08$: Cs Cl obéit donc aux deux inégalités a et b ; il peut cristalliser dans

les 2 réseaux avec les plus proches voisins de signes opposés se touchant :

$$r_0 = r_-(\text{Cl}^-) + r_+(\text{Cs}^+) = 3,48 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad a = 4,02 \text{ \AA} (c.s) \quad \text{ou} \quad a = 6,96 \text{ \AA} (c.f.c.) ;$$

$$\frac{t(c \cdot s)}{t(c \cdot f \cdot c)} = \frac{3\sqrt{3}}{4} \approx 1,30 .$$

• $\frac{r(\text{Cl}^-)}{r(\text{Na}^+)} \approx 1,85$: Na Cl obéit à l'inégalité b mais non à l'inégalité a ; cristallisant dans le système cubique simple les ions voisins de signes opposés ne pourraient se toucher et la maille du réseau serait déterminée par le contact des ions Cl^- (les plus gros) le long des rangées [100] :

$$\text{cubique simple} : a = 2r_- = 3,62 \text{ \AA}, \quad r_0 = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,14 \text{ \AA}, \quad t = 0,606 ;$$

$$\text{cubique f.c.} : a_0 = 5,58 \text{ \AA}, \quad r_0 = 2,79 \text{ \AA}, \quad t = 0,662 ;$$

$$\frac{t(c \cdot s)}{t(c \cdot f \cdot c)} = 0,915 .$$

Remarque : Sous l'action des forces coulombiennes les ions de signes opposés tendent à se rapprocher au maximum et l'équilibre le plus stable correspondra à l'empilement le plus compact possible compte tenu toutefois de l'encombrement des ions. A partir de ce modèle simple, on peut donc prévoir que Na Cl cristallisera avec un réseau cubique à faces centrées alors que Cs Cl cristallisera avec un réseau cubique simple.

d) Pour Cs Cl, r_0 est le même pour les deux structures envisagées et le rapport des énergies de cohésion se réduit au rapport des constantes de Madelung qui donne l'avantage au réseau c.s. :

$$\frac{E(c \cdot s)}{E(c \cdot f \cdot c)} = 1,0086. \text{ Pour Na Cl, au contraire, on obtient :}$$

$$\frac{E(c \cdot s)}{E(c \cdot f \cdot c)} = \frac{\alpha(c \cdot s)}{\alpha(c \cdot f \cdot c)} \cdot \frac{r_0^2(c \cdot f \cdot c)}{r_0^2(c \cdot s)} \cdot \frac{r_0(c \cdot s) - \rho}{r_0(c \cdot f \cdot c) - \rho} = 0,91$$

Commentaires :

Un des problèmes les plus importants de la physique cristalline est la détermination de la stabilité relative des différents types de structures ; s'il est aisé de répondre que le réseau le plus stable est celui qui a la plus petite énergie libre, le calcul de celle-ci dans les différents cas de figures est très délicat même pour les halogénures alcalins. L'énergie prise en compte dans le présent exercice valable à 0°K, néglige, outre les termes d'énergie cinétique, les corrections du type liaisons de Van der Waals (cf. Pb n°3) qui rendrait le résultat incertain si les deux structures possibles étaient énergétiquement très voisines l'une de l'autre.

L'approche par les rayons ioniques est encore plus grossière puisque le terme répulsif dû au recouvrement des orbitales électroniques (en $\exp - r/\rho$) est schématisé par un comportement de sphères dures, ce qui explique les écarts entre les valeurs de « a » ainsi calculées et celles déterminées expérimentalement (Cs Cl : a = 4,11 Å, Na Cl : a = 5,63 Å).

Bien que schématique, l'exercice proposé fournit néanmoins une réponse correcte à la question suivante : « Pourquoi le chlorure de sodium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées alors que le chlorure de césium cristallise dans un réseau cubique simple ? » ; nous renvoyons le lecteur à la référence [25] chap. 2 p. 83 pour plus de détails sur les halogénures alcalins et à l'excellent article de Phillips, J.C. -Review of Modern Physics - 42 (1970) p.317 sur la théorie spectroscopique de la liaison chimique relative aux composés $A^N B^{8-N}$ — voir aussi [12] —.

• Exercice 10 : Potentiel de Lennard-Jones des cristaux de gaz rares

L'énergie potentielle d'attraction entre deux atomes de gaz rare (Van der Waals), distants de r, est de la forme A/r^6 alors que l'énergie de répulsion due au recouvrement des orbitales électroniques est de la forme B/r^{12} , or l'énergie potentielle de Lennard-Jones s'exprime habituellement sous la

$$\text{forme } U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

a) En exprimant A et B en fonction de ε et σ , montrer que les deux expressions sont équivalentes.

b) Dégager le sens physique des paramètres ε et σ en exprimant la distance r_0 séparant deux atomes à l'équilibre en fonction de σ ainsi que l'énergie de cohésion qui en résulte en fonction de ε .

c) Le réseau de Bravais des cristaux de gaz rares est c.f.c. de maille $a = 4,46 \text{ \AA}(\text{Ne})$; $a = 5,31 \text{ \AA}(\text{Ar})$; $a = 5,64 \text{ \AA}(\text{Kr})$; $a = 6,13 \text{ \AA}(\text{Xe})$ alors que leur énergie de cohésion est respectivement de 20 meV(Ne), 80 meV(Ar), 116 meV(Kr), 170 meV(Xe). En déduire les valeurs numériques de σ et ϵ et préciser l'erreur relative commise sur ϵ en négligeant l'action des seconds voisins.

• **Solution :**

$$\text{a) } B/r^{12} - A/r^6 = (4\epsilon\sigma^{12}/r^{12}) - (4\epsilon\sigma^6/r^6) \text{ soit } B = 4\epsilon\sigma^{12} \text{ et } A=4\epsilon\sigma^6$$

$$\text{b) } (\partial U/\partial r)_{r_0} = 0 \text{ soit } 12\sigma^{12}r_0^{-13} = 6\sigma^6r_0^{-7} \text{ ou } r_0 = 2^{1/6}\sigma = 1,12\sigma$$

$$E_c = 4\epsilon \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right] = |\epsilon| \quad . \text{ Les paramètres de Lennard-Jones } \epsilon \text{ et } \sigma \text{ présentent}$$

l'avantage d'exprimer, l'un directement l'énergie de cohésion et l'autre, d'être proportionnel à la distance r_0 à l'équilibre. De plus $E_c = 0$ quand $r = \sigma$.

c) Dans les cristaux c.f.c $r_0 = a/\sqrt{2} = 1,12\sigma$ soit $\sigma = 0,631a$ et chaque atome a douze voisins.

L'énergie de cohésion d'un atome dans le cristal est donc 6ϵ car la formule de Lennard-Jones est en fait une énergie mutuelle impliquant deux atomes d'où le facteur $N/2$ et non N pour l'énergie de cohésion de N atomes (voir résumé de cours). On obtient donc le tableau suivant :

	Ne	Ar	Kr	Xe
$\sigma(\text{\AA})$	2,81	3,35	3,56	3,87
$\epsilon(\text{meV})$	3,33	13,33	19,33	28,33

Les seconds voisins sont à la distance « a », il y en a 6.

L'erreur relative sur ϵ (et E_c) concerne essentiellement le terme en r^6 et son poids est $1/2^4 \approx 6 \%$

Pour plus de détails voir problème n°2.

• **Exercice 11 : Chimisorption atomique sur une surface métallique**

Sous certaines conditions, l'énergie de liaison d'un atome sur la surface d'un métal (essentiellement de transition) peut prendre la forme :

$$E_L = zAe^{-pr} - \sqrt{z}Be^{-qr}$$

dans laquelle le premier terme décrit la répulsion (de Born Mayer) due au recouvrement des orbitales électroniques alors que le deuxième terme rend compte de l'attraction interatomique (dans l'approximation des liaisons fortes); z représente le nombre de premiers voisins (ou coordinence) entre l'atome adsorbé et les atomes du substrat. Les paramètres A , B , p et q sont positifs.

1°) Quelle inégalité entre les exposants p et q doit être satisfaite pour que l'atome adsorbé puisse prendre une position d'équilibre stable r_0 par rapport à ses z voisins.

Donner l'expression de cette distance d'équilibre r_0 en fonction de p , q , A , B et z .

2°) Montrer que l'énergie de liaison E_L peut prendre alors la forme $E_L = Cz^\alpha$.

Expliciter le domaine de variation de l'exposant α quand p varie entre $2q$ et $4q$.

3°) On se place dans l'hypothèse où la nature de l'atome impose $p = 4q$ et où son énergie de liaison est de l'ordre de $7eV$ quand il occupe le site le plus stable de la face (100) d'un métal cubique centré. Représenter la distribution atomique sur les faces (100) et (110) de ce métal. Préciser la position du site plus favorable (point C), indiquer la position d'autres sites possibles et évaluer l'énergie de liaison quand l'atome occupe ces autres sites.

Dans l'hypothèse où $p = 2q$, indiquer s'il y a un site favorable et si oui, lequel.

4°) Donner l'expression de la pulsation de vibration, ω , de l'ad-atome sur la surface en fonction de son énergie de liaison à l'équilibre $E_L(r_0)$ sachant que sa constante de rappel β est telle que

$$\beta = \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{r=r_0}. \text{ Avec } E_L \approx 7eV, p = 8 \text{ \AA} = 4q, \text{ évaluer numériquement l'énergie d'un quantum}$$

de vibration $\hbar\omega$ pour un atome d'oxygène ($A = 16$) (\hbar, \mathcal{N})

Solution :

1°) La condition d'équilibre s'obtient en évaluant (dE_L/dr) qui doit s'annuler à une distance r_0 positive.

De plus $(d^2 E_L/dr^2)_{r=r_0}$ doit être positif pour que l'équilibre soit stable.

On obtient donc successivement :

$$z p A e^{-pr_0} = \sqrt{z} q B e^{-qr_0} \quad \text{soit } e^{(p-q)r_0} = \sqrt{z} \frac{pA}{qB}$$

$$\text{d'où } r_0 = \frac{1}{p-q} \left(\frac{1}{2} \log z + \log \frac{pA}{qB} \right),$$

alors que la condition sur la dérivée seconde donne $p - q > 0$.

Les inégalités qui doivent être satisfaites sont donc $p > q$ et $pA > qB$ (quand $z = 1$).

La distance d'équilibre r_0 croît quand la coordinence z croît.

