

Chapitre 1

Introduction à l'estimation d'ordres de grandeurs

1.1 Introduction

A. Intérêt de l'estimation et des approximations en général

Apprendre à estimer des ordres de grandeurs pour :

- Développer une intuition physique
- Apprendre à se lancer dans un problème, à faire des hypothèses et en apprécier les conséquences
- Décider si un problème de recherche vaut la peine de s'y attaquer
- Appréhender l'importance des différents facteurs intervenant dans une équation
- Obtenir des informations sur la solution d'une équation compliquée sans la résoudre
- Vérifier des solutions numériques

B. L'estimation dans la vie de tous les jours

Les médias nous abreuvent tous les jours d'une quantité de nombres.

- Ces nombres sont-ils raisonnables ?
- Quelle information peut-on en tirer ?

L'estimation d'ordres de grandeurs peut apporter une réponse.

Exemples :

- Quel est le coût annuel de l'éclairage dans la ville de Paris ?
- Quelle est la masse des déchets produits par an en France ?
- Combien d'argent y a-t-il dans un fourgon blindé ?

C. Quelques exemples dans le domaine des matériaux

Voici quelques exemples de ce qu'on peut estimer dans le domaine des matériaux :

- Tailles atomiques et énergies de liaison
- Masses volumiques
- Chaleurs latentes de vaporisation et de fusion
- Coefficient de dilatation thermique
- Modules élastiques
- Tensions de surface
- Conductivités électrique et thermique
- Etc...

1.2 Quelques rappels sur les unités et dimensions

A. Grandeurs physiques

On appelle **grandeur physique**, toute *propriété de la nature* qui peut être *quantifiée* par la mesure ou le calcul, et dont les différentes valeurs possibles s'expriment à l'aide d'un *nombre* généralement accompagné d'une *unité de mesure*.

Le *système international* comporte 7 grandeurs physiques *fondamentales* à partir desquelles on peut obtenir des grandeurs *dérivées*.

B. Unité et dimension

Le système international¹ (1960) :

- 7 grandeurs et unités de base
- 2 unités sans dimension pour les angles (*rad* pour *radian* et *sr* pour *stéradian*)
- 18 unités dérivées avec des symboles spéciaux

¹ Voir Bureau International des Poids et Mesures, <http://www.bipm.fr/>

Grandeur	Symbole	Unité	Symbole	Dimension	Définition
longueur	L	mètre	m	L	longueur du trajet parcouru par la lumière dans le vide pendant une durée de 1/299 792 458 s
masse	M	kilogramme	kg	M	masse du prototype international du kilogramme
temps	T	seconde	s	T	durée de 9 162 631 770 périodes de la radiation correspondant à la transition entre les deux niveaux hyperfins de l'état fondamental de l'atome de césium 133 à la température de 0K
courant électrique	I	ampère	A	I	intensité d'un courant constant qui, maintenu dans deux conducteurs parallèles, rectilignes, de longueur infinie, de section circulaire négligeable et placés à une distance l'un de l'autre dans le vide produirait entre ces deux conducteurs une force égale à $2 \cdot 10^{-7}$ N par mètre de longueur
température	T	kelvin	K	θ	unité de température thermodynamique égale à la fraction 1/273 16 de la température thermodynamique du point triple de l'eau
quantité de matière	n	mole	mol	N	quantité de matière d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 0.012 kg de Carbone 12
intensité lumineuse	I_V	candela	cd	J	intensité lumineuse, dans une direction donnée, d'une source qui émet un rayonnement monochromatique de fréquence $540 \cdot 10^{12}$ Hz et dont l'intensité énergétique dans cette direction est de 1/683 W/sr

Les unités du système international

Nom	Grandeurs dérivées		Unités dérivées		Dimensions
	Symbole	Nom	Symbole	Nom	
Fréquence	f, ν	hertz	Hz		T^{-1}
Force	F	newton	N		LMT^{-2}
Pression, Contrainte	p, τ, σ	pascal	Pa		$L^{-1}MT^{-2}$
Travail, Energie, Quantité de Chaleur	W, E, Q	joule	J		L^2MT^{-2}
Puissance	P	watt	W		L^2MT^{-3}
Quantité d'électricité, Charge électrique	Q	coulomb	C		TI
Différence de potentiel électrique	E, V, U	volt	V		$L^2MT^{-3}I^{-1}$
Capacité électrique	C	farad	F		$L^{-2}M^{-1}T^4I^2$
Résistance électrique, Impédance	R	ohm	Ω		$L^2MT^{-3}I^{-2}$
Conductance électrique	G	siemens	S		$L^{-2}M^{-1}T^3I^2$
Flux d'induction magnétique	Φ	weber	Wb		$L^2MT^{-2}I^{-1}$
Induction magnétique	B	tesla	T		$MT^{-2}I^{-1}$
Inductance	L, M	henry	H		$L^2MT^{-2}I^{-2}$
Flux lumineux	Φ, F	lumen	lm		$J\Omega$
Éclairement lumineux	E	lux	lx		$L^{-2}J\Omega$
Activité radioactive	A	becquerel	Bq		T^{-1}
Dose absorbée	D	gray	Gy		L^2T^{-2}
Equivalent de dose	H	sievert	Sv		L^2T^{-2}

C. Constantes fondamentales

Voici une liste des principales constantes universelles électromagnétiques, astronomiques, atomiques et physico-chimiques :

Quantité	Symbole	Valeur
vitesse de la lumière (vide)	c	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
perméabilité du vide	μ_0	$1.25664 \cdot 10^{-6} \text{ NA}^{-2}$
permittivité du vide ($1/\mu_0 c^2$)	ϵ_0	$8.854187817 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$
constante gravitationnelle	G	$6.67259 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-2}$
constante de Planck	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
constante de Planck réduite ($h/2\pi$)	\hbar	$1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
masse de Planck	m_P	$2.17671 \cdot 10^{-8} \text{ kg}$
longueur de Planck	l_P	$1.61605 \cdot 10^{-35} \text{ m}$
temps de Planck	t_P	$5.39056 \cdot 10^{-44} \text{ s}$

Constantes universelles

D. Echelles : longueurs, masses, temps

- Quelques échelles de longueurs :

distance	longueur [m]
rayon de l'univers observable	$1 \cdot 10^{26}$
galaxie andromède	$2 \cdot 10^{22}$
étoile la plus proche	$4 \cdot 10^{16}$
terre - soleil	$1.5 \cdot 10^{11}$
rayon de la terre	$6.4 \cdot 10^6$
terrain de foot	$1 \cdot 10^2$
grande personne	$2 \cdot 10^0$
épaisseur feuille de papier	$1 \cdot 10^{-4}$
longueur d'onde bleu	$4 \cdot 10^{-7}$
diamètre atome d'hydrogène	$1 \cdot 10^{-10}$
diamètre d'un proton	$1 \cdot 10^{-15}$

- Quelques échelles de masses :

objet	masse [kg]
univers	$\sim 10^{52}$
voie lactée	$7 \cdot 10^{41}$
soleil	$2 \cdot 10^{30}$
terre	$6 \cdot 10^{24}$
boeing 747	$4 \cdot 10^5$
voiture	$1 \cdot 10^3$
vous	$7 \cdot 10^1$
poussière	$1 \cdot 10^{-9}$
bactérie	$1 \cdot 10^{-15}$
proton	$2 \cdot 10^{-27}$
électron	$9 \cdot 10^{-31}$
neutrino	$< 1 \cdot 10^{-36}$

- Quelques échelles de temps :

intervalle	temps [s]
âge de l'univers	$5 \cdot 10^{17}$
âge grand canyon	$3 \cdot 10^{14}$
âge étudiant moyen	$6.3 \cdot 10^8$
une année	$3.2 \cdot 10^7$
une heure	$3.6 \cdot 10^3$
trajet lumière terre-lune	$1.3 \cdot 10^0$
un cycle de la guitare	$2 \cdot 10^{-3}$
une période radio FM	$1 \cdot 10^{-8}$
période lumière visible	$1 \cdot 10^{-15}$
trajet lumière proton	$1 \cdot 10^{-28}$

1.3 Méthodes d'estimations

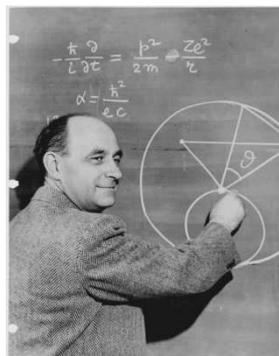
A. Quelques conventions

Notations :

- \propto « proportionnel à », pour désigner une relation de proportionnalité non homogène.
- \sim « de l'ordre de », pour désigner une égalité homogène vraie à un facteur 5 multiplicatif près.
- \simeq « à peu près égal à », pour désigner une égalité homogène, vraie à 20 ou 30 % près.
- $=$ « égal à », pour désigner une égalité homogène stricte.

