

*But de cette série : se familiariser avec les liaisons cristallines et la description des réseaux*

### 1. Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Lennard-Jones peut être utilisé pour décrire l'interaction entre deux atomes d'un gaz monoatomique de type gaz rare en fonction de leur distance  $r$ . L'énergie potentielle associée est de la forme

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

Le terme à la puissance 6, appelé interaction de van der Waals, est attractif et domine à grande distance. Le terme à la puissance 12 est répulsif et domine à courte distance. Il rend compte de la répulsion de Pauli entre les électrons, qui empêche l'interpénétration mutuelle des nuages électroniques de deux atomes.

- (a) Trouver la distance d'équilibre  $r_0$ .
- (b) Trouver l'énergie d'interaction à l'équilibre.

### 2. Constante de Madelung

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs. La liaison ionique résulte essentiellement de l'interaction électrostatique (coulombienne) entre ions de charge opposée.

Pour calculer l'énergie due à cette interaction, on peut considérer un ion de référence, et faire la somme des contributions dues aux autres ions. La convergence de ce type de somme est conditionnelle, c.a-d. que certaines façons de calculer la somme, de choisir les termes de la somme, ne sont pas adéquates. De plus, la convergence est très lente et non-monotone. Des techniques de calcul des ces sommes existent : deux exemples sont discutés dans l'exercice.

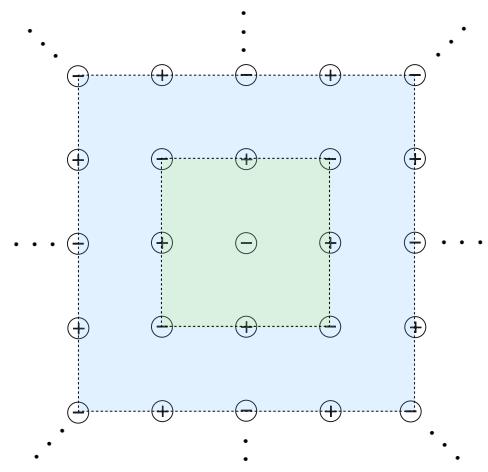
- (a) Cas unidimensionnel (1D) : Considérer une chaîne infinie d'ions de signes alternés (+) et (-), avec  $d_0$  la distance entre deux ions adjacents. Calculer la constante de Madelung  $M_{d1D}$  pour ce cristal ionique unidimensionnel.

L'astuce ici est de reconnaître une série. On rappelle que  $\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$

- (b) Cas bidimensionnel (2D) : Considérer un réseau ionique plan où les ions s'alternent comme dans la figure ci-contre, où seulement une petite portion du cristal est représentée. La distance entre deux ions plus proches voisins est  $d_0$ . On va évaluer la constante de Madelung  $M_{d2D}$  en utilisant la méthode de Evjen.

Cette méthode de calcul consiste à appairer les charges en groupes neutres, ce qui permet une convergence rapide de la somme. Dans le cas bidimensionnel traité ici, une fois l'origine choisie, il faut considérer les fractions de charges contenues dans le premier carré ; ensuite les fractions de charges entre le premier et le deuxième carré, et ainsi de suite.

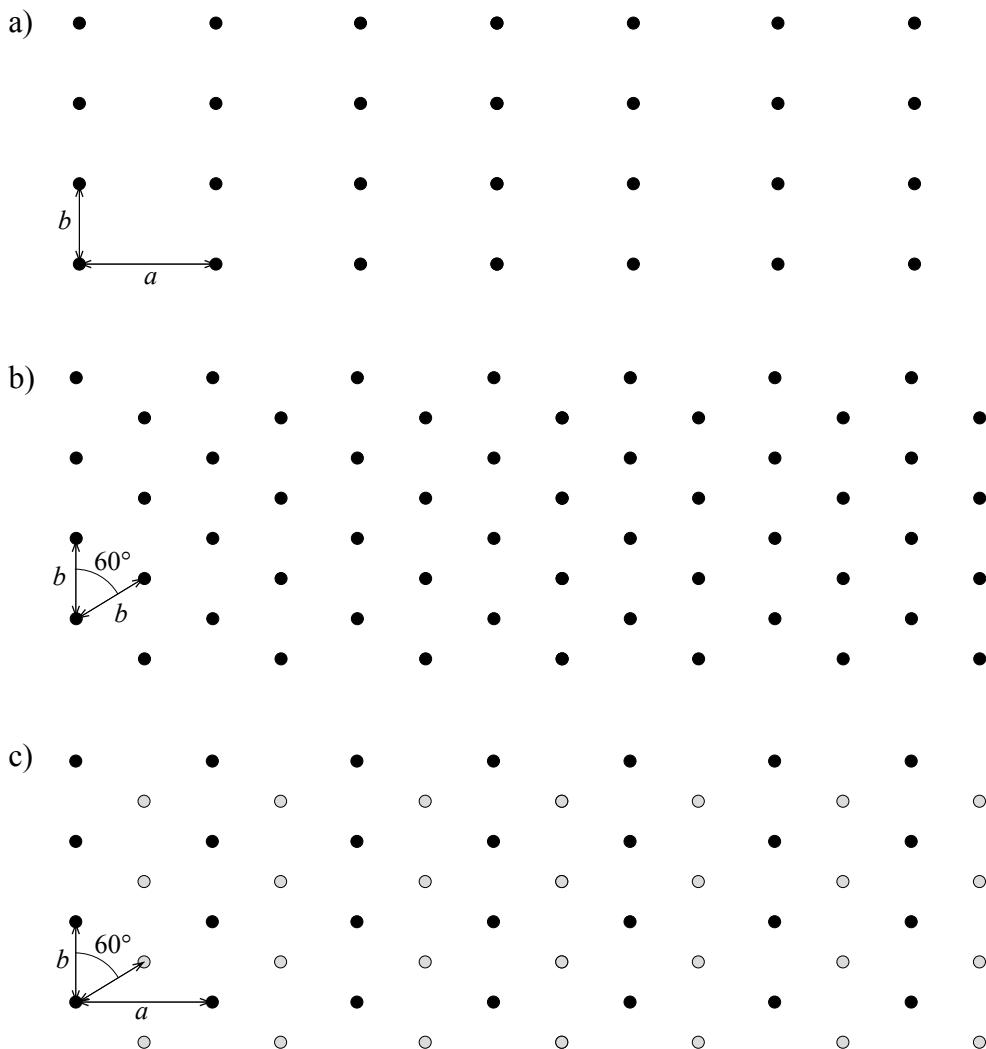
Evaluer la constante de  $M_{d2D}$  avec une précision de  $10^{-2}$ .