2°) En reportant la première des égalités dans l'expression de E_L on obtient :

$$E_L(r_0) = \sqrt{z} \left(\frac{q}{p} - 1 \right) B e^{-qr_0} \quad \text{ou} \quad E_L(r_0) = z \left(1 - \frac{p}{q} \right) A e^{-pr_0}.$$

En prenant le logarithme d'une de ces deux relations et en tenant compte de l'expression de r_0 , on déduit :

$$\text{Log } E_L(r_0) = \frac{p-2q}{2(p-q)} \text{Log } z + \text{Log } B \left(\frac{q-p}{p} \right) - \frac{q}{p-q} \text{Log } \frac{pA}{qB}.$$

E_L prend donc la forme $E_L = Cz^\alpha$ avec

$$\alpha = \frac{p-2q}{2(p-q)} \quad \text{et} \quad C = B \left(\frac{q}{p} - 1 \right) \left(\frac{pA}{qB} \right)^{\frac{q}{q-p}}$$

$$\text{Quand } p = 2q \quad \alpha = 0 \quad E_L = C'.$$

$$\text{Quand } p = 4q \quad \alpha = 1/3 \quad \text{et} \quad E_L = C'' z^{1/3}.$$

3°) Dans l'hypothèse où $p = 4q$, $\alpha = 1/3$ et l'énergie de liaison croît quand la coordinence croît. Sur la face (100) elle sera maximale au point C où $z = 4$.

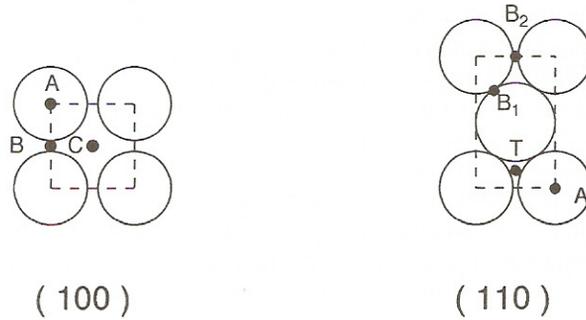


Fig. 9

Les autres sites possibles — voir figure 9 — se situent en des points tels que B ($z = 2$) voire A ($z = 1$), alors que sur la face (110) le site le plus stable est en T ($z = 3$), les points B_1 et B_2 étant équivalents au point B de la face (100).

Les énergies de liaison variant en $z^{1/3}$, on obtient aisément $C'' \approx 4,4 \text{ eV}$; $E_L(C) = 7 \text{ eV}$; $E_L(T) = 6,35 \text{ eV}$; $E_L(B) = 5,55 \text{ eV}$; $E_L(A) = 4,4 \text{ eV}$. Si l'énergie de liaison croît avec la coordination, cette croissance est relativement faible. Mieux, quand $p = 2q$ $\alpha = 0$ ce qui signifie que la position de l'atome est indifférente puisque son énergie de liaison est indépendante de z .

$$4^*) \omega = \sqrt{\beta/m} \text{ avec } \beta = \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right)_{r=r_0}$$

$$\text{soit } \beta = (p - q) = \sqrt{z} q \text{Be}^{-qr_0} \text{ et en tenant compte de } E_L(r_0), \beta = -pqE_L(r_0)$$

La fréquence de vibration propre de l'atome adsorbé va varier comme $\sqrt{E_L(r_0)}$ soit en $z^{\alpha/2}$ et dépendra donc du site choisi par cet atome si $p > 2q$ (voir aussi Ex. 6).

β est, bien sûr, positif car E_L est en fait négatif si on prend l'origine des énergies pour $r = \infty$

$$\beta \approx 18 \text{ N/m} ; \omega = 2,6 \times 10^{13} \text{ rad/sec} ; \hbar\omega = 17 \text{ meV} .$$

Commentaires :

Quand un atome polarisable situé dans le vide ϵ_0 , s'approche d'une surface, son dipôle équivalent est soumis à l'action du dipôle image qui sera attractive que la surface soit métallique ou isolante. Mais dans ce dernier cas l'attraction sera moindre.

En effet, à une charge réelle q dans le vide correspond la charge image Kq où $K = (\epsilon_0 - \epsilon) / (\epsilon_0 + \epsilon)$ située symétriquement par rapport à l'interface, dans le milieu ϵ . Dans le cas d'un métal, $\epsilon = \infty$ et $K = -1$; dans le cas d'un isolant $0 < \epsilon < \infty$ et $K < 0$ avec $|K| < 1$.

L'atome considéré peut être physisorbé sur la surface s'il n'y a pas d'échange d'électron (liaison chimique) entre cet atome et le substrat. L'énergie de liaison est faible et la distance r_0 atome-substrat relativement grande car cette énergie de liaison est du type Van der Waals, comme cela se produit dans la condensation des atomes de gaz rares sur le graphite.

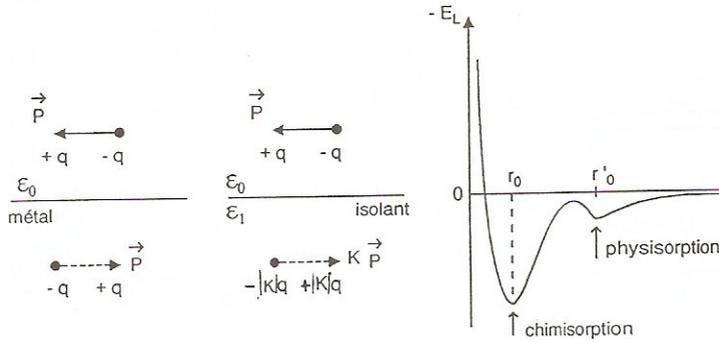


Fig. 10

La chimisorption se produit quand la nature de l'atome et de la surface entraîne un transfert d'électron (liaison chimique) ce qui conduit à une énergie de liaison plus élevée et une distance r_0 plus faible — voir figure 10 — . D'un point de vue théorique on parle de couplage faible entre l'absorbât et le substrat quand les états électroniques de chaque partenaire (niveau discret et bande) ne seront pas perturbés par la présence de l'autre : c'est l'hypothèse sur laquelle est basé le présent exercice et qui concerne l'absorption d'atomes métalliques sur un métal. La formation d'une molécule superficielle avec apparition d'états liants et anti-liants constitue le cas du couplage fort plus difficile à traiter.

Pour plus de détails voir M.C. Desjonqueres et D. Spanjaard, J. Phys. C, Solid State Physics 15 (1982) 4007, source d'inspiration du présent exercice ainsi que C. Noguera, [18].

Du point de vue expérimental le site occupé par les ad-atomes se déduit de l'examen du diagramme de diffraction des électrons lents quand la structure obtenue est périodique. L'énergie du quantum de vibration de ad-atome, $\hbar\omega$, se déduit de la mesure du gain ou de la perte d'énergie subi par un faisceau d'électrons très lents ($E_e \approx 5\text{eV}$) et très monocinétiques.

• **Exercice 12 : Anisotropie de la dilatation thermique des cristaux**

L'aragonite est un carbonate de calcium cristallisé sous la forme orthorhombique

($a \neq b \neq c$ et $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$), son coefficient cubique de dilatation thermique α_v est de $62 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$. Quand la température du cristal passe de 0°C à 100°C l'angle δ entre les plans (100) et (110) décroît de $1'14$ alors que l'angle ϵ entre les plans (001) et (011) augmente de $2'24$.

Sachant que le rapport des paramètres cristallins à 0°C est tel que $a/b = 0,6224$ et $c/b = 0,7206$, en déduire la valeur des trois coefficients linéaires de dilatation thermique ($\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$) de ce cristal.

Solution :

La figure 11a représente le cristal d'aragonite avant (—) et après (----) dilatation.

Après dilatation, le volume du cristal est :

$$V + \Delta V = a(1 + \alpha_a) \cdot b(1 + \alpha_b) \cdot c(1 + \alpha_c)$$

soit $\alpha_v = \frac{\Delta V}{V} = 62 \cdot 10^{-6} = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$.

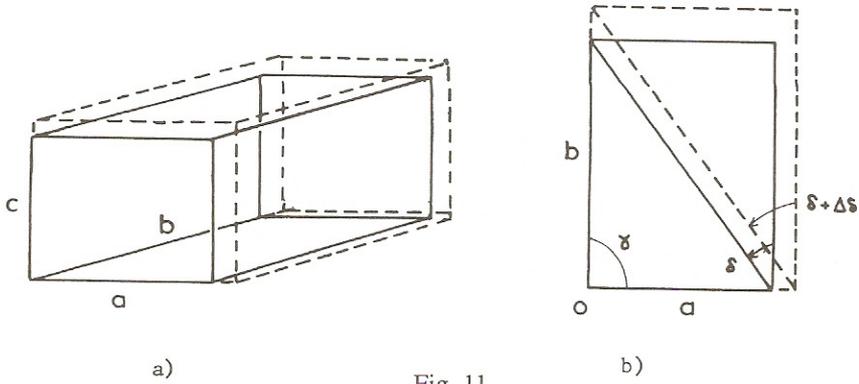


Fig. 11

L'angle δ entre les plans (100) et (110), représenté sur la fig. 11b, est, à 0°C , tel que $\text{tg}\delta = \frac{a}{b}$; à 100°C on a : $\text{tg}(\delta + \Delta\delta) = \frac{a(1 + 100\alpha_a)}{b(1 + 100\alpha_b)}$ soit, après développement et simplification :

$$\alpha_a - \alpha_b = \frac{\Delta\delta}{100 \frac{a}{b}} \left(1 + \frac{a^2}{b^2} \right) = -7,4 \cdot 10^{-6}$$

On établit, de la même façon, que l'angle ε entre les plans (001) et (011) est tel que : $\text{tg}\varepsilon = \frac{c}{b}$

d'où
$$\alpha_c - \alpha_b = \frac{\Delta\varepsilon}{100 \frac{c}{b}} \left(1 + \frac{c^2}{b^2} \right) = 17,4 \cdot 10^{-6}$$

En conséquence $\alpha_a = 9,9 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_b = 17,3 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 34,7 \cdot 10^{-6}$.

- **Exercice 13 : Traction et compression dans un milieu isotrope. Interrelations entre les S_{ij} , C_{ij} , E (module de Young), et σ (coefficient de Poisson), λ et μ (coefficients de Lamé)**

Une barre de longueur ℓ et de section S est taillée dans un solide homogène et isotrope. Lorsque la barre est soumise à un effort longitudinal F suivant ℓ , sa longueur varie de $\Delta\ell$ entraînant une variation algébrique relative $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta b}{b}$ de chacune des dimensions transversales.

- a) Donner les expressions du module de Young E ($E = \frac{F}{S} \cdot \frac{\ell}{\Delta\ell}$) et du coefficient de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta a/a}{\Delta\ell/\ell}$) en fonction des coefficients de souplesse S_{ij} puis des coefficients de raideur C_{ij} .