B. Estimation brute de force

L'estimation à la Fermi :



Lorsqu'on cherche à estimer un ordre de grandeur, il faut généralement :

- Identifier les paramètres pertinents du problème
- Faire des hypothèses simplificatrices
- Diviser le problème en sous-problèmes
- Résoudre les sous-problèmes
- Affiner éventuellement les hypothèses pour améliorer la précision de l'estimation
- Utiliser *in fine* une autre route pour vérifier la consistance de l'ordre de grandeur trouvé

Il n'y a pas de secret, il faut quand même un peu de bon sens et connaître déjà quelques ordres de grandeurs.

Exemple 1 : **Combien y-a-t-il d'accordeurs de piano à New York ?**



- Combien y-a-t-il d'habitants à New York ? *Environ 10 000 000*
- Est-ce que chaque habitant possède un piano ? *Non*
- Sont-ce les familles qui tendent à posséder des pianos ? *Oui*

- Combien de familles y a-t-il à New York ? *Peut-être 2 000 000*
- Est-ce que chaque famille possède un piano ? *Non, peut-être 1/5 soit environ 400 000*
- Combien d'accordeurs faut-il pour accorder 400 000 pianos ? *Si on suppose qu'un piano s'accorde une fois par an, il faut réaliser 400 000 accords par an*
- Combien de pianos un accordeur peut-il accorder ? *4 pianos par jour, soit 800 pianos par an en considérant qu'un accordeur travaille 200 jours par an*
- Combien d'accordeurs sont nécessaires ? *Le nombre d'accordeurs est approximativement $400\,000/800 = 500$*

Exemple 2 : **Combien de cheveux y-a-t-il sur une tête ?**

Qu'a-t-on besoin de savoir ? La taille typique du cuir chevelu et le nombre moyen de cheveux par cm^2 :

Nb de cheveux par $\text{cm}^2 \sim 10$ ou 20 soit 100 à 400 cheveux par cm^2

A-t-on besoin d'un modèle ? On ne cherche pas une réponse précise donc on va approximer une tête moyenne à une demi-sphère :

Rayon d'une tête typique ~ 10 cm

Surface du cuir chevelu : $\frac{1}{2} 4\pi r^2 \sim 500$ cm^2

Estimation :

Nb de cheveux \sim surface cuir chevelu \times Nb de cheveux par unité de surface :

$N \sim$ entre $50\,000$ et $200\,000 \sim 10^5$

Autres exemples :

- Combien peut-on mettre de balles de golf dans une valise ?
- Combien y-a-t-il de cellules dans le corps humains ?
- Quelle est la taille d'un bit sur un CD-ROM ?
- Combien de sable y-a-t-il sur toutes les plages de la Terre ?
- Quel est le poids de l'Everest ?
- ...

C. Lois et arguments d'échelles



Une **loi d'échelle** est une loi décrivant les variations d'une grandeur donnée en fonction d'une autre pour des ordres de grandeurs variés de cette dernière (souvent une loi de puissance avec exposant caractéristique).

Exemples :

- Surface $A \sim L^2$, volume $V \sim L^3$ ou encore $L \sim V^{1/3} \sim A^{1/2}$
- Vitesse de vidange d'une cuve, $v \propto h$
- Chute libre, $L \propto t^2$
- Marche au hasard, $L \propto t^{1/2}$
- ...

On peut obtenir des lois d'échelles par analyse dimensionnelle mais aussi en se demandant comment une grandeur varie en fonction d'une autre, en faisant des bilans d'énergie par exemple, ...

Exemple 1 : *Les géants existent-ils ? (Galilée, 1638)*



Comparons un homme et un géant 10 fois plus grand, exactement homothétiques (toutes les dimensions du géant sont multipliées par 10 par rapport à l'homme). On caractérise le géant par une taille typique L .

Bilan des forces :

- Le poids du géant est $\propto L^3$
- La force des membres du géant est $\propto L^2$

Le poids du géant est 1 000 fois plus grand que celui de l'homme alors que sa force est seulement 100 fois plus grande. Pour un géant, supporter son propre poids serait équivalent pour un homme à supporter le poids de 9 hommes en plus du sien !

Cet *argument d'échelle* explique pourquoi les animaux ne sont pas homothétiques les uns des autres.

Exemple 2 : *L'accélération de pesanteur sur la Lune.*



L'utilisation de la seconde loi de Newton donne l'expression exacte :

$$g = \frac{F}{m} = \frac{GM}{R^2}$$

En regardant la masse M de la Lune dans les tables, ainsi que son rayon R et la valeur de la constante de gravitation G , on peut obtenir une estimation :

$$g_{Lune} \sim \frac{6,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-2} \times 7,3 \cdot 10^{25} \text{ g}}{(1,7 \cdot 10^8 \text{ cm})^2} \sim 160 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$$

Soit environ $1/6$ de g_{Terre} !

Tentons de comparer g_{Terre} et g_{Lune} . On a la relation d'échelle :

$$g \propto M/R^2 \propto \rho R$$

- $\rho_{Lune} = \rho_{Terre}$ et $R_{Lune} = R_{Terre} \Rightarrow g_{Lune} = g_{Terre}$
- $\rho_{Lune} = \rho_{Terre}$ mais $R_{Lune} \neq R_{Terre} \Rightarrow g_{Lune} = 1/3 \times g_{Terre}$
- $\rho_{Lune} \neq \rho_{Terre}$ et $R_{Lune} \neq R_{Terre} \Rightarrow g_{Lune} = 1/6 \times g_{Terre}$

L'approche de type « scaling » procède par approximations successives :

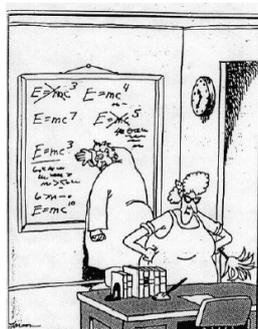
- $g_{Lune} \sim g_{Terre}$
- $g_{Lune} \sim (R_{Lune}/R_{Terre}) \times g_{Terre}$
- $g_{Lune} \sim (R_{Lune}/R_{Terre}) \times (\rho_{Lune}/\rho_{Terre}) \times g_{Terre}$

Elle permet de mieux comprendre l'origine d'un résultat, ici le fait que :

$$g_{Lune} = \frac{1}{6} \times g_{Terre}$$

Chaque étape d'approximation introduit un seul effet physique et permet de mieux comprendre l'importance de ces effets voire de suggérer de nouvelles théories ou hypothèses.

D. Analyse dimensionnelle



Idée centrale :

L'univers se moque des unités donc les lois physiques doivent pouvoir s'écrire sous une forme adimensionnée (relations entre nombres purs).

Théorème π de Buckingham :

Une équation physique complète $f(q_1, q_2, \dots, q_n) = 0$ où les q_i représentent n variables choisies pour la description du système, exprimée en termes de k dimensions indépendantes, peut être réécrite sous la forme :

$$F(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_p) = 0$$

Où les π_i sont des nombres sans dimension construits à partir des q_i par $p = n - k$ équations de la forme $\pi_i = q_1^{m_{1,i}} \times \dots \times q_n^{m_{n,i}}$ où les $m_{i,j}$ sont des constantes.