### 3. Réseau de Bravais, cellules (mailles), base

Considérer les trois cristaux bidimensionnel dans la figure ci-dessous. Les points noirs et gris représentent différentes espèces d'atomes. Les distances entre atomes sont indiquées. Pour chaque cristal :

- dessiner un exemple de cellule (ou maille) primitive et donner les vecteurs primitifs ;
- dessiner un exemple de cellule (ou maille) conventionnelle ;
- identifier la base ;
- identifier les noeuds du réseau de Bravais ;
- dessiner la cellule (ou maille) de Wigner-Seitz.



## 1. Potentiel de Lennard-Jones

- (a) Distance à l'équilibre  $\Leftrightarrow$  minimum du potentiel

$$\frac{dU_{\text{LJ}}}{dr} = 0 = -12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} = -2 \frac{\sigma^6}{r^6} + 1 \Rightarrow r_0 = 2^{1/6} \sigma$$

- (b) Energie à la distance d'équilibre  $r_0$

$$U_{\text{LJ}}(r_0) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{2^{1/6}\sigma} \right)^6 \right] = 4\epsilon \left[ \frac{1}{2^2} - \frac{1}{2} \right] = -\epsilon$$

## 2. Constante de Madelung

- (a) En partant par exemple d'un ion (-) comme ion de référence, l'énergie électrostatique due aux deux ions (+) premiers voisins est (terme attractif  $\rightarrow$  signe moins) :  $-2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$   
 L'énergie de l'interaction avec les deux ions (-) suivants, distants de  $2d_0$ , est (terme répulsif  $\rightarrow$  signe plus) :  $+2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2d_0}$   
 En considérant les paires d'ions successives dans la chaîne, et en regroupant les facteurs constants :

$$E_{(-)} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \cdot 2 \cdot \left[ -1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + \frac{1}{4} - \dots \right]$$

Avec la série  $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$  pour  $x = 1$ , et en introduisant la constante de Madelung (définie positive), on peut récrire :

$$E_{(-)} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \cdot 2 \ln(2) = -M_{d1D} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0} \quad \text{et} \quad M_{d1D} = 2 \ln(2) \approx 1.39$$

- (b) L'expression de l'énergie d'interaction coulombienne, en prenant un ion (-) comme origine, est :

$$E_{(-)} = -M_{d2D} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_0}$$

On évalue  $M_{d2D}$  comme somme des interactions entre charges contenues dans les carrés décrits dans l'énoncé. Les termes sont du type : charge  $\cdot$  nombre  $\cdot$  1/distanc en unité de  $d_0$  :

$$M_{d2D,1} = +\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{1} - \frac{1}{4} \cdot 4 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \approx 1.293$$

La contribution  $M_{d2D,2}$  des charges comprises entre le premier et le deuxième carré est :