A partir de l'expression : $\frac{F}{S} = \lambda \frac{\Delta V}{V} + 2\mu \frac{\Delta \ell}{\ell}$ dans laquelle $\frac{\Delta V}{V}$ représente la variation relative du volume de la barre soumise à la tension $\frac{F}{S}$, expliciter de même les coefficients de Lamé λ et μ .

b) La barre est désormais soumise à une pression hydrostatique Δp qui entraîne une variation de volume ΔV . Quelle est l'expression du coefficient de compressibilité $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)$?

Exprimer ce résultat en fonction de : α) σ et E ; β) S_{ij} ; γ) C_{ij} ; δ) λ et μ

c) Application numérique.

Pour l'aluminium $C_{11} = 1,07 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ et $C_{12} = 0,61 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$.

Quelles sont les valeurs numériques correspondantes de E et σ , λ et μ , β ?

Solution :

a) Dans ce cas simple les relations utiles entre contraintes et déformations se réduisent à :

$$e_{xx} = \frac{\Delta \ell}{\ell} = S_{11} \frac{F}{S} \quad (1)$$

$$e_{yy} = \frac{\Delta a}{a} = S_{12} \frac{F}{S} \quad (2)$$

$$e_{zz} = \frac{\Delta b}{b} = S_{12} \frac{F}{S} \quad (3)$$

$$\Rightarrow \text{soit } S_{11} = \frac{1}{E} \quad \text{et} \quad S_{12} = -\frac{\sigma}{E}$$

ou bien :

$$(1') : \quad \frac{F}{S} = C_{11} e_{xx} + 2C_{12} e_{yy}$$

$$(2') = (3') : \quad 0 = C_{12} e_{xx} + (C_{11} + C_{12}) e_{yy}$$

soit :

$$E = C_{11} - 2C_{12}\sigma$$

$$0 = C_{12} - \sigma(C_{11} + C_{12}),$$

en tenant compte de l'isotropie qui entraîne $e_{yy} = e_{zz}$ soit $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{31}$.

$$E = \frac{1}{S_{11}} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}, \quad \sigma = \frac{-S_{12}}{S_{11}} = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}}$$

$$\text{et } S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}, \quad S_{12} = -\frac{C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}.$$

On pouvait obtenir directement ces résultats en identifiant terme à terme la matrice des S_{ij} soit

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} \end{bmatrix} \quad \text{avec la matrice correspondante} \quad \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\sigma & -\sigma \\ -\sigma & 1 & -\sigma \\ -\sigma & -\sigma & 1 \end{bmatrix} \quad \text{utilisant } E \text{ et } \sigma.$$

La tension $\frac{F}{S}$ entraîne une variation de volume $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta \ell}{\ell} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} = e_{xx} + 2e_{yy}$ d'où

$$\frac{F}{S} = \lambda \frac{\Delta V}{V} + 2\mu \frac{\Delta \ell}{\ell} = (2\mu + \lambda) e_{xx} + 2\lambda e_{yy} \text{ ce qui, en comparant avec l'égalité (1'), entraîne}$$

$$\lambda = C_{12} \text{ et } \mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}.$$

$$\lambda = C_{12} = -\frac{S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} = E \frac{\sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}.$$

$$\mu = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{S_{11} - S_{12}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{E}{1 + \sigma}.$$

b) Sous l'effet d'une pression hydrostatique, la variation relative de volume du solide soumis aux efforts normaux suivant les 3 directions principales a triplé par rapport à l'estimation précédente :

$$\frac{\Delta V}{V} = -3 \left(\frac{\Delta \ell}{\ell} + 2 \frac{\Delta a}{a} \right) = -\frac{3(1 - 2\sigma)}{E} \Delta p$$

(le signe - provenant de $p = -\frac{F}{S}$) d'où :

$$\beta = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E} = 3(S_{11} + 2S_{12}) = \frac{3}{C_{11} + 2C_{12}} = \frac{3}{3\lambda + 2\mu}$$

Le résultat $\beta = 3(S_{11} + 2S_{12})$ pouvait s'obtenir directement en observant que la variation de volume provoquée par la pression correspond à l'addition membre à membre des égalités (1), (2) et (3) établies dans le cas où la tension s'exerce également dans les 3 directions.

c) $\sigma = 0,363$, $E = 0,627 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, (Pa)
 $\lambda = 0,609 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, $\mu = 0,23 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, (Pa)
 $\beta = 1,31 \cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{N}$.

• Exercice 14 : Anisotropie élastique des cristaux hexagonaux

Dans un repère Oxyz on considère, en forme de parallélépipède rectangle, un cristal hexagonal homogène ayant son axe c parallèle à Oz — voir figure 12 — . Quand on exerce une tension T_z , colinéaire à Oz, qui s'exerce normalement à la face a.b parallèle à xOy, on observe une contraction relative des dimensions latérales telles que $\Delta a/a = \Delta b/b$; par contre une tension T_y , s'exerçant normalement à la face a.c parallèle à xOz entraîne des contractions relatives différentes : $\Delta a/a \neq \Delta c/c$.

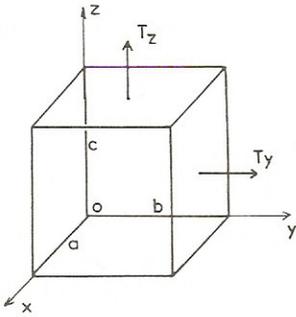


Fig. 12

a) Dans le cadre de l'approximation de Hooke et en tenant compte des symétries du problème, dresser le tableau des coefficients de souplesse S_{ij} qui permettent d'exprimer les déformations normales e_{ii} en fonction des contraintes X_x, Y_y, Z_z .

— On admettra que le tenseur des S_{ij} est symétrique c'est-à-dire que $S_{ij} = S_{ji}$ —.

b) Donner l'expression des compressibilités linéaires $\beta_{\perp c}$ et $\beta_{//c}$ avec $\beta_{\ell} = -\frac{1}{\ell} \left(\frac{\Delta \ell}{\Delta p} \right)_T$ et de la compressibilité en volume, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T$, de l'échantillon en fonction des S_{ij} .

c) Application : Les coefficients de souplesse du zinc sont les suivants : $S_{11} = 8,4$; $S_{12} = 1,1$; $S_{13} = -7,8$; $S_{33} = 28,7$ (en $10^{-12} \text{m}^2/\text{Newton}$).

Préciser les valeurs numériques des modules de Young $E_{//c}$, $E_{\perp c}$ ($E = \frac{T}{S} \cdot \frac{\ell}{\Delta \ell}$) et des différents coefficients de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta a/a}{\Delta c/c}$) ainsi que celles des compressibilités linéaires et en volume.

Solution :

a) L'isotropie des propriétés élastiques dans le plan xOy se traduit par le fait que, les axes Ox et Oy jouant le même rôle, on a $S_{11} = S_{12}$ et $S_{13} = S_{23}$. Ainsi quand la contrainte $\frac{T_z}{ab} = Z_z$ s'exerce seule, on obtient : $\frac{\Delta a}{a} = e_{xx} = S_{13} Z_z = \frac{\Delta b}{b} = e_{yy} = S_{23} Z_z$, alors que, quand on exerce successivement la même contrainte $\frac{T_x}{b \cdot c} = \frac{T_y}{a \cdot c} = X_x$ normalement aux faces axc puis bxc , on obtient des déformations normales identiques $e_{xx} = S_{11} X_x = e_{yy} = S_{22} Y_y$. Le tenseur symétrique des coefficients de souplesse se réduit à :

que des coefficients de souplesse se réduit à :
$$\begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} \end{vmatrix}$$
 et est complètement déterminé par la

connaissance de S_{11} , S_{12} , S_{13} et S_{33} .

b) Quand on soumet l'échantillon à une pression hydrostatique $-\Delta p$, la variation relative de longueur est :

$$\frac{\Delta a}{a} = -S_{11} \Delta p - S_{12} \Delta p - S_{13} \Delta p,$$

$$\text{soit : } \beta_{\perp c} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta a}{\Delta p} = S_{11} + S_{12} + S_{13} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta b}{\Delta p}$$

$$\text{On obtiendrait de même : } \beta_{//c} = -\frac{1}{c} \frac{\Delta c}{\Delta p} = 2S_{13} + S_{33}$$

En outre la compressibilité en volume est telle que $\left(\frac{\Delta V}{V} = 2\frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta c}{c}\right)$:

$$\beta = 2\beta_{\perp c} + \beta_{//c} = 2S_{11} + 2S_{12} + 4S_{13} + S_{33}$$

c)

$$E_{//c} = \frac{1}{S_{33}} = 0,35 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}, \quad E_{\perp c} = \frac{1}{S_{11}} = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}$$

$$\sigma_{//c} = -\frac{\Delta a/a}{\Delta c/c} = -\frac{S_{13}}{S_{33}} = 0,27, \quad \sigma_{\perp c} = -\frac{\Delta c/c}{\Delta a/a} = -\frac{S_{13}}{S_{11}} = 0,93$$

$$\text{et } \sigma_{\perp c} (b) = -\frac{\Delta b/b}{\Delta a/a} = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = -0,13$$

$$\beta_{\perp c} = 1,75 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N} \quad \beta_{//c} = 13,1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N} \quad \beta_V = 16,5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$$

• Exercice 15 : Module de cisaillement et facteur d'anisotropie

Soit, taillé dans un cristal cubique homogène, un barreau en forme de parallélépipède rectangle ayant pour dimensions $OA = a$ suivant Ox , $OB = b$ suivant Oy , $OC = c$ suivant Oz et dont la face $OABD$ est maintenue immobile. On exerce sur la face opposée $CA'B'D'$ une force tangentielle F_x dirigée suivant Ox , ce qui provoque une déformation du solide mesurée par l'angle α (petit) dont ont tourné les segments tels que OC , BB' , AA' ou DD' (voir fig. 13).

1°) On appelle module de cisaillement μ la quantité $\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{F_x}{ab}$. Après avoir évalué α en fonction du déplacement Δa de la face $CB'D'A'$, donner l'expression de μ en fonction du coefficient de souplesse S_{44} et du coefficient de raideur C_{44} .

2°) En fait le barreau utilisé ci-dessus a été découpé dans un cube d'arête « ℓ » repéré par le trièdre $Ox'y'z'$ ayant l'axe Oy' parallèle à Oy et le plan de base $O'x'z'$ étant confondu avec Oxy suivant la disposition représentée sur la figure 14 ci-dessous avec $c \ll a \approx \ell\sqrt{2}$.