Exemple 1 : La seconde loi de Newton.

Supposons qu'on ignore cette loi mais que l'on sache que la force F , la masse m et l'accélération a sont reliées par $h(F, m, a) = 0$ où h est une fonction inconnue.

Paramètres du problème :

grandeur	symbole	dimension
force	F	MLT^{-2}
masse	m	M
accélération	a	LT^{-2}



Théorème π : $n = 3$, $k = 2$ d'où $p = 1$, un seul groupe adimensionné :

$$\pi = \frac{F}{ma}$$

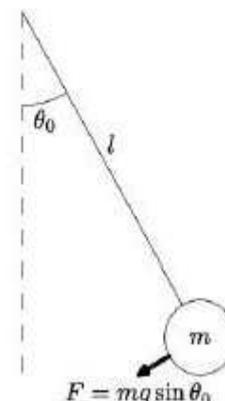
La relation précédente devient : $f(F/ma) = 0$ où f est une fonction inconnue et a pour solution $\pi = \frac{F}{ma}$ avec π , un nombre réel sans dimension. Ce n'est rien d'autre que la seconde loi de Newton, à une constante multiplicative sans dimension près.

Exemple 2 : Le pendule simple.

On considère ici un pendule simple constitué d'une masse m suspendue à un point fixe par un fil inextensible de longueur L et de masse négligeable. A $t = 0$, le fil fait un angle θ_0 avec la verticale. On cherche la période T des oscillations.

Paramètres du problème :

grandeur	symbole	dimension
masse	m	M
gravité	g	LT^{-2}
longueur du fil	L	L
angle initial	θ_0	1
période	T	T



Théorème π : $n = 5$, $k = 3$ d'où $p = 2$. On doit donc chercher deux groupes adimensionnels.

On peut prendre $\pi_1 = \theta_0$ et $\pi_2 = gT^2/L$. La relation cherchée s'écrit alors sous la forme :

$$f(\pi_1, \pi_2) = 0$$

Ici f est une fonction de deux variables et pour faire le lien avec l'exemple précédent, on réécrit la relation sous la forme :

$$f_{\pi_1}(\pi_2) = 0$$

Par analogie avec l'exemple précédent à une dimension, la solution de cette équation s'écrira :

$$\pi_2 = \bar{f}(\pi_1)$$

où \bar{f} est une fonction sans dimension inconnue.

On en déduit $gT^2/L = \bar{f}(\theta_0)$ ou encore la période recherchée :

$$T = \bar{f}(\theta_0)\sqrt{L/g}$$

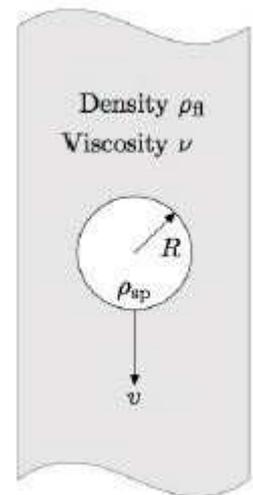
Exemple 3 : *Vitesse limite d'une sphère tombant dans un liquide.*

En prenant comme référentiel la sphère, le problème revient à étudier l'écoulement d'un fluide (Newtonien, incompressible) décrit par les équations :

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} = \mathbf{0}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$$

Où \mathbf{v} est la vitesse du fluide, ρ sa densité, ν la viscosité cinématique et p la pression.



Pour trouver la solution il faudrait résoudre les équations différentielles non linéaires couplées et prendre la limite de la vitesse à $t \rightarrow \infty$.

Au lieu de faire des calculs compliqués, on va chercher par analyse dimensionnelle une solution approchée dans deux cas limites : un fluide très visqueux et un fluide peu visqueux.

On cherche une vitesse limite. A $t \rightarrow \infty$, la force de gravité et la force de frottement s'équilibrent. La force de gravité étant égale à mg , il reste à trouver l'expression de la force de frottement F_d , par analyse dimensionnelle.

Paramètres du problème :

grandeur	symbole	dimension
force de frottement	F_d	MLT^{-2}
rayon de la bille	R	L
viscosité cinématique	ν	L^2T^{-1}
densité du fluide	ρ_{fl}	ML^{-3}
vitesse du fluide	v	LT^{-1}

Théorème π : $n = 5$, $k = 3$ d'où $p = 2$. On doit donc chercher deux groupes adimensionnels.

On peut former un premier groupe adimensionnel :

$$\pi_1 = \frac{v}{V} = \frac{vR}{\nu}$$

connu sous le nom de *Nombre de Reynolds*².

Puis,

$$\pi_2 = \frac{F_d R}{\rho_{fl} R^3 v^2}$$

La relation la plus générale que l'on peut former $f(\pi_1, \pi_2) = 0$ peut s'écrire encore $\pi_2 = \bar{f}(\pi_1)$ ou encore :

$$F_d = \rho_{fl} R^2 v^2 \bar{f}(vR/\nu)$$

Séparons maintenant deux cas :

- Ecoulement visqueux lent $Re \ll 1$:

La force de frottement vient de la viscosité elle-même, donc $F_d \propto \nu$.

En choisissant $\bar{f}(x) \sim 1/x$, on obtient :

$$F_d = \rho_{fl} R^2 v^2 \Pi \frac{\nu}{vR} = \rho_{fl} R v \Pi \nu$$

Avec Π sans dimension.

²Voir Annexe A – Nombre de Reynolds

En égalant cette force à la force de gravité $F_g \sim \rho_{sp} R^3 g$, on en déduit la vitesse limite :

$$v = \frac{gR^2}{v} \cdot \frac{\rho_{sp}}{\rho_{fl}}$$

En réalité, il faut tenir compte de la poussée d'Archimède qui impose la correction : $g \rightarrow g \left(1 - \frac{\rho_{fl}}{\rho_{sp}}\right)$

- Ecoulement rapide turbulent $Re \gg 1$:

La force de frottement ne dépend pas de la viscosité.

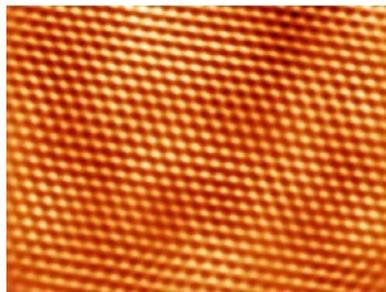
$$F_d \sim \rho_{fl} R^2 v^2$$

En égalant à la force de gravité (+ poussée d'Archimède), on obtient :

$$\rho_{fl} R^2 v^2 \sim g(\rho_{sp} - \rho_{fl}) R^3$$

$$v \sim \sqrt{gR(\rho_{sp} - \rho_{fl})/\rho_{fl}}$$

Exemple 4 : *La taille des atomes.*

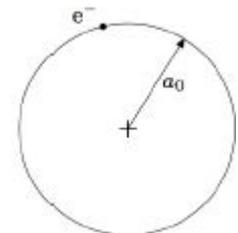


L'atome de Bohr³ :

Pour déterminer la taille des atomes, commençons par l'atome le plus simple, l'atome d'hydrogène constitué d'un proton et d'un électron et cherchons le rayon de l'orbite de l'électron.

Paramètres du problème :

grandeur	symbole	dimension
rayon de l'orbite	a_0	L
charge ²	e^2	ML^3T^{-2}
masse du proton	m_p	M
masse de l'électron	m_e	M



³Voir Annexe B – Atome de Bohr

Théorème π : $n = 4$, $k = 3$ d'où $p = 1$.

$$\pi = \frac{m_e}{m_p}$$

L'erreur vient du fait que l'atome est quantique ! Il faut ajouter une autre variable \hbar , purement quantique, la *constante de Planck*.

Paramètres du problème :

grandeur	symbole	dimension
rayon de l'orbite	a_0	L
charge ²	e^2	ML^3T^{-2}
masse du proton	m_p	M
masse de l'électron	m_e	M
méca. Q.	\hbar	ML^2T^{-1}

Théorème π : $n = 5$, $k = 3$ d'où $p = 2$. On doit donc chercher deux groupes adimensionnels.