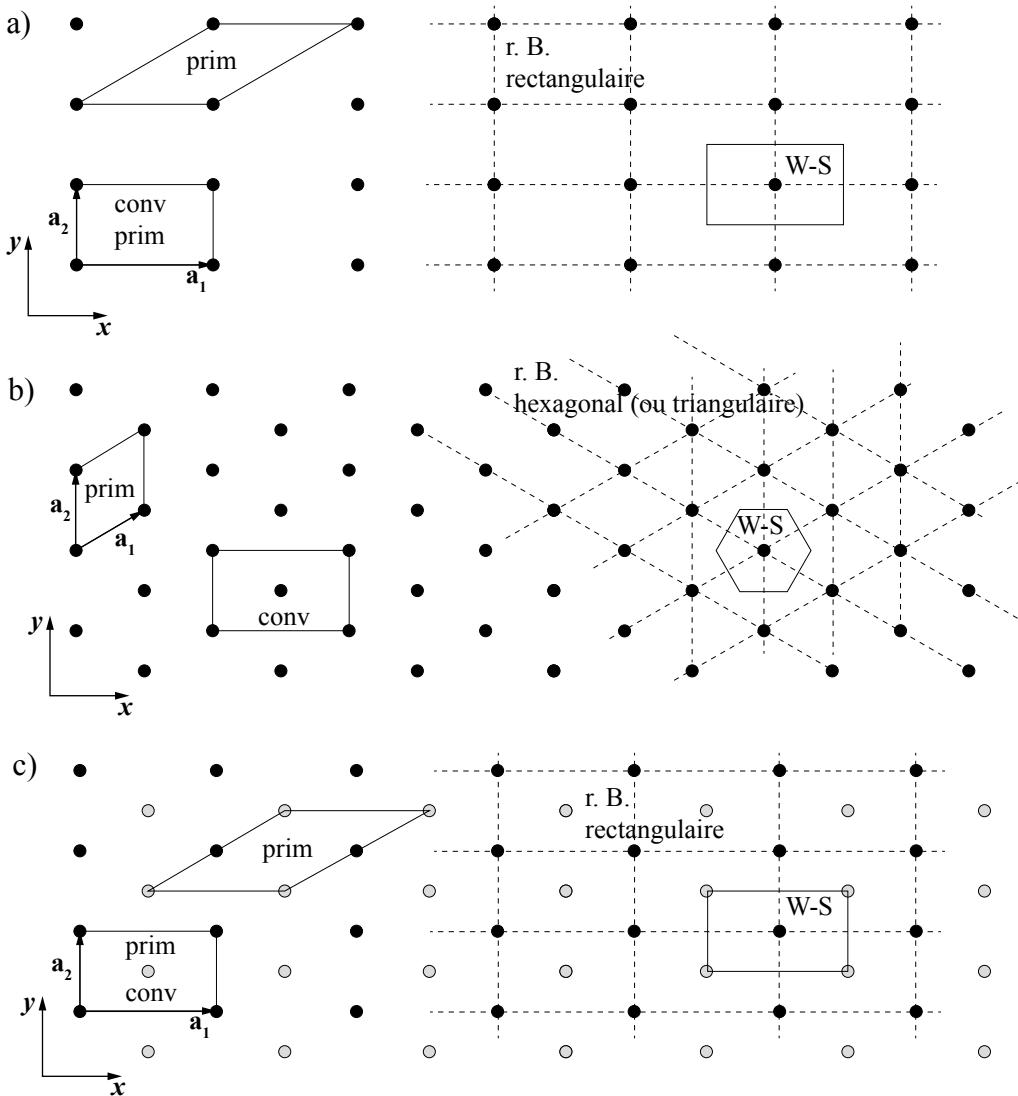
$$M_{d2D,2} = \left[ \frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{1} - \frac{3}{4} \cdot 4 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \right] + \left[ -\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} - \frac{1}{4} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \right] \approx 0.314$$

Pour obtenir la précision demandé on doit considérer le carré successif :

$$\begin{aligned} M_{d2D,3} &= \left[ -\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} - \frac{3}{4} \cdot 4 \cdot \frac{1}{2\sqrt{2}} \right] + \\ &\quad + \left[ +\frac{1}{2} \cdot 4 \cdot \frac{1}{3} - \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot \frac{1}{\sqrt{10}} + \frac{1}{2} \cdot 8 \cdot \frac{1}{\sqrt{13}} - \frac{1}{4} \cdot 4 \cdot \frac{1}{3\sqrt{2}} \right] \approx 0.0036 \end{aligned}$$

La constante de Madelung 2D à  $10^{-2}$  près est  $M_{d2D} = M_{d2D,1} + M_{d2D,2} + M_{d2D,3} \approx 1.61$

### 3. Réseau de Bravais, cellules (mailles), base



Vecteurs primitifs et base :

a)  $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} = (a, 0)$ ;  $\mathbf{a}_2 = b\hat{\mathbf{y}} = (0, b)$ .

base : atome noir en  $(0, 0)$ .

b)  $\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}b}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{b}{2}\hat{\mathbf{y}} = (\frac{\sqrt{3}b}{2}, \frac{b}{2})$ ;  $\mathbf{a}_2 = b\hat{\mathbf{y}} = (0, b)$ .

base : atome noir en  $(0, 0)$ .

c)  $\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}} = (a, 0)$ ;  $\mathbf{a}_2 = b\hat{\mathbf{y}} = (0, b)$ .

base : atome noir en  $(0, 0)$ , atome gris en  $(\frac{a}{2}, \frac{b}{2})$ .