Lorsque le cube est soumis à la force F_0 s'exerçant normalement à la face $PMP'M'$ l'arête $O'M$ subit une variation $\Delta \ell$ entraînant une variation algébrique Δe de chacune des dimensions transversales.

a) Evaluer en fonction de ℓ , $\Delta \ell$ et Δe , la variation angulaire α de l'angle $\widehat{C\hat{O}A}$ au cours de la déformation en observant que l'angle $\widehat{C\hat{O}A}$ est égal à l'angle $\widehat{P\hat{I}M}$. En déduire l'expression du coefficient de cisaillement μ auquel est soumis le barreau initial.

b) Expliciter en fonction des données les expressions des coefficients de souplesse S_{11} et S_{12} puis de raideur C_{11} et C_{12} . En déduire la relation d'isotropie $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$.

c) Donner l'expression de μ en fonction du module de Young E ($E = \frac{F_o \ell}{S \Delta \ell}$) et du coefficient de Poisson σ ($\sigma = -\frac{\Delta e / e}{\Delta \ell / \ell}$).

Comparer μ au coefficient de Lamé μ_L qui obéit (cf. Ex. 13) à la relation $\mu_L = \frac{1}{2} \frac{E}{1 + \sigma}$. Remarque.

3°) Application numérique :

$C_{11} = 1,07 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, $C_{12} = 0,61 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$, $C_{44} = 0,28 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$ (ou Pa) pour l'aluminium. Si ce cristal était isotrope quelle devrait être la valeur de C_{44} ? Quel est son facteur d'anisotropie A ?

$$(A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}).$$

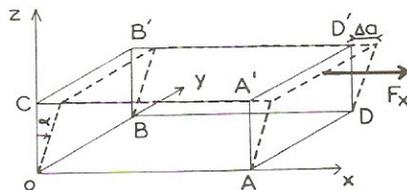


Fig. 13

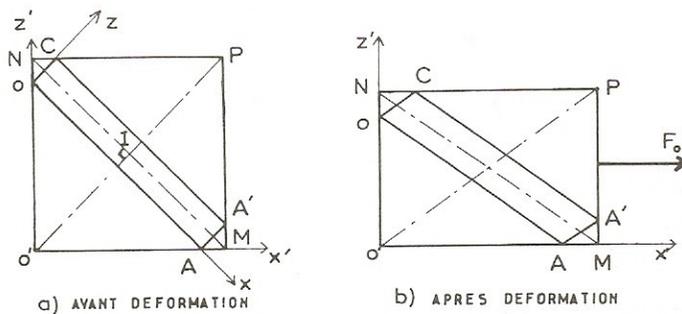


Fig. 14

Solution :

1°) Dans ce cas simple, la relation utile entre contrainte et déformation se réduit à :

$$\frac{\Delta a}{c} = e_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial x} = S_{44} X_z \quad \text{avec} \quad X_z = \frac{F}{a \cdot b}$$

où à la relation inverse: $X_z = C_{44} \cdot e_{xz}$.

Or comme α est petit, on obtient $\alpha = \frac{\Delta a}{c}$ et $\mu = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{F}{a \cdot b} = \frac{1}{S_{44}} = C_{44}$.

2°) On a constamment $C\hat{O}A = P\hat{I}M = \frac{P\hat{O}M}{2}$.

Avant déformation : $\text{tg}(P\hat{O}'M) = \frac{\ell}{\ell} = 1$ $P\hat{O}'M = \frac{\pi}{4}$.

Après déformation : $\text{tg}(P\hat{O}'M) = \frac{\ell + \Delta e}{\ell + \Delta \ell} = 1 + \frac{\Delta e}{\ell} - \frac{\Delta \ell}{\ell} = \text{tg}\left(\frac{\pi}{4} - \alpha\right) = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}}$ d'où

$\alpha = \frac{\Delta \ell}{\ell} - \frac{\Delta e}{\ell}$; rapportée à la face $CA'B'D'$ la contrainte de cisaillement est le rapport entre la projection de F_0 sur la face considérée — soit $F_0 \cos \varphi$ — et l'aire de cette face soit $S' = \frac{\ell^2}{\sin \varphi}$

d'où : $\mu = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{F_0 \cos \varphi \cdot \sin \varphi}{\ell^2} = \frac{F_0}{\ell^2} \cdot \frac{1}{2\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} - \frac{\Delta e}{\ell}\right)}$ car ici $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

b) Quand une seule force s'exerce normalement sur une face d'un barreau, les relations entre contrainte et déformations se réduisent — cf. Exercice II-13 — à :

$$e_{x'x'} = \frac{\Delta \ell}{\ell} = S_{11} \frac{F_0}{\ell^2} \quad \text{et} \quad e_{y'y'} = \frac{\Delta e}{\ell} = S_{12} \frac{F_0}{\ell^2} \quad \text{soit} \quad \mu = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})}$$

Directement ou par inversion de matrice, on obtient aussi — cf II 13 — : $C_{11} - C_{12} = 1/(S_{11} - S_{12})$ soit, en tenant compte du résultat initial, :

$$\mu = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})} = \frac{1}{S_{44}} = C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$

La relation d'isotropie s'écrit indifféremment $2 \cdot C_{44} = C_{11} - C_{12}$ ou $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$ avec les notations utilisées ici en conformité avec les conventions indiquées dans le résumé de cours II 3°c et 4° (l'autre convention conduit à $C_{44} = C_{11} - C_{12}$).

c) Il suffit d'exprimer le résultat 2°a) en fonction de E et σ soit $\mu = \frac{E}{2(1 + \sigma)}$, ce qui identifie le module de cisaillement au coefficient de Lamé μ_L et illustre sa signification physique.

3°) Si les relations établies en 2°b) étaient satisfaites nous aurions pour l'aluminium : $C_{44} = (C_{11} - C_{12})/2 = 0,23 \cdot 10^{11} \text{N/m}^2$,

d'où $A = \frac{0,28}{0,23} = 1,21$.

• Exercice 16 : Vitesse des ondes élastiques dans les corps isotropes

a) Rappeler, en fonction des coefficients de raideur, l'expression de la vitesse des ondes acoustiques longitudinales le long des directions [100], [110] et [111] d'un cristal cubique ainsi que les

vitesse V_T [100] et V_T [110] des ondes transversales qui se propagent le long des axes [100] et [110] alors que le déplacement des particules s'effectue uniquement suivant Oz [001]?

b) Comment se simplifie l'expression des vitesses quand la condition d'isotropie est satisfaite : $2.C_{44} = C_{11} - C_{12}$?

Que devient l'expression du module de compression B si, en outre, la condition de Cauchy $C_{12} = C_{44}$ est satisfaite?

Quel est alors le rapport entre la vitesse des ondes élastiques longitudinales et celle des ondes transversales?

◦ **Solution :**

a) On obtient les expressions suivantes, démontrées dans le problème II n°4 :

$$V_L [100] = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{1/2} ; V_L [110] = \frac{(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})^{1/2}}{2\rho} ;$$

$$V_L [111] = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho} \right)^{1/2} ; V_{T_{1,2}} [100] = \left(\frac{C_{44}}{\rho} \right)^{1/2} = V_{T_1} [110] ;$$

D'autre part, $B = 1/\beta = (C_{11} + 2C_{12})/3$ (cf. Ex. II. 13)

b) Quand la condition d'isotropie est satisfaite, toutes les vitesses longitudinales sont égales à $V_L = (C_{11}/\rho)^{1/2}$ alors que les vitesses transversales prennent la valeur $V_T = (C_{44}/\rho)^{1/2}$. Si en outre la condition $C_{12} = C_{44}$ est satisfaite : $C_{11} = 3.C_{44} = 3.C_{12}$ et $V_L/V_T = (C_{11}/C_{44})^{1/2} = \sqrt{3}$.

On notera que les ondes transversales se propagent moins vite que les ondes longitudinales. Cela s'explique par le fait qu'à l'échelle microscopique les constantes de rappel interatomiques β relatives à un glissement sont plus faibles que celles relatives à une compression ce qui entraîne $C_{44} < C_{11}$.

PROBLÈMES

• Problème n°1 : Cohésion du chlorure de sodium

Un cristal de chlorure de sodium est représenté par un édifice cubique régulier (fig. 15) aux sommets duquel sont alternativement situés des ions Na^+ et Cl^- de charge $+q$ et $-q$. Les positions des ions sont repérées par rapport aux axes Ox , Oy , Oz parallèles aux arêtes du cube élémentaire. A l'origine O est situé un ion Na^+ . La plus petite distance entre deux ions Na^+ et Cl^- est notée r .

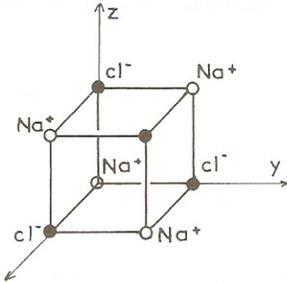


Fig. 15 : Portion de l'édifice cristallin de Na Cl.

Calculer la valeur de ω en fonction de μ^2 pour $1 \leq \mu^2 \leq 12$. On pourra présenter les calculs sous forme de tableau et on représentera graphiquement ω en fonction de μ^2 .

2°) On remarquera que la méthode précédente ne semble pas permettre un calcul rapide de $V(O)$. On utilise donc la méthode suivante (due à Evjen) qui tient compte du seul effet des ions ou fractions d'ions contenus à l'intérieur d'un cube centré en O dont les arêtes de longueur $2\mu r$ (μ entier positif) sont parallèles à Ox , Oy , ou Oz : les ions sont supposés sphériques, centrés sur leurs sites respectifs et d'électrisation uniforme.

Calculer la valeur de ω pour $\mu = 1$ et pour $\mu = 2$. Quelle est, avec les conventions faites, la charge totale des ions et fractions d'ions contenus dans un cube d'arête $2\mu r$ pour $\mu = 1$ et $\mu = 2$?

Pour quelles raisons physiques le calcul du paragraphe 2° vous paraît-il plus satisfaisant que celui du paragraphe 1°?

3°) Un calcul plus complet donne : $\omega = -\alpha = -1,7476$ (α : constante de Madelung). Donner l'expression de l'énergie électrostatique d'interaction U_1 de tous les ions par kilomole. On veillera à ne pas compter deux fois l'énergie mutuelle de deux ions et on négligera les effets de bord du cristal : on écrira U_1 sous la forme : $U_1 = AN/r$.

Application numérique : calculer A .

4°) L'énergie U_1 correspond à des forces électrostatiques qui tendent à rapprocher les ions les uns des autres ; à ces forces s'opposent des forces de répulsion nécessaires au maintien de la stabilité du cristal. On admet que ces forces de répulsion s'exercent seulement entre ions Na^+ et Cl^- premiers voisins et que l'énergie mutuelle de répulsion d'un couple d'ions Na^+ et Cl^- peut se représenter par l'expression $u_2 = \lambda e^{-r/\rho}$ où λ et ρ sont des constantes.

Donner l'expression de l'énergie totale de répulsion U_2 de l'ensemble des ions (par kilomole) sous la forme $U_2 = BN e^{-r/\rho}$.

Exprimer B en fonction de λ .