On peut former $\pi_1 = \frac{m_e}{m_p}$ et $\pi_2 = \frac{a_0}{\hbar^2/m_e e^2}$, d'où l'on déduit :

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \cdot f\left(\frac{m_e}{m_p}\right)$$

Et comme, $m_p \gg m_e$, on obtient $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \cdot f(0) = K \cdot \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$

1.4 Conclusion

Principe de base de la physique

Ne jamais se lancer dans un calcul compliqué
avant d'avoir une idée du résultat

Chapitre 2

Ordres de grandeurs en matière condensée

2.1 Introduction

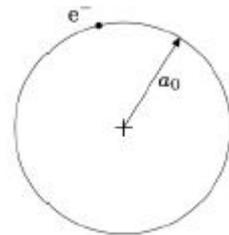
A. La taille des atomes

- L'atome de Bohr :

Tentons de retrouver le rayon de l'atome d'hydrogène par un raisonnement énergétique en cherchant le rayon de l'orbite d'énergie minimale.

L'énergie totale s'écrit :

$$E = E_c + E_p$$



Comment évaluer E ?

L'électron ne peut pas orbiter classiquement sinon il rayonnerait, perdrait de l'énergie et finirait par s'écraser sur le proton !

La mécanique quantique confine l'électron dans une région de taille r , ce qui lui donne de l'énergie via le principe d'incertitude : $\Delta x \Delta p \sim \hbar$

$$\Delta x \sim r \rightarrow \Delta p \sim \frac{\hbar}{r} \rightarrow E_c = \frac{p^2}{2m_e} \sim \frac{\hbar^2}{2m_e r^2}$$

L'énergie potentielle s'écrit :

$$E_p \sim -\frac{e^2}{r}$$

On en déduit l'énergie totale, somme de 2 termes contradictoires :

$$E \sim \frac{\hbar^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{r}$$

- Atomes à Z électrons :

En pratique, on constate que ce diamètre augmente comme le nombre de couches n ($d \sim n \text{ \AA}$) pour $n \leq 3$ et ne dépend plus de Z pour $n > 3$.

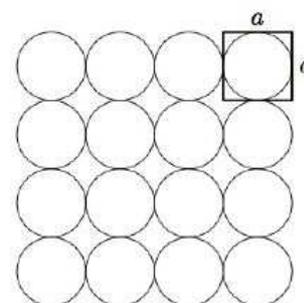
L'indépendance en Z à grand Z peut s'expliquer par analogie avec l'atome d'hydrogène. 1 électron de valence voit Z protons et $Z - 1$ électrons. C'est grosso modo comme s'il ne voyait qu'un proton, comme pour l'atome d'hydrogène.

En réalité il y a d'autres effets plus subtils qui expliquent la différence de valeur numérique (voir Cours de Cohésion de la Matière).

B. Densité

Les solides et les liquides étant denses, on peut supposer que les atomes sont proches les uns des autres.

Comme les tailles des atomes a sont $\sim 3 \text{ \AA}$ on peut supposer que les distances interatomiques vont être également $\sim 3 \text{ \AA}$



Un atome de numéro atomique A (nombre de nucléons) va occuper un volume $\sim a^3$ et la densité sera donc :

$$\rho = \frac{\text{masse}}{\text{volume}} \sim \frac{A \cdot m_p}{(3 \cdot \text{\AA})^3} \sim \frac{A}{15} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Testons la précision de notre estimation !

Element	densité	
	Estimée	Réelle
Li	0.47	0.54
Si	1.87	2.4
Fe	3.73	7.9
Hg	13.4	13.5
Au	13.1	19.3
U	15.9	18.7

C. Energie de liaison⁴

- Energie de liaison de l'atome d'hydrogène

C'est l'énergie E_0 nécessaire pour emmener l'électron à une distance infinie du proton, pour dissocier un atome

⁴Voir Annexe C – Différents types de liaisons

En utilisant l'expression de l'énergie donnée en début de chapitre, c'est donc :

$$E_0 = \Delta E = E_{final} - E_{initial} = 0 - E(a_0) = \frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{\hbar^2}$$

Dont la valeur est :

$$E_0 \sim \frac{1}{2} m_e c^2 \frac{e^4}{(\hbar c)^2} = \frac{1}{2} m_e c^2 \alpha^2 \simeq \frac{1}{2} \times 5.10^5 \text{ eV} \times \frac{1}{137^2} = 13,6 \text{ eV}$$

C'est l'énergie cinétique classique d'un électron de vitesse $\alpha \cdot c$.

- Liaisons covalentes et ioniques

Dans la plupart des matériaux, les distances entre atomes sont $a \sim 3\text{\AA}$. Comme $a \sim 6a_0$ et que l'énergie électrostatique varie en $1/r$, les énergies de liaison sont plus petites que E_0 d'un facteur 6.

$$E_{liaison} \sim 2 \text{ eV}$$

De même, les liaisons de Van der Waals vont avoir une énergie plus faible puisque l'énergie associée varie en r^{-6} .

- Quelques énergies de liaison

Liaison	Energie [eV]
C-C	6.3
H-H	4.5
Na-Cl	4.3
H-O	4.4
Fe-O	4.0
C-H	3.5
Si-Si	3.3
Hg-Si	2.2
Cd-S	2.1
Zn-S	2.1

D. Energie de cohésion

C'est l'énergie qu'il faut apporter pour dissocier une mole de molécules à l'état solide en une mole de molécules à l'état gazeux.

Il faut donc casser des liaisons et si un atome d'un cristal a z voisins, on trouve :

$$\epsilon_c \sim \frac{z}{2} E_l$$

En prenant $z = 6$, on trouve $\epsilon_c \sim 6 eV$.

En réalité, c'est plus compliqué (influence de la portée des interactions, de la directivité des liaisons...).

Cristal	ϵ_c (eV)
C (diamant)	7.37
Si	4.63
NaCl	7.84
Ne	0.026
Xe	0.17

On remarque également les faibles valeurs de ϵ_c pour Ne et Xe. Or l'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour passer du solide au gaz. C'est pourquoi Ne et Xe sont des gaz nobles.

2.2 Propriétés élastiques des matériaux

A. Vitesse du son

Dans un gaz à la pression P et de densité ρ , la vitesse du son est donnée par :

$$c_s \sim \sqrt{P/\rho}$$

On peut chercher une expression dimensionnellement correcte pour un solide ou un liquide.

P est une force / surface ou énergie / volume. On peut construire un analogue de P en prenant $\mathcal{M} = \epsilon_c/a^3$. On en déduit :

$$c_s \sim \sqrt{\mathcal{M}/\rho} \sim \sqrt{\frac{\epsilon_c}{a^3 \cdot \rho}} \sim \sqrt{\frac{\epsilon_c}{m}}$$

où m est la masse d'un atome.

B. Module élastique

\mathcal{M} est le module élastique du matériau. C'est l'analogue de la constante de raideur d'un ressort.

Considérons un fil étiré par une force : $F = k \cdot \Delta l$.

On a :

$$\begin{aligned} A &\rightarrow 4A \Rightarrow k \rightarrow 4k \\ l &\rightarrow 2l \Rightarrow k \rightarrow k/2 \end{aligned}$$

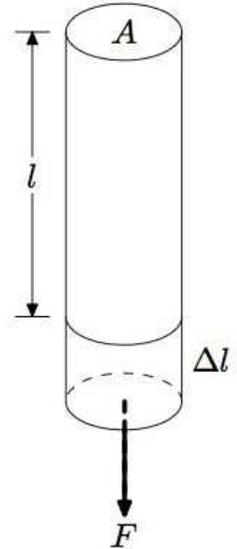
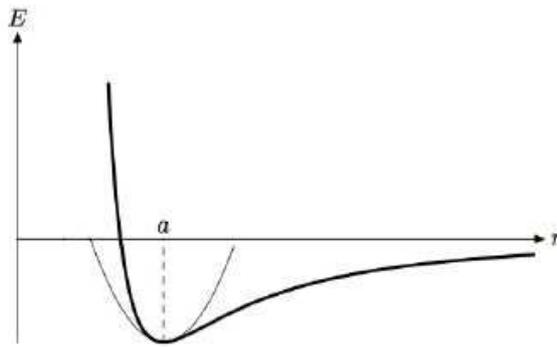
Donc k n'est pas une caractéristique du matériau.