5°) L'énergie de cohésion du cristal, U , est représentée par l'énergie totale du réseau : $U = U_1 + U_2$. Connaissant r_0 : distance entre deux ions voisins Na^+ et Cl^- à l'équilibre et β coefficient de

La kilomole de Na Cl contient N molécules soit $2N$ ions.

$$q = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{C} \quad N = 6,02 \cdot 10^{26}$$

$$1^\circ) \text{ Pour évaluer le potentiel électrostatique } V(O) \text{ créé en } O \text{ par les ions du réseau, on tient compte de l'effet des ions contenus dans une sphère centrée en } O, \text{ de rayon } \mu r. \text{ On pose}$$

$$\frac{4\pi\epsilon_0 r V(O)}{q} = \omega.$$

compressibilité du cristal, on se propose de calculer les valeurs des constantes λ et ρ à l'aide des formules suivantes :

$$P = - dU/dV \quad , \quad \frac{1}{\beta} = - VdP/dV$$

où P est la pression hydrostatique appliquée au cristal et V le volume d'une kilomole. Pour $r = r_0$, on admettra $P = 0$.

Expliciter la relation à partir de laquelle on peut calculer r_0/ρ en fonction de $1/\beta$ et des autres données du problème, puis une relation permettant de calculer λ .

Application numérique : $r_0 = 2,814 \cdot 10^{-10}$ m; $\beta = 4,26 \cdot 10^{-11}$ (Nm⁻²)⁻¹. Calculer r_0/ρ , ρ et λ .

6°) Calculer les énergies $U_1(r_0)$, $U_2(r_0)$, $U(r_0)$ en kilocalories par mole. Comparer le dernier résultat obtenu à la valeur expérimentale :

$$U_{\text{exp}}(r_0) = 184,7 \text{ Kcal.mole}^{-1}, \quad 1 \text{ kilocalorie} = 4 \text{ 180 J.}$$

Enoncé inspiré du concours d'entrée à l'ENS 1969.

Solution :

1°) Le potentiel créé à l'origine par une distribution de charges ponctuelles q_i obéit à la relation :

$$V(0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{q_i}{r_i}$$

Or, dans Na Cl on observera que la distance r_i qui sépare un ion en M (mr, nr, pr) avec m, n, p, ent., de l'origine est telle que $r_i = (m^2 + n^2 + p^2)^{1/2} r = \mu r$ et que les ions Cl⁻ occupent les sites pour lesquels μ^2 est impair alors que les ions Na⁺ occupent les sites pour lesquels μ^2 est pair.

Le potentiel partiel V_i créé par n_i charges identiques situées à la même distance μr de l'origine sera tel que :

$$V_i = \frac{(\pm) |q| n_i}{4\pi\epsilon_0 \mu r} \quad \text{soit} \quad 4\pi\epsilon_0 r V_i / |q| = (-1)^{\mu^2} n_i / \mu.$$

Par addition successive des différentes couches, on en déduit l'évolution de $\omega = 4\pi\epsilon_0 r V(0) / q$ en fonction de μ^2 et les résultats correspondants, consignés dans le tableau 1 et sur la fig.16, montrent que la convergence vers la valeur exacte $\alpha = 1,7476$ est très mauvaise.

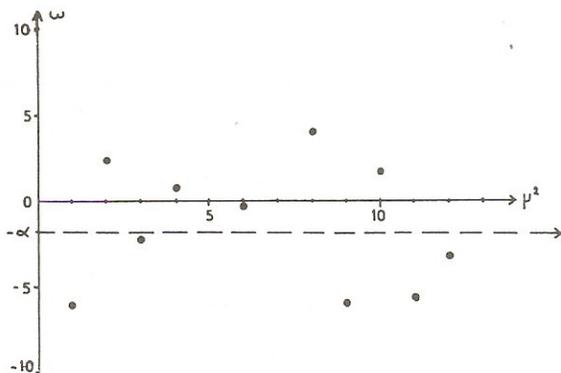


Fig. 16 : $\omega = f(\mu^2)$.

Tableau 1 : Evolution de ω en fonction de μ^2 .

Voisinage	Sites (m, n, p)	ion	μ^2	n_i	$(\pm) n_i/\mu$	ω
1er	100, 00 $\bar{1}$ etc	Cl ⁻	1	6	-6	-6
2ème	110, 0 $\bar{1}$ 1, ...	Na ⁺	2	12	+8,485	2,485
3ème	111, 1 $\bar{1}$ 1, ...	Cl ⁻	3	8	-4,620	-2,135
4ème	200, 0 $\bar{2}$ 0, ...	Na ⁺	4	6	+3	0,865
5ème	210, 1 $\bar{2}$ 0, ...	Cl ⁻	5	24	-10,733	-9,868
6ème	2 $\bar{1}$ $\bar{1}$, 1 $\bar{2}$ 1, ...	Na ⁺	6	24	+9,798	-0,070
7ème	220, 0 $\bar{2}$ $\bar{2}$, ...	Na ⁺	8	12	+4,242	+4,172
8ème	221, 300, ...	Cl ⁻	9	30	-10	-5,827
9ème	310, ...	Na ⁺	10	24	-7,589	1,762
10ème	311, ...,	Cl ⁻	11	24	-7,236	-5,474
11ème	222, ...,	Na ⁺	12	8	+2,309	-3,165

2°) Le premier cube ($\mu = 1$, arête = $2r$) contient :

6 moitiés d'ions Cl⁻ à la distance r , 12 quarts d'ions Na⁺ à la distance $r\sqrt{2}$, 8 huitièmes d'ions Cl⁻ à la distance $r\sqrt{3}$.

La charge totale du premier cube est bien $-q$ puisqu'il doit être neutre (si on tient compte de l'ion Na⁺ placé à l'origine) et la valeur correspondante de ω est :

$$\omega_1 = -\frac{3}{1} + \frac{3}{\sqrt{2}} - \frac{1}{\sqrt{3}} = -1,456$$

Le volume compris entre le premier et le second cube ($\mu = 2$, arête $4r$) doit avoir une charge totale nulle, il comprend :

6 moitiés	d'ions	Cl ⁻	à la distance	r
$12 \times 3/4$	d'ions	Na ⁺	à la distance	$r\sqrt{2}$
$8 \times 7/8$	d'ions	Cl ⁻	à la distance	$r\sqrt{3}$
$6 \times 1/2$	d'ions	Na ⁺	à la distance	$2r$
$24 \times 1/2$	d'ions	Cl ⁻	à la distance	$r\sqrt{5}$
$24 \times 1/2$	d'ions	Na ⁺	à la distance	$r\sqrt{6}$

$12 \times 1/4$	d'ions Na^+	à la distance	$r\sqrt{8}$
$24 \times 1/4$	d'ions Cl^-	à la distance	$3r$
$8 \times 1/8$	d'ions Na^+	à la distance	$r\sqrt{12}$

La contribution de ce deuxième volume à ω_2 est :

$$\omega_2 - \omega_1 = -3 + \frac{9}{\sqrt{2}} - \frac{7}{\sqrt{3}} + \frac{3}{2} - \frac{12}{\sqrt{5}} + \dots = -0,295$$

elle porte la valeur estimée de α (constante de Madelung) à : $-\omega_2 = +1,75$ — résultat très proche de la valeur exacte $-\alpha = 1,7476$ — .

La méthode d'Evjen permet d'obtenir une convergence plus rapide que la méthode mise en œuvre en 1°) car la charge contenue dans le 1° cube est égale à q ; et les autres volumes successivement pris en compte sont neutres; la contribution du premier cube est donc prépondérante (terme polaire en $1/r$) alors que les autres cubes n'apportent que des termes correctifs (le potentiel qu'ils créent en O étant sensiblement en r^{-2} : contribution dipolaire).

3°) L'énergie potentielle W_p de l'ion Na^+ en O en présence des $2N - 1$ autres ions constituant la kilomole est $W_p = qV(O)$.

L'énergie électrostatique d'interaction est égale à la somme des énergies mutuelles de toutes les paires d'ions, cette énergie correspond à $U_1 = 2N \cdot W_p \cdot \frac{1}{2} = NqV(O)$. (Le coefficient $1/2$ permet d'éviter de compter 2 fois l'énergie d'interaction entre 2 ions en M et N).

$$\text{Or } \omega = -\alpha = \frac{4\pi\epsilon_0 rV(O)}{q} \text{ d'où } U_1 = -Nq \frac{\alpha q}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r},$$

$$U_1 \text{ est de la forme } U_1 = -\frac{AN}{r} \text{ avec } A = \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0} = 40,26 \cdot 10^{-29} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \text{ (ou Pa).}$$

4°) Pour évaluer l'énergie totale de répulsion U_2 , il faut, comme pour U_1 , éviter d'évaluer 2 fois l'énergie de répulsion entre 2 ions donnés et tenir compte des $z = 6$ proches voisins de l'ion Na^+ .

$$U_2 = \frac{2}{2} Nz u_2 = Nz \lambda e^{-r/\rho} = N B e^{-r/\rho} \text{ d'où } B = z \lambda = 6 \lambda.$$

5°) A l'équilibre ($r = r_0$) l'énergie totale passe par un minimum soit $\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{r_0} = 0$, ce qui, explicitant U, entraîne :

$$\frac{d}{dr} \left(Nz \lambda e^{-r/\rho} - \frac{\alpha q^2 N}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

$$\text{d'où } z \frac{\lambda}{\rho} e^{-r_0/\rho} = \frac{A}{r_0^2} \text{ soit } z r_0^2 e^{-r_0/\rho} = \frac{\rho A}{\lambda} \quad (1).$$

D'autre part, le volume occupé par un ion étant égal à r^3 , le volume occupé par une kilomole est tel que $V = 2Nr^3$ donc :

$$P = -\frac{dU}{dV} = -\frac{dU}{dr} / \frac{dV}{dr} = \left(z \frac{\lambda}{\rho} e^{-r/\rho} - \frac{A}{r^2} \right) \frac{1}{6r^2} \quad (2).$$

On vérifie bien qu'à la distance d'équilibre ($r = r_0$), la pression P est nulle et en tenant compte du résultat (1), le coefficient de compressibilité β est tel que :

$$\frac{1}{\beta} = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{dr}{dV} = \frac{A}{18r_0^4} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right) \quad (3).$$

Connaissant β , r_0 et A , il est aisé de calculer r_0/ρ à partir de (3) puis d'en déduire λ par les relations (1) ou (2).

On obtient ainsi :

$$\frac{r_0}{\rho} = \frac{18r_0^4}{A} \frac{1}{\beta} + 2 = 8,58, \quad \rho = 0,328 \cdot 10^{-10} \text{ m},$$

$$\lambda = \frac{\rho A}{zr_0^2} e^{r_0/\rho} = 1480 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 925 \text{ eV}.$$

On observera que la faible valeur de ρ (vis-à-vis de r_0) indique que la répulsion agit à très courte distance.

$$6^\circ) \text{ A l'équilibre : } U_1(r_0) = -\frac{AN}{r_0} = -86,13 \cdot 10^4 \text{ joule/mole} = -206 \text{ kcal/mole}$$

$$U_2(r_0) = z\lambda N e^{-r_0/\rho} = 10,04 \cdot 10^4 \text{ joule/mole} = 24 \text{ kcal/mole}$$

$$U(r_0) = U_1 + U_2 = -76,08 \cdot 10^4 \text{ joule/mole} = 182 \text{ kcal/mole}.$$

Ce dernier résultat, qui correspond à $-7,9$ eV par « molécule », est en excellent accord avec la valeur expérimentale :

$$U_{\text{exp}}(r_0) = 184,7 \text{ kcal/mole}.$$

• Problème n°2 : Cohésion et constantes élastiques de Cs Cl

L'édifice cristallin de Cs Cl est représenté sur la figure 1a du chapitre 1.

a) Évaluer par la méthode d'Ejvjen la constante de Madelung, α , de ce cristal en considérant les charges et fractions de charges contenues dans un cube d'arête $2a$ et centré sur un ion Cs^+ avec a : arête de la maille élémentaire.

Comparer le résultat obtenu avec la valeur exacte $\alpha = 1,7627$ et expliquer qualitativement l'écart observé.

b) Exprimer en fonction de α et de la distance entre premiers voisins r_0 , l'énergie potentielle d'interaction U_p des $2N$ ions d'une kilomole et évaluer numériquement (en eV) cette énergie rapportée à une « molécule » avec $r_0 = 3,57 \text{ \AA}$.

c) L'énergie de répulsion u_r entre 2 premiers voisins peut être représentée par l'expression $u_r = \lambda e^{-r/\rho}$.

Donner l'expression de l'énergie de répulsion U_r pour l'ensemble des $2N$ ions puis l'expression de l'énergie (de cohésion) totale $U = U_p + U_r$.

d) La constante de Madelung peut être calculée, l'énergie de cohésion et r_0 sont accessibles à l'expérience : à l'aide de la relation précédente et d'une expression qui s'en déduit et qui traduit l'équilibre du cristal, établir une relation permettant d'évaluer le paramètre « ρ ».

Application numérique : $U(r_0) = -155,1$ kcal/mole, calculer ρ .

e) Etablir l'expression littérale puis la valeur numérique du module de compression B à l'équilibre. B obéit à la relation :

$B = \frac{1}{\beta} = -V \frac{dP}{dV}$, dans laquelle P est la pression hydrostatique ($P = -\frac{dU}{dV}$) et V le volume d'une kilomole.

f) Comparer le résultat numérique obtenu pour B à celui que l'on peut déduire des valeurs expérimentales des constantes élastiques. Evaluer de même la vitesse des ondes longitudinales le long des axes [100], [110], et [111].

On donne en 10^{10} Pa :

$C_{11} = 6,64$, $C_{12} = 0,98$, $C_{44} = 0,80$; on déterminera la masse volumique « d » de Cs Cl à l'aide de la classification périodique.

(ϵ_0 , e)

Solution :

a) Méthode d'Evjen

On considère le cube centré sur l'ion Cs^+ en O et d'arête $2a$ (a représente l'arête de la maille élémentaire) on a donc la relation $r_0 = \frac{a\sqrt{3}}{2}$.

Le cube comprend :

8 ions Cl^- à la distance r_0 , 6/2 ions Cs^+ à la distance a , 12/4 ions Cs^+ à la distance $a\sqrt{2}$, 8/8 ions Cs^+ à la distance $2r_0$ ou $a\sqrt{3}$.

La charge totale (l'ion central inclus) de ce cube est bien nulle et sa contribution au potentiel en O est telle que :

$$V(O) = -\frac{q}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(8 - \frac{3\sqrt{3}}{2} - \frac{3\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} - \frac{1}{2} \right),$$

soit α (Evjen) = 3,065. Cette valeur est assez éloignée de la valeur exacte — $\alpha = 1,7626$ — et la méthode d'Evjen appliquée aux édifices du type Cs Cl converge moins vite que quand elle est appliquée aux édifices du type Cl Na (voir problème précédent) car les dipôles élémentaires constitués de charges fractionnaires (+ q/n et - q/n) sont distribués dans Na Cl de façon alternative dans les plans perpendiculaires à Ox , Oy , Oz alors qu'ils constituent dans Cs Cl des doubles couches dipolaires entre deux plans consécutifs : un résultat plus satisfaisant serait obtenu en utilisant la méthode d'Ewald (cf [15a] p 562).

b) L'énergie potentielle d'un ion Cs^+ en présence des autres est :

$$\omega_p = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha}{r}$$

Pour $2N$ ions on obtient $W_p = \frac{1}{2} 2N \cdot \omega_p$ soit $U_p = -\frac{Nq^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha}{r}$.

Ramenée à une molécule, cela correspond à :

$$\omega_p = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha}{r_0} = -11,4 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{soit } -7,12 \text{ eV}.$$

c) L'énergie mutuelle de répulsion ω_r de l'ion Cs^+ avec ses 8 proches voisins est $\omega_r = 8u_r = 8\lambda e^{-r/\rho}$ soit $U_r = \frac{1}{2} 2N\omega_r = 8N\lambda e^{-r/\rho}$.

L'énergie totale sera, pour une kilomole, : $U = U_p + U_r = N \left(8\lambda e^{-r/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{r} \right)$.

d) A l'équilibre :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r} \right)_{r_0} = 0 = -\frac{8\lambda}{\rho} e^{-r_0/\rho} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \alpha \quad (1) \quad \text{et} \quad \frac{U}{N} = 8\lambda e^{-r_0/\rho} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{r_0} \quad (2).$$

De (1), on tire $8\lambda e^{-r_0/\rho} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{r_0} \cdot \frac{\rho}{r_0}$, ce résultat porté dans (2) donne $\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{r_0} \left(\frac{\rho}{r_0} - 1 \right) = \frac{U}{N}$

soit, numériquement : $\frac{\rho}{r_0} - 1 = -0,945$, $\frac{r_0}{\rho} \approx 18$ et $\rho = 0,198 \text{ \AA}$.

$$e) B = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad \text{avec} \quad \frac{dU}{dV} = \frac{dU}{dr} \frac{dV}{dr} \quad \text{et} \quad V = Na^3 = \frac{8r^3}{3\sqrt{3}} N,$$

d'où $B = V \frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 + \frac{dU}{dr} \frac{d^2 r}{dV^2} = V \frac{d^2 U}{dr^2} \left(\frac{dr}{dV} \right)^2$ car, à l'équilibre, le deuxième terme de la somme est nul.

$$B = \frac{q^2 \alpha}{8\sqrt{3} \cdot 4\pi\epsilon_0 r_0^4} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right) \quad \text{soit numériquement } B = 0,292 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2 \text{ (Pa)}.$$

f) En fonction des constantes élastiques, l'expression de B est la suivante : $B = (1/3) (C_{11} + 2C_{12})$ (cf. ex. 13) = $0,283 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$.

L'accord avec le résultat précédent est satisfaisant mais il n'a été obtenu qu'au prix d'une assez grande précision dans les évaluations numériques antérieures et, en particulier, dans l'évaluation du rapport r_0/ρ .

La masse volumique de Cs Cl est telle que $d = \frac{m_{\text{Cl}} + m_{\text{Cs}}}{a^3} = 4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, d'où la vitesse des ondes élastiques le long des axes principaux :

$$V_L [100] = \left(\frac{C_{11}}{d} \right)^{1/2} = 4074 \text{ m/s},$$

$$V_L [110] = \left(\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2d} \right)^{1/2} = 3290 \text{ m/s}$$

$$V_L [111] = \left(\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3d} \right)^{1/2} = 3120 \text{ m/s}.$$

(... Pb III. 3)

• **Problème n°3 : Interaction de Van der Waals-London. Energie de cohésion des cristaux de gaz rares**

De façon classique, on peut rendre compte de l'énergie de cohésion des cristaux de gaz rares en considérant schématiquement que, ces atomes étant polarisables, leur attraction réciproque est analogue à celle qui existe entre dipôles électrostatiques; dans la première question nous développons le calcul de cette énergie d'interaction.

1°) Calcul de l'énergie d'interaction de 2 dipôles électrostatiques :

a) Un dipôle électrique de moment dipolaire \vec{p} est placé en O :

• Rappeler sans démonstration l'expression du potentiel V et du champ électrique \vec{E} créés par un tel dipôle au point M ($\vec{OM} = \vec{r}$; $\vec{p}, \vec{r} = \theta$).

• Quelle est l'énergie potentielle de ce dipôle quand il est placé dans le champ électrique extérieur \vec{E}_0 ? Quel couple \vec{C} exerce ce champ sur le dipôle?

b) Deux dipôles électriques sont placés en O et en A ($OA = r$), leurs moments dipolaires \vec{p} et \vec{p}' sont situés dans le même plan et on appelle θ et θ' les angles que font \vec{p} et \vec{p}' avec l'axe OA — voir fig.17 — .

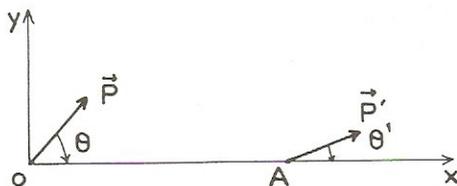


Fig. 17

Montrer que l'énergie potentielle des deux dipôles est :

$$U_p = -\frac{p \cdot p'}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\cos\theta \cdot \cos\theta' - \sin\theta \cdot \sin\theta'] .$$

Déterminer le couple C' exercé par \vec{p} sur \vec{p}' puis le couple C exercé par \vec{p}' sur \vec{p} . Trouver les positions d'équilibre stable, les dipôles étant supposés mobiles autour des points O et A dans le plan yOx.

c) En fait le dipôle \vec{p}' est induit par le champ électrique \vec{E}_A créé en A par le dipôle \vec{p} soit $\vec{p}' = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_A$ (α : polarisabilité du dipôle \vec{p}'). Montrer que l'énergie potentielle des 2 dipôles peut se mettre sous la forme $U_p = -D/r^6$ et expliciter D quand les dipôles sont tous les deux parallèles et de même sens que l'axe Ox ($\theta, \theta' = 0$). Quelle est la valeur numérique de D quand $\alpha =$

$30,9 \cdot 10^{-30} \text{m}^{-3}$ (polarisabilité d'un atome de krypton) et que \vec{p} correspond au moment dipolaire du couple formé par un ion et un électron distants de 1Å ?

2°) Energie de cohésion des cristaux de gaz rares.