Cherchons une loi de comportement indépendante de la géométrie du fil.

$$\frac{F}{A} = \left(\frac{kl}{A}\right) \frac{\Delta l}{l} \quad \sigma = \mathcal{M}\epsilon$$

où σ est la contrainte (pression), ϵ est la déformation (allongement relatif) et \mathcal{M} est le module élastique du matériau, ou module de Young. La dernière égalité est connue sous le nom de *loi de Hooke*.

Que se passe-t-il au niveau microscopique ?



On peut en fait approximer localement le potentiel d'interaction entre atomes par un potentiel harmonique, ce qui revient à approximer les liaisons entre atomes à des ressorts.

$$E \sim E_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E}{dr^2} \right) r^2 \text{ conduit à } k \sim d^2 E / dr^2 \sim E_0 / a^2$$

C. Contrainte et déformation avant rupture

Pour casser un matériau parfait (du diamant, par exemple), il faudrait appliquer une contrainte $\sim \mathcal{M}$.

En pratique, la plupart des matériaux rompent bien avant cela à cause de défauts qui tendent à concentrer les contraintes qui localement peuvent atteindre \mathcal{M} même si la contrainte globale est plus faible.

Typiquement, la contrainte avant rupture est comprise entre $0,001 \cdot \mathcal{M}$ et $0,01 \cdot \mathcal{M}$.

La *déformation à la rupture*, notée ϵ_Y est généralement comprise entre 0,001 et 0,005.

Ordres de grandeurs :

$$\mathcal{M} = \frac{\epsilon_c}{a^3} \sim \frac{2 \text{ eV}}{(3 \text{ \AA})^3} \sim \frac{2 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{9 \cdot 10^{-30}} \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$$

$$c_s \sim \sqrt{\mathcal{M}/\rho} \sim \sqrt{\frac{3 \cdot 10^{10}}{3000}} \sim 3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

Valeurs réelles :

Matériau	\mathcal{M} [10^{10} Pa]	Matériau	c_s [kms^{-1}]
Acier	20	verre	5.5
Cu	11	acier	5.0
Glace (-5C)	0.9	brique	3.7
Al	7.9	eau	1.5
Pb	1.8	Hg	1.5
C (diamant)	44	Cu	3.6
verre	6	granite	4.0

Hauteur maximale d'une montagne :

C'est la résistance de la roche qui limite la hauteur. Assimilons la montagne à un cône de dimension h , donc de volume :

$$V \sim \frac{1}{3} \times \pi \frac{h^2}{4} \times h \sim \frac{h^3}{4}$$

La contrainte qui s'applique sur la base (poids) s'écrit :

$$\sigma \sim \frac{F}{A} \sim \frac{\rho g h}{3}$$

Et la déformation :

$$\epsilon = \frac{\sigma}{\mathcal{M}} \sim \frac{\rho g h}{3\mathcal{M}}$$

La condition $\epsilon < \epsilon_Y$ donne une hauteur maximale :

$$h_{max} \sim \frac{3\mathcal{M}\epsilon_Y}{\rho g}$$

Pour la roche, $\mathcal{M} \sim 10^{11} \text{ Pa}$, $\epsilon_Y \sim 0,001$ et $\rho \sim 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ donc :

$$h_{max} \sim \frac{3 \cdot 10^{11} \times 10^{-3}}{3000 \times 10} \sim 10 \text{ km}$$

D. La tension de surface

À la surface d'un milieu dense (liquide ou solide) ou à l'interface entre deux milieux denses, la matière n'est pas, localement, rigoureusement dans le même état. Ce nouvel état local est à une

énergie légèrement supérieure. À la surface ou interface est donc associée une certaine énergie par unité de surface. Une autre façon d'exprimer la même chose consiste à dire qu'il existe, au voisinage de la surface ou interface, une certaine contrainte en tension dans le milieu, la *tension de surface* ; c'est une force par unité de longueur, exprimée en N/m.



Les gouttes d'eau sont sphériques et la sphère est l'objet de surface minimale pour un volume donné. C'est un signe que créer une unité de surface a un coût qu'on appelle *tension de surface*.

Dans le volume, chaque atome est lié à 6 voisins alors que les atomes de surface n'ont que 5 voisins. Sur une surface d'aire A , il y a $N = A/a^2$ atomes. Pour créer cette surface, il faut rompre N liaisons.

L'énergie de cohésion est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre les 6 liaisons. Donc $E_{liaison} \sim \epsilon_c / 3$ (pour éviter le double comptage). L'énergie de surface est donc $E \sim AE_{liaison}/a^2 \sim A\epsilon_c/3a^2$ et la tension de surface, qui est l'énergie par unité de surface, vaut :

$$\gamma = \frac{E}{A} \sim \epsilon_c/3a^2$$

Pour l'eau, avec $\epsilon_c \sim 0,5 \text{ eV}$ et $a \sim 3 \text{ \AA}$, on obtient :

$$\gamma_{eau} \sim \frac{0,5 \text{ eV} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{eV}^{-1}}{3 \times (3 \cdot 10^{-10} \text{ cm})^2} \sim 250 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$

Qui ne surestime la vraie valeur que d'un facteur 4.

Quelques données expérimentales :

Interfaces	$\gamma \text{ (N m}^{-1}\text{)}$
eau/air 20°C	76 10^{-3}
eau/air 37°C	70 10^{-3}
eau/huile 20°C	20 10^{-3}
mercure/air 20°C	436 10^{-3}

La taille des gouttes de pluie :

C'est un compromis entre force de friction F_d et tension de surface F_γ .

$F_\gamma \sim r$ et $F_d \sim \rho g r^3$ (vitesse limite) qui donne :

$$r_{max} \sim \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Dont l'ordre de grandeur⁵ est :

$$r_{max} \sim \sqrt{\frac{70 \text{ dyne. cm}^{-1}}{1 \text{ g. cm}^{-3} \times 10^3 \text{ cm. s}^{-2}}} \sim 0,25 \text{ cm}$$

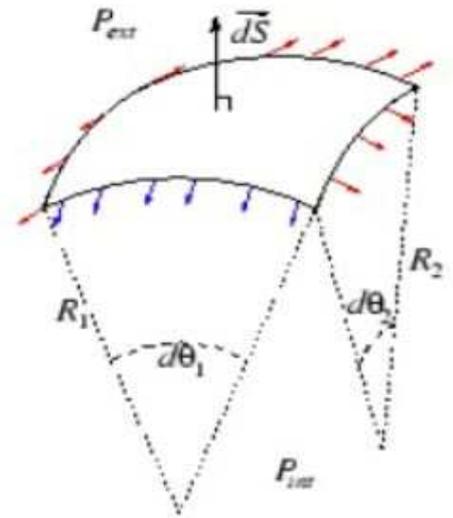
Loi de Young-Laplace (1805) :

Considérons un élément de surface dS de rayons de courbure R_1 et R_2 .

Il subit par ses 4 côtés des forces linéiques de tension de surface qui équilibrent les forces de pression. On considère la force subie par le côté bleu. On la projette suivant la normale (seule composante utile, les pressions étant également suivant la normale) :

$$-\gamma R_1 d\theta_1 \times \sin \frac{d\theta_2}{2} = -\frac{1}{2} \gamma R_1 d\theta_1 d\theta_2$$

La projection suivant la normale de la force subie par le côté opposé au côté bleu aura la même expression.