On suppose désormais que dans les cristaux de gaz rares les atomes se comportent électriquement comme les dipôles électriques précédents et on conserve donc pour la suite la valeur littérale et numérique établie à la question 1°c.

a) En négligeant leur énergie cinétique, donner l'expression de l'énergie totale d'une paire d'atomes en tenant compte du fait que leur énergie de répulsion mutuelle (dûe au recouvrement des orbitales électroniques) est de forme B/r^{12} .

b) Sachant que les gaz rares cristallisent dans le réseau cubique à faces centrées et en ne prenant en compte que les interactions réciproques entre un atome donné et les atomes distants de r_0 (qui sont ses plus proches voisins) donner l'expression de l'énergie totale (au zéro degré absolu et sous pression nulle) des \mathcal{N} atomes d'une mole de gaz rare en fonction de B , D et r_0 .

Expliciter numériquement B avec $r_0 = 4 \text{Å}$ (à l'équilibre). En déduire la valeur numérique (exprimée en eV/atome) de l'énergie de cohésion U_T du cristal.

c) En fait, les atomes vibrent même à 0°K et l'énergie de vibration du point zéro est égale à $U_c = \frac{9}{8} k_B \cdot \theta_D$ par atome — Voir exercice III. 20 — Quelle erreur relative commet-on sur U_T en négligeant ce phénomène avec $\theta_D \approx 70 \text{K}$?

d) En négligeant toujours la vibration résiduelle des atomes à 0°K , donner, en fonction de D et r_0 , l'expression littérale du module de compression $\frac{1}{\beta}$ défini par l'expression $\frac{1}{\beta} = -V \frac{dP}{dV}$ (une variation de pression dP entraîne une variation de volume dV).

Quelle est la valeur numérique correspondante ?

(e, k_B , ϵ_0)

• **Solution :**

$$1^\circ \text{ a) } \bullet \quad V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3}, \quad \vec{E} = -\text{grad} \cdot \vec{V} \text{ soit en coordonnées polaires (r et } \theta):$$

$$E_r = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p \cos \theta}{r^3} \text{ et } E_\theta = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p \sin \theta}{r^3}.$$

$$\bullet \quad U_p = -\vec{p} \cdot \vec{E} \text{ et } \vec{C} = \vec{p} \wedge \vec{E}.$$

b) En explicitant $U_p = -\vec{p}' \cdot \vec{E}_A = -(p'_r \cdot E_r + p'_\theta \cdot E_\theta)$, on obtient

$$U_p = -\frac{pp'}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2 \cos \theta \cdot \cos \theta' - \sin \theta \cdot \sin \theta'].$$

C et C' sont perpendiculaires au plan contenant les 2 dipôles :

$$C' = -\frac{\partial U_p}{\partial \theta'} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{pp'}{r^3} (2 \cos \theta \cdot \sin \theta' + \sin \theta \cdot \cos \theta'),$$

$$C = -\frac{\partial U_p}{\partial \theta} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{pp'}{r^3} (2\sin\theta \cdot \cos\theta' + \cos\theta \cdot \sin\theta')$$

Les positions d'équilibre correspondent à $C = 0$ et $C' = 0$, elles sont équivalentes à $C + C' = 0$ et $C - C' = 0$ c'est-à-dire à :

$$\sin(\theta + \theta') = 0 \text{ et } \sin(\theta - \theta') = 0 \text{ simultanément.}$$

Les équilibres seront stables (S) si U_p est négatif d'où le tableau ci-dessous.

$\theta \backslash \theta'$	0	π	$-\frac{\pi}{2}$	$+\frac{\pi}{2}$
0	S	I		
π	I	S		
$-\frac{\pi}{2}$			I	S
$+\frac{\pi}{2}$			S	I

c) Dans l'hypothèse où $\theta = \theta' = 0$ et avec $\vec{p} = \epsilon_0 \alpha \vec{E}_A$:

$$E_A = \frac{2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{p}{r^3}$$

et
$$U_p = -\frac{2pp'}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{4\alpha p^2}{(4\pi)^2 \epsilon_0 r^6} = -\frac{D}{r^6} \text{ avec } D = \frac{p^2 \alpha}{4\pi^2 \epsilon_0}.$$

A. N. : $p = 1,6 \cdot 10^{-29} \text{C.m}$; $D = 2,26 \cdot 10^{-77} \text{J.m}^{-6} = 142 \text{eV} \text{Å}^{-6}$.

2°) a) $U_T(\text{paire}) = -D/r^6 + B/r^{12}$.

b) Dans l'édifice cubique à faces centrées chaque atome a 12 premiers voisins en position équivalente. L'énergie évaluée jusqu'ici étant une énergie mutuelle, il faut éviter de la compter 2 fois dans la sommation sur les \mathcal{N} atomes d'une mole d'où :

$$U_T(\mathcal{N}) = \frac{\mathcal{N}}{2} \cdot 12 (U \text{ paire}) = 6\mathcal{N} \left(-\frac{D}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \right);$$

à l'équilibre $\left(\frac{\partial U_r}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$, soit $B = \frac{D}{2} r_0^6 = 4,6 \cdot 10^{-14} \text{joule} \cdot \text{Å}^{12}$.

L'énergie de cohésion U_T par atome est donc telle que :

$$U_T = 6 \left(-\frac{D}{r_0^6} + \frac{B}{r_0^{12}} \right) = -\frac{3D}{r_0^6} = -1,64 \cdot 10^{-20} \text{joule/at} \approx -0,1 \text{eV/at}.$$

c) En fait l'énergie de cohésion devrait aussi prendre en compte l'énergie de vibration U_C des atomes ($1/2$ quantum) à 0°K soit :

$$U_C = \frac{9}{8} k_B \theta_D = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ eV/at.}$$

et U_T (corrigée) = $-0,093 \text{ eV/at}$; l'erreur commise en négligeant U_C est de l'ordre de 7%.

d) A 0°K l'entropie est constante :

$$dU = -p dV \text{ et } \frac{1}{\beta} = \frac{V d^2 U}{dV^2}.$$

En explicitant le volume V occupé par un atome ($V = r_0^3 / \sqrt{2}$) et en tenant compte de ce que $(\partial U / \partial r)_{r=r_0} = 0$ à l'équilibre, on obtient :

$$\frac{1}{\beta} = \frac{r_0^3}{\sqrt{2}} \cdot \frac{d^2 U}{dr^2} \cdot \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 = \frac{4 \cdot D \sqrt{2}}{r_0^9} = 4,8 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2 \text{ (ou Pa).}$$

On observera que B est, pour les cristaux de gaz rares, plus faible deux ordres de grandeur que pour les halogénures alcalins (Problème n°1) et de trois ordres de grandeur que pour le diamant (voir problème n°4).

• Problème n°4 : Vitesse de propagation des ondes élastiques dans les cristaux cubiques. Application à l'aluminium et au diamant

Dans un cristal cubique homogène indéfini de densité volumique ρ , on considère un cube élémentaire $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$. Parallèlement à l'axe Ox , on exerce sur les faces $\Delta y \cdot \Delta z$ les contraintes normales $-X_x$ (face d'abscisse x) et $X_{x+\Delta x}$ (face d'abscisse $x + \Delta x$) ainsi que les contraintes de cisaillement : $\alpha) -X_z$ et $X_{z+\Delta z}$ qui sont appliquées tangentiellement aux 2 faces $\Delta x \cdot \Delta y$ de côte respective z et $z + \Delta z$ et $\beta) X_y$ et $X_{y+\Delta y}$ qui sont appliquées aux 2 faces $\Delta x \cdot \Delta z$ respectivement en y et $y + \Delta y$.

a) Quelle équation différentielle relie le déplacement u_x du cube élémentaire dans la direction Ox aux contraintes appliquées dans cette même direction ?

En déduire par symétrie les équations différentielles analogues qui relient les déplacements u_y (puis u_z) du cube élémentaire dans les directions y (puis z) aux contraintes qui s'exercent dans ces mêmes directions.

b) Que deviennent ces équations quand on tient compte des relations qui, loi de Hooke, associent les contraintes aux déformations par l'intermédiaire des coefficients de raideur C_{ij} ?

c) On cherche des solutions de la forme (ondes planes) :

$\vec{u} = \vec{u}_0 \exp.i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{r})$ avec $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$, $\vec{K} = (K_x, K_y, K_z)$ et $\vec{r} = (x, y, z)$; montrer que les équations du mouvement se réduisent à 3 relations linéaires et homogènes en u_x , u_y et u_z .

d) En déduire l'expression de la vitesse ($V = \omega/K$) des ondes longitudinales qui se propagent le long des axes $[100]$, $[110]$ et $[111]$ soit $V_L [100]$, $V_L [110]$, $V_L [111]$. Quel rapport existe entre ces différentes vitesses quand la condition d'isotropie $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ est satisfaite ?

e) Quelles sont les vitesses $V_T [100]$ et $V_T [110]$ des ondes transversales qui se propagent le long des axes $[100]$ et $[110]$ alors que le déplacement des particules s'effectue uniquement suivant Oz $[001]$?

f) Evaluer numériquement ces différentes vitesses dans les monocristaux d'aluminium et de diamant.

On donne Al : $C_{11} = 1,07$; $C_{12} = 0,61$; $C_{44} = 0,28$

C(diamant) $C_{11} = 9,2$; $C_{12} = 3,9$; $C_{44} = 4,3$... unité 10^{11} Pa (ou N/m^2)

ρ (Al) = $2,73 \text{ g/cm}^3$, ρ (diamant) = $3,5 \text{ g/cm}^3$.