De même la projection suivant la normale des forces subies par les 2 côtés transversaux aura pour expression :

$$-\gamma R_2 d\theta_1 d\theta_2$$

A l'équilibre, on aura donc :

$$-\gamma R_1 d\theta_1 d\theta_2 - \gamma R_2 d\theta_1 d\theta_2 + (P_{int} - P_{ext}) R_1 R_2 d\theta_1 d\theta_2 = 0$$

D'où,

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma \frac{R_1 + R_2}{R_1 R_2} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

Que l'on peut réécrire sous la forme (loi de Young-Laplace) :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}$$

où R est le rayon de courbure moyen au point considéré, défini par : $2/R = (1/R_1 + 1/R_2)$

⁵Une dyne (dyn) est définie comme la force requise pour accélérer une masse d'un gramme de 1 gal (c'est-à-dire 1 cm/s²). Une dyne vaut exactement 10⁻⁵ N.

2.3 Propriétés thermiques des matériaux

A. Dilatation thermique

La plupart des corps se dilatent lorsqu'on les chauffe et se contractent lorsqu'on les refroidit. On caractérise ce phénomène par un *coefficient de dilatation thermique* qui est la variation relative de longueur par unité de variation de température.

$$\alpha = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

Essayons de faire le lien avec le potentiel d'interaction interatomique en approximant la liaison à un ressort.

A une température T , le ressort-liaison vibre avec une énergie moyenne $k_B T$ (en fait $k_B T/2$).

Comment cette énergie étire-t-elle la liaison ?

L'approximation harmonique revient à écrire :

$$E(r) \sim -E_0 + \frac{1}{2} k_{\text{liaison}} (r - a)^2$$

où E_0 est l'énergie de liaison, k_{liaison} la raideur du ressort équivalent, a la longueur de la liaison à l'équilibre et r la longueur de la liaison.

On peut réécrire cela :

$$\overline{E(r)} \sim -1 + f(\bar{r} - 1)^2$$

Posons $x = \bar{r} - 1$ (élongation). La variation d'énergie s'écrit $\Delta E \sim x^2$.

Sous l'effet de la température, la longueur des liaisons fluctue. Avec $\Delta E \sim T$, elle s'allonge et se contracte de $x \sim \sqrt{T}$. Donc par symétrie : $\langle x \rangle = 0$.

Le coefficient de dilatation thermique est donc nul ! Approximer les liaisons par des ressorts est donc trop brutal !

On peut obtenir une meilleure approximation du potentiel interatomique en incluant des termes d'ordre supérieur.

$$\Delta E(x) \sim T \sim x^2 + \beta x^3$$

Ce qui donne :

$$x = \pm \sqrt{T \mp \beta T^{3/2}}$$

Calculons la moyenne :

$$\begin{aligned}
 \langle x \rangle &= \sqrt{T - \beta T^{3/2}} - \sqrt{T + \beta T^{3/2}} \\
 &= \sqrt{T} \left(\sqrt{1 - \beta T^{1/2}} - \sqrt{1 + \beta T^{1/2}} \right) \\
 &\simeq \sqrt{T} \left((1 - \beta T^{1/2}/2) - (1 + \beta T^{1/2}/2) \right) \\
 &= -\beta T
 \end{aligned}$$

Le coefficient de dilatation thermique vaut $\alpha = \frac{d\langle x \rangle}{dT} = -\beta$!

Si on revient aux grandeurs adimensionnées : $\langle x \rangle \rightarrow \langle x \rangle/a, T \rightarrow k_B T/E_0$, on obtient :

$$\alpha = \frac{d(\langle x \rangle/a)}{dT} \sim -\beta k_B/E_0$$

Pour estimer l'ordre de grandeur, on a $k_B \sim 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, $E_0 \sim 3 \text{ eV}$ et pour de nombreux potentiels interatomiques $\beta \sim 1$. On trouve alors :

$$\alpha \sim 30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Voici quelques coefficients de dilatation thermique linéaire (changement unidimensionnel de longueur avec la température) à 25°C ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) :

H																		He
Li 46	Be 11,3											B 10,8	C 12,0	N 14,0	O 16,0	F 18,8	Ne 20,2	
Na 71	Mg 24,8											Al 23,1	Si 2,49	P 3,4	S 4,0	Cl 5,4	Ar 11,6	
K 83,3	Ca 22,3	Sc 10,2	Ti 8,6	V 8,4	Cr 4,9	Mn 21,7	Fe 11,8	Co 13	Ni 13,4	Cu 16,5	Zn 30,2	Ga 18	Ge 6,1	As 7,8	Se 8,1	Br 7,8	Kr 12,5	
Rb	Sr 22,5	Y 10,6	Zr 5,7	Nb 7,3	Mo 4,8	Tc	Ru 6,4	Rh 8,2	Pd 11,8	Ag 18,9	Cd 30,8	In 32,1	Sn 22	Sb 11	Te 11,7	I 11,6	Xe 11,8	

B. Ebullition

- *Chaleur latente de vaporisation :*

Pour vaporiser un liquide, on doit fournir de l'énergie aux molécules pour les faire passer de la phase liquide à la phase vapeur.

Par molécule, l'énergie nécessaire est de l'ordre de l'énergie de cohésion ϵ_c .

On a alors :

$$L_{vap} \sim \epsilon_c N_A \sim 23 \text{ kcal. mol}^{-1} \times \left(\frac{\epsilon_c}{1 \text{ eV}} \right)$$

Pour l'eau, $\epsilon_c \sim 0,5 \text{ eV}$, on trouve $L_{vap} \sim \epsilon_c N_A \sim 10 \text{ kcal. mol}^{-1} \sim 40 \text{ kJ. mol}^{-1}$. ($1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$)

Voici quelques enthalpies de vaporisation à l'état standard (kJ/mol) :

H 0,9																	He 0,08
Li 145	Be 292										B 480	C 355	N 5	O 6	F 6	Ne 2	
Na 96	Mg 127										Al 294	Si 384	P 12	S 45	Cl 20	Ar 6	
K 79	Ca 153	Sc 314	Ti 421	V 452	Cr 344	Mn 226	Fe 349	Co 376	Ni 370	Cu 300	Zn 115	Ga 254	Ge 334	As 34	Se 95	Br 29	Kr 9
Rb 72	Sr 144	Y 363	Zr 573	Nb 696	Mo 598	Tc 660	Ru 595	Rh 493	Pd 357	Ag 250	Cd 99	In 231	Sn 295	Sb 77	Te 114	I 41	Xe 12

- *Température d'ébullition :*

La température d'ébullition est la température à laquelle la pression de vapeur atteint la pression atmosphérique.

Modèle simple :

$$T_{vap} = \Pi \epsilon_c / k_B$$

Tâchons d'en savoir plus sur Π .

A T_{vap} , il y a coexistence liquide-vapeur. Les molécules passent de la phase liquide à la phase vapeur et réciproquement et la variation d'énergie libre associée est nulle (égalité des potentiels chimiques).

On considère le passage d'une molécule de l'état liquide à l'état gazeux.

$$\Delta F = 0 = \Delta E - T \Delta S$$

où ΔE est la variation d'énergie interne (perte de cohésion) et ΔS est la variation d'entropie (augmentation du volume disponible).

$$\Delta E = T_{vap} \Delta S$$

ϵ_c est l'énergie pour passer du solide au gaz. Dans un liquide, la cohésion est moindre que dans un solide, ce que l'on peut modéliser en disant qu'il y a moins de voisins (4 ou 5 par rapport à 6 pour le solide). En utilisant $\epsilon_c \sim \frac{z}{2} E_l$, avec $z = 4$ et non $z = 6$ (z étant le nombre de voisins proches), on a :

$$\Delta E = \epsilon_c / 2$$

Ce qui semble cohérent (il est plus facile d'arracher une molécule à un liquide qu'à un solide).

On a $S = k_B \ln \Omega$ où Ω est le nombre de configurations possibles.

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = k_B \ln \frac{V_g}{V_{molécules}} - k_B \ln \frac{V_l}{V_{molécules}} = k_B \ln \frac{V_g}{V_l}$$

où V_g est le volume disponible pour une molécule de gaz et V_l le volume disponible pour une molécule de liquide.

Pour un gaz parfait $PV = Nk_B T$, donc le volume disponible pour une molécule est :

$$V_g = k_B T / P$$

Le volume libre dans le cas liquide est plus grand que dans un solide :

$$V_l \sim 3a^3$$

On en déduit le rapport de volume Ω (nombre de configurations) :

$$\Omega = \frac{V_g}{V_l} \sim \frac{k_B T}{P_0 3a^3}$$

La variation d'entropie associée $\Delta S = k_B \cdot \ln(\Omega)$ permet alors d'écrire :

$$\frac{\epsilon_c}{k_B T_{vap}} = \ln(\Omega) = \ln\left(\frac{k_B T_{vap}}{3P_0 a^3}\right)$$

Lorsqu'on fait le calcul, on trouve que $T_{vap} = 800K$ pour l'eau...

Voici quelques températures d'ébullition des éléments à l'état standard à 1 atm en °C :

H -252																	He -268
Li 1 342	Be 2 471											B 4 000	C 3 825	N -195	O -183	F -188	Ne -246
Na 882	Mg 1 090											Al 2 519	Si 3 265	P 280	S 444	Cl -34	Ar -185
K 759	Ca 1 484	Sc 2 836	Ti 3 287	V 3 407	Cr 2 671	Mn 2 061	Fe 2 861	Co 2 927	Ni 2 913	Cu 2 562	Zn 907	Ga 2 204	Ge 2 833	As 616	Se 685	Br 58	Kr -153
Rb 688	Sr 1 382	Y 3 345	Zr 4 409	Nb 4 744	Mo 4 639	Tc 4 265	Ru 4 150	Rh 3 695	Pd 2 963	Ag 2 162	Cd 767	In 2 072	Sn 2 602	Sb 1 587	Te 988	I 184	Xe -108

C. Fusion

Chaleur latente de fusion :

C'est la chaleur libérée lorsque le liquide se transforme en solide.

Comme les densités du liquide et du solide sont proches, il n'y a pas une grande perte de cohésion.

Qu'en est-il de l'entropie ?

Si on suppose que le passage du solide au liquide se traduit par la perte d'un voisin par atome en moyenne, on peut estimer pour N atomes le nombre de configurations avec $N/6$ trous (en notant $\beta = 1/6$) :

$$W = \binom{N}{\beta N} = \frac{N!}{(\beta N)! ((1 - \beta)N)!}$$

En utilisant la formule de Stirling,

$$\ln W \simeq -N(\beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln(1 - \beta))$$

L'entropie par atome dans un liquide s'écrit alors :

$$s = \frac{k_B \ln W}{N} \sim k_B (\beta \ln \beta + (1 - \beta) \ln(1 - \beta)) \sim 0,5 k_B$$

Dans le solide $s = 0$, la variation d'entropie à la transition est donc $\Delta s \sim 0,5 k_B$.

La chaleur latente de fusion est alors $L_{fus} = T_{fus} \Delta S \sim RT_{fus}$.

En supposant $T_{fus} \sim T_{vap}$ (à défaut de mieux) et comme $L_{vap} = 10k_B T_{vap}$, on trouve :

$$L_{fus} \sim L_{vap}/10$$

Soit pour l'eau : $L_{vap} \sim 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Voici quelques enthalpies de fusion à l'état standard (kJ/mol) :

H 0,12																	He
Li 3	Be 7,8											B 50	C 117	N 0,7	O 0,4	F 0,5	Ne 0,3
Na 2	Mg 8											Al 10	Si 50	P 0,6	S 1,7	Cl 6	Ar 1,1
K 2	Ca 8	Sc 14	Ti 14	V 21	Cr 21	Mn 12	Fe 13	Co 16	Ni 17	Cu 13	Zn 7	Ga 5	Ge 36	As 24	Se 6	Br 10	Kr 1,6
Rb 2	Sr 7	Y 11	Zr 21	Nb 30	Mo 37	Tc 33	Ru 38	Rh 26	Pd 16	Ag 11	Cd 6	In 3	Sn 7	Sb 19	Te 17	I 15	Xe 2

D. Chaleur spécifique (capacité calorifique massique)

Du point de vue dimensionnel,

$$\text{chaleur spécifique } c = \frac{\text{énergie}}{\text{température} \times \text{quantité de matière}}$$

Or k_B a la dimension d'une énergie/température d'où $c/N \sim k_B$.

Reste à trouver le préfacteur !!

- *Gaz parfait monoatomique (He par exemple) :*

Système à 3 degrés de libertés (DDL) qui donnent une contribution quadratique à l'énergie d'une molécule $1/2 \cdot m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$.

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie⁶, chaque DDL classique contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie interne d'où une énergie interne par atome $u = 3/2 \cdot k_B T$ et une chaleur spécifique :

$$c_1 = \frac{\partial U}{\partial T} = 3/2 \cdot k_B$$

- *Gaz parfait diatomique (H₂ par exemple) :*

Il faut ajouter 2 DDL pour prendre en compte les rotations soit :

$$c_2 = 5/2 \cdot k_B$$

- *Liquides et solides :*

Le volume varie peu donc $c_V \simeq c_P$!

Chaque atome est soumis à un potentiel harmonique et possède donc 6 DDL (3 pour les translations et 3 pour le potentiel). On a donc la *loi de Dulong et Petit*⁷ :

$$c_P \sim 3 \cdot k_B$$

Cette loi est relativement bien vérifiée à hautes températures, clairement pas à basses températures.

E. Diffusion de la chaleur

A quelle vitesse la chaleur se propage-t-elle ?

Dans les solides, la chaleur est encodée dans les vibrations des atomes que l'on peut se représenter comme des combinaisons d'ondes sonores (phonons).

Le libre parcours moyen des phonons à température ambiante est $\lambda \sim 10 \text{ \AA}$. La diffusion des phonons peut être vue comme une marche au hasard de pas λ . Après N pas, la distance parcourue est $\sim \lambda \sqrt{N}$.

La vitesse d'un phonon est donnée par la vitesse du son $c_e \sim 3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le temps τ nécessaire pour parcourir la distance L est alors donné par :

$$\tau \sim \frac{L^2}{\lambda^2} \cdot \frac{\lambda}{c_e} = \frac{L^2}{\lambda c_e}$$

⁶ *l'équipartition de l'énergie est un résultat remarquable selon lequel l'énergie totale d'un système à l'équilibre thermodynamique est répartie en parts égales en moyenne entre ses différentes composantes.*

⁷ *En thermodynamique, la loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à $3R$*

Le terme λc_e correspond à la diffusivité thermique κ (à un facteur 1/3 près car on est à trois dimensions).

$$\kappa = \frac{1}{3} \lambda c_e \sim \frac{1}{3} \times 10^{-7} \text{ cm} \times 3 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le temps de diffusion est donc :

$$\tau \sim \frac{L^2}{\kappa}$$

Exemple : le temps nécessaire pour cuire une dinde de rayon $R = 20 \text{ cm}$ est :

$$\tau \sim \frac{(20 \text{ cm})^2}{10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}} \sim 4 \cdot 10^4 \text{ s} \sim 0,5 \text{ jour}$$

2.4 Conclusion

A partir de l'estimation de la taille des atomes et de leur énergie et de modèles simples, on peut estimer un grand nombre de propriétés de la matière.

L'estimation et la construction de modèles simplistes reposant sur des hypothèses données permet souvent de mieux appréhender la physique gouvernant telle ou telle propriété.

Dans tous les cas, l'estimation est bien souvent complémentaire de calculs plus élaborés.

Chapitre 3

Les états de la matière

3.1 Introduction

La matière est composée d'atomes plus ou moins bien organisés dans l'espace.

Comment obtenir des informations sur la répartition spatiale des atomes au sein d'un échantillon de matière donné ?

Technique privilégiée : *diffusion de rayonnement*

On utilise des particules énergétiques pour pénétrer l'écran formé par les électrons et sonder le noyau. La diffusion permet d'obtenir des informations sur la structure interne du noyau.