• **Solution :**

a) Dans la direction Ox la contrainte normale aux faces $\Delta y \cdot \Delta z$ pour résultante $-X_x + [(X_x + (\partial X_x / \partial x) \Delta x)] = (\partial X_x / \partial x) \cdot \Delta x$ et la force correspondante est $(\partial X_x / \partial x) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$. En tenant compte des développements limités des contraintes tangentielles et après simplification par l'élément de volume $\Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$, l'équation fondamentale de la dynamique dans la direction Ox s'écrit :

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} .$$

On obtiendrait de même :

$$\rho \frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} = \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z}$$

et

$$\rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} .$$

b) Les différentes composantes X_x, X_y , etc. sont reliées aux déformations $e_{xx} = \partial u_x / \partial x$, $e_{xy} = \partial u_x / \partial y + \partial u_y / \partial x$ par la matrice des C_{ij} qui, dans un cristal cubique, se réduit à :

	e_{xx}	e_{yy}	e_{zz}	e_{yz}	e_{zx}	e_{xy}
X_x	C_{11}	C_{12}	C_{12}	0	0	0
Y_y	C_{12}	C_{11}	C_{12}	0	0	0
Z_z	C_{12}	C_{12}	C_{11}	0	0	0
Y_x	0	0	0	C_{44}	0	0
Z_x	0	0	0	0	C_{44}	0
X_y	0	0	0	0	0	C_{44}

D'où, après substitution :

$$\rho \frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2} = C_{11} \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + C_{44} \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} \right) + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 u_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial x \partial z} \right)$$

et les 2 autres relations qui s'en déduisent par permutation circulaire des coordonnées x, y et z.

c) Pour u_x , par exemple, la solution proposée prend la forme $u_x = u_{x_0} \exp.i[\omega t - (K_x x + K_y y + K_z z)]$; en introduisant ce type de solution dans les équations b) on obtient :

$$\rho \omega^2 u_x = [C_{11} K_x^2 + C_{44} (K_y^2 + K_z^2)] u_x + (C_{12} + C_{44}) K_x K_y u_y + (C_{12} + C_{44}) K_x K_z u_z$$
 et par permutation circulaire des coordonnées les 2 autres relations analogues qui conduisent à :

$$\begin{bmatrix} C_{11} K_x^2 + C_{44} (K_y^2 + K_z^2) - \rho \omega^2, & (C_{12} + C_{44}) K_x K_y, & (C_{12} + C_{44}) K_x K_z \\ (C_{12} + C_{44}) K_y K_x, & C_{11} K_y^2 + C_{44} (K_x^2 + K_z^2) - \rho \omega^2, & (C_{11} + C_{44}) K_z K_y \\ (C_{12} + C_{44}) K_x K_z, & (C_{12} + C_{44}) K_y K_z, & C_{11} K_z^2 + C_{44} (K_x^2 + K_y^2) - \rho \omega^2 \end{bmatrix} =$$

d) Ondes longitudinales

Direction [100] : $u = u_x$; $u_y, u_z = 0$, $K = K_x$, $K_y = K_z = 0$;

$$V_L [100] = \frac{\omega}{K} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

Direction [110] : $u_x = u_y$; $u_z = 0$; $K_x = K_y = \frac{K}{\sqrt{2}}$, $K_z = 0$.

$$V_L [110] = \left[\frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{44}}{2\rho} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Direction [111] : $u_x = u_y = u_z$. $K_x = K_y = K_z = \frac{K}{\sqrt{3}}$

$$V_L [111] = \left[\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Quand la condition d'isotropie $C_{11} - C_{12} = 2C_{44}$ est satisfaite -cf. Ex. II-14, 15 et 16- on

vérifie bien que les trois vitesses sont égales $V_L [100] = V_L [110] = V_L [111] = \left(\frac{C_{11}}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$.

e) Si le déplacement s'effectue uniquement suivant u_z , nous aurons $u_x = u_y = 0$.

Direction [100] : $K_x = K$, $K_y = K_z = 0$. $V_T [100] = (C_{44}/\rho)^{1/2}$.

Direction [110] : $K_x = K_y = \frac{K}{\sqrt{2}}$, $K_z = 0$. $V_T [100] = (C_{44}/\rho)^{1/2}$.

Si outre l'isotropie, la condition de Cauchy ($C_{12} = C_{44}$) est satisfaite, $V_L = \sqrt{3} V_T$ car $C_{11} = 3C_{44}$.

f) Application numérique

Aluminium : $V_L [100] = 6.300\text{m/sec.}$; $V_L [110] = 6.400\text{m/sec.}$;

$$V_L [111] = 6.450\text{m/sec.} ;$$

$$V_T [100] = V_T [110] = 3.200\text{m/sec.} ;$$

Diamant : $V_L [100] = 16.200\text{m/s}$; $V_L [110] = 17.600\text{m/s}$; $V_L [111] = 18.000\text{m/s}$

$$V_T [100] = V_T [110] = 11.000\text{m/s} (\bar{u} // [001]) .$$

Aucun des deux cristaux ne satisfait à la relation d'isotropie :

$$A(\text{Al}) = 1,21 \text{ — voir Ex. n}^\circ 15 \text{ — et } A(\text{diamant}) = 1,62.$$

Il faut surtout noter les vitesses de propagation exceptionnellement élevées dans le diamant. Elles sont la conséquence des valeurs numériques prises par ses C_{ij} et qui traduisent l'existence de forces de rappel interatomiques très puissantes et conduisent à des valeurs de β^{-1} de l'ordre de 5.10^{11}Pa .

A l'inverse les métaux alcalins ont des C_{ij} de deux ordres de grandeur plus faibles que ceux du diamant ce qui conduit à des vitesses de propagation situées dans la partie basse de la fourchette fixant l'ordre de grandeur de ces vitesses dans la plupart des solides, et ceci malgré des densités, ρ , faibles (voir Pb II. 2).

Remarque :

Les calculs effectués dans le présent exercice supposent que la matière est homogène, ils ne sont donc valables que quand la longueur des vibrations est grande devant les distances interatomiques : les vitesses ainsi déterminées fournissent les pentes des tangentes à l'origine des courbes de dispersion de phonons dont l'étude détaillée est faite dans les exercices du chapitre III.

• Problème n° 5 : Déformations liées à l'hétéro-épitaxie des semiconducteurs

Le réseau de Bravais de GaAs ainsi que celui de AlAs est cubique à faces centrées de type blende (cf. Ex. I. 1). Le paramètre de la maille de GaAs « a_s » est légèrement inférieur à celui de AlAs, a° , mais cet écart est suffisamment faible pour qu'il soit possible de faire croître des couches monocristallines de AlAs sur un substrat de GaAs (hétéro-épitaxie). La croissance de AlAs s'effectuera sur une face (001) de GaAs et à l'interface, la maille de AlAs (face 001) s'adaptera à celle du substrat de telle manière qu'elle subira deux déformations dans le plan des couches (e_1 et e_2) et une troisième déformation, e_3 , dans la direction perpendiculaire au plan des couches. L'objectif consiste à évaluer le paramètre de maille de AlAs dans cette dernière direction a^\perp en supposant une adaptation parfaite des 2 réseaux à l'interface (001), une croissance de AlAs en plans parallèles à cette interface et l'absence de cisaillement.

1°) Donner l'expression des déformations e_1, e_2, e_3 en fonction de a°, a_s et a^\perp .

2°) La surface de la couche étant libre et les cristaux étant cubiques, établir une relation entre e_1, e_2, e_3 et les coefficients de rigidité C_{11} et C_{12} de GaAs. En déduire l'expression recherchée donnant a^\perp en fonction de a°, a_s, C_{11} et C_{12} ainsi que l'expression précisant l'écart $a^\perp - a_s$.

3°) Application numérique : $a_s = 5,6528 \text{ \AA}$; $a^\circ = 5,6612 \text{ \AA}$; $C_{11} = 11,88 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$; $C_{12} = 5,38 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ - Evaluer a^\perp et son écart par rapport à « a_s ».

• **Solution :**

1°) L'adaptation du réseau de AlAs à celui de GaAs à l'interface impose

$$e_1 = e_2 = \frac{(a_s - a^\circ)}{a^\circ} \quad . \text{ En outre (définition) } e_3 = \frac{(a^\perp - a^\circ)}{a^\circ} \quad .$$

2°) Dans les cristaux cubiques les relations entre contraintes et déformations ne font intervenir que 3 coefficients de rigidité C_{11}, C_{12} et C_{44} (voir problème n°4). La surface de la couche épitaxiée étant libre, on a $Z_z = 0$ d'où :

$$2C_{12}e_1 + C_{11}e_3 = 0 \quad ; \quad e_3 = -\left(\frac{2C_{12}}{C_{11}}\right)e_1 \quad \text{soit}$$

$$\frac{a^\perp - a^\circ}{a^\circ} = -2\frac{C_{12}}{C_{11}}\frac{(a_s - a^\circ)}{a^\circ} \quad \text{et} \quad a^\perp - a_s = \left(1 + 2\frac{C_{12}}{C_{11}}\right)(a^\circ - a_s)$$

$$3^\circ) \quad e_1 = e_2 = -15 \cdot 10^{-4} \quad ; \quad e_3 \cong 14 \cdot 10^{-4} \quad ;$$

$$a^\perp - a_s = 0,016 \text{ \AA} \quad ; \quad \frac{(a^\perp - a_s)}{a_s} \cong 28 \cdot 10^{-4} \quad .$$

Le réseau épitaxié de AlAs est contraint dans le plan (001) des couches, il se dilate dans la direction perpendiculaire. En toute rigueur, la couche épitaxiée n'est plus cubique mais quadratique.

C'est la relaxation de surface décrite dans le problème I n°3. I.

Malgré les contraintes associées à ces déformations (contraintes aisément calculables), il est possible de faire croître des couches épaisses monocristallines de AlAs sur GaAs ($t \geq 1 \mu\text{m}$) (et a fortiori des couches de composés ternaires $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ qui subiront des déformations d'autant plus faibles que x sera voisin de 0 : $0 \leq x \leq 1$). Par contre quand le désaccord de maille est plus grand, les contraintes se relaxent sous forme de dislocations et l'épitaxie n'est pas réalisable.

© 1998 - La photographie non autorisée est un délit.

QUESTIONS

Q1 : Pourquoi le réseau de NaCl est cfc alors que celui de CsCl est cubique simple ?

Q2 : Les paramètres de Lennard-Jones d'un certain cristal de gaz rare, cfc, sont $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ et $\epsilon = 10,4 \text{ meV}$. En déduire immédiatement son énergie de cohésion et son paramètre de maille a .

Q3 : Pourquoi l'énergie de cohésion de MgO est plus de 4 fois supérieure à celle de NaCl ?

Q4 : On plonge dans l'eau un cristal de NaCl de forme cubique. Pourquoi sa dissolution commence par les sommets du cube ?

Q5 : Qu'est ce que la physisorption ? Et la chimisorption ?

Q6 : Pourquoi au voisinage d'une surface, un atome dans le vide est plus attiré par celle-ci si elle est conductrice que si elle est isolante ?

Q7 : Pourquoi dans un cristal cubique ou isotrope, le coefficient C_{44} est très inférieur au coefficient C_{11} . Quelle incidence cette remarque a-t-elle sur la vitesse de propagation des ondes élastiques transversales par rapport à celle des ondes longitudinales (avec $\vec{k} // [100]$ pour le cristal cubique) ?

Q8 : Pourquoi le coefficient de Poisson σ devrait être égal à 0,5 s'il n'y avait pas de changement de volume lors d'une traction ?

Q9 : Donner l'ordre de grandeur du module d'Young, E , des solides.

Q10 : La compressibilité de NaCl est de l'ordre de $4 \cdot 10^{11} \text{ Pa}^{-1}$, quel est l'ordre de grandeur de son module d'Young. Partant de la pression atmosphérique, on introduit ce cristal dans une enceinte ultra-vide : quelle est sa variation relative de volume ?

Q11 : Dans les cristaux ioniques, pourquoi la constante de Madelung doit-elle être supérieure à l'unité ?

• Réponses en fin d'ouvrage.