3.2 Notion de rayonnement

A. Dualité onde-corpuscule

On peut décrire un rayonnement de 2 façons :

- Comme une *particule* de masse m , de vitesse v , d'impulsion \mathbf{p} et d'énergie E .
- Comme une *onde* de fréquence ν , de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \mathbf{k} .

Relation fondamentale (De Broglie, 1925) :

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ ou } \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$

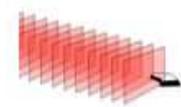
où $h = 6,626068 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ est la *constante de Planck* et $\hbar = h/2\pi$.

Pour une particule libre (voir mécanique quantique) :

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi(\mathbf{r}, t)$$

Solution de type onde plane monochromatique :

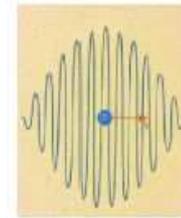
$$\psi(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$$



onde plane

Paquet d'ondes :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int g(\mathbf{k}) e^{-i(\omega(\mathbf{k})t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} d^3 k$$



paquet d'onde

B. Les rayons X

Ce sont des ondes électromagnétiques ou photons de longueur d'onde compris entre 5 pm et 10 nm et ayant une énergie allant de quelques eV à quelques dizaines de MeV.

Propriétés physiques :

masse = 0, charge = 0, spin = 1, durée de vie = infinie.

Découverte :

Wilhelm Röntgen (1895), prix Nobel en 1901.

Production :

transitions électroniques (fluorescence⁸) et rayonnement de freinage (Bremsstrahlung⁹).

Détection :

compteur Geiger-Müller¹⁰



Wilhelm Röntgen (1845-1923)

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

⁸Voir Annexe D – Production de rayonnements

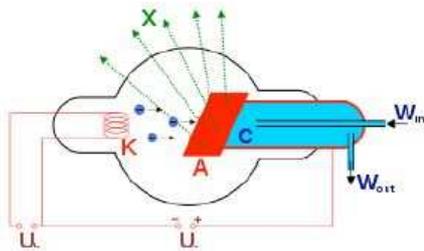
⁹Voir Annexe D – Production de rayonnements

¹⁰Voir Annexe E – Fonctionnement d'un compteur Geiger-Müller

Exemples de sources de rayons X :



tube à rayon X



synchrotron (ex. ESRF, Soleil)



C. Les neutrons

Ce sont des particules subatomiques (hadrons) et des ondes de matière.

Propriétés physiques :

masse = $1,67494 \cdot 10^{-27}$ kg, charge = 0, spin = 1/2,
durée de vie = $885,7 \pm 0,8$ s \sim 15 min

Découverte :

James Chadwick (1932), prix Nobel en 1935.

Production :

réacteur nucléaire¹¹, énergie 25 MeV

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}$$



James Chadwick (1891-1974)

¹¹Voir Annexe D – Production de rayonnements

Exemples de sources de rayons neutrons :



LLB (Saclay)



ILL (Grenoble)



D. Les électrons

Ce sont des particules subatomiques (leptons) et des ondes de matière.

Propriétés physiques :

masse = $9,1093826 \cdot 10^{-31}$ kg, charge = - e, spin = 1/2,
durée de vie = infinie.

Découverte :

Joseph Thomson (1897).

Production :

Chauffage de cathode¹²

Longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}$$



Joseph Thomson (1856-1940)

¹²Voir Annexe D – Production de rayonnements

3.3 Introduction à la diffusion

A. Diffusion élastique et inélastique

Diffusion élastique



Ex.: le billard

Diffusion inélastique



Ex.: rebond d'un ballon

Une *diffusion élastique* (ou *collision élastique*) est une interaction, entre deux corps ou plus, au cours de laquelle l'énergie cinétique totale est conservée, mais suite à laquelle les directions de propagation sont modifiées. Ce type de diffusion est souvent utilisé dans les accélérateurs de particules afin de sonder la structure des nucléons et des atomes.

Une *collision inélastique* est une collision au cours de laquelle l'énergie cinétique des corps qui entrent en collision est totalement ou partiellement convertie en énergie interne dans au moins un des corps. L'énergie cinétique n'est pas conservée.

B. Section efficace de diffusion

La section efficace est une définition nécessaire pour interpréter les résultats d'une expérience de diffusion. Elle est liée au fait que dans ce type d'expérience, on ne peut pas envoyer une particule à la fois sur une cible, les particules projectiles étant toujours en faisceau. De même, la cible contient aussi de nombreuses particules. On ne peut donc jamais savoir à quel moment quelle particule incidente va interagir à quel endroit avec quelle particule cible. Les résultats seront donc statistiques.

Considérons une expérience de diffusion.

Pour être diffusée, une particule incidente doit entrer dans une certaine région autour d'une particule cible. Cette région est notée σ et est nommée *section efficace*.

Le résultat de l'expérience est la mesure du taux de diffusion T_b , qui est le nombre de particules diffusées par unité de temps.

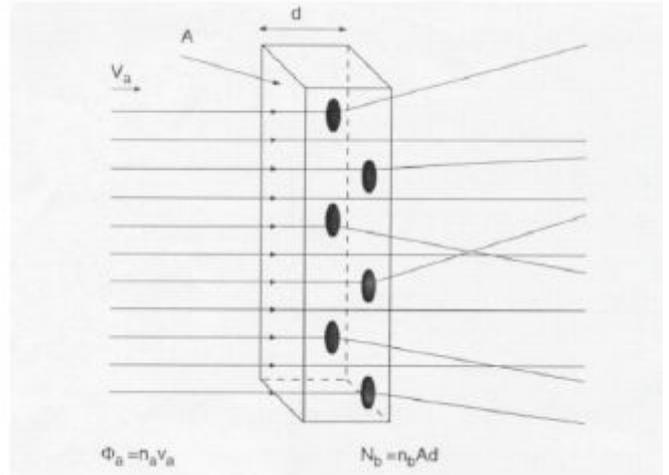
Soient A la surface de la cible recouverte par le faisceau, T_a , le taux de particules incidentes sur cette surface et N_b , le nombre de particules cibles dans A .

En supposant que la cible est mince, on doit avoir :

$$\frac{T_b}{T_a} = \frac{\sigma N_b}{A} \Rightarrow T_b = \sigma \Phi_a N_b$$

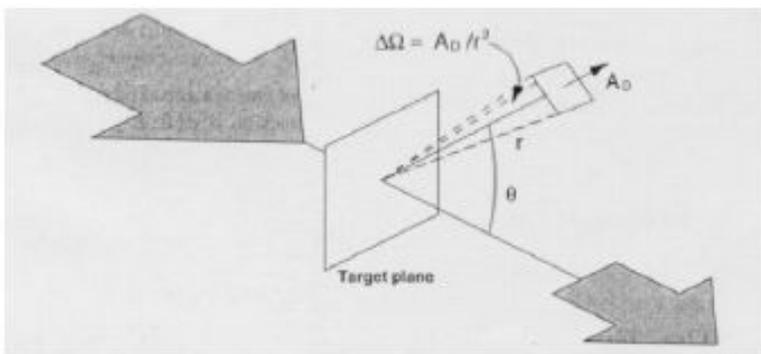
avec $\Phi_a = T_a/A$ (flux de particules incidentes = nombre de particules incidentes par unité de temps et unité de surface)

On voit que le taux de diffusion dépend de la section efficace.



Section efficace différentielle

Un détecteur ne mesure qu'une fraction des particules diffusées :



Si le détecteur s'étend sur un angle solide¹³ $\Delta\Omega$ en faisant un angle θ par rapport à la direction du faisceau :

$$T_b(\theta, \Delta\Omega) = \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \Delta\Omega \Phi_a N_b$$

$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}$ est appelée *section efficace différentielle*.

La section efficace différentielle représente la probabilité qu'un projectile soit diffusé par la cible, et soit envoyé dans l'angle solide $\Delta\Omega$ (donc dans une direction donnée) à $d\Omega$ près.

C. L'expérience de Rutherford (1911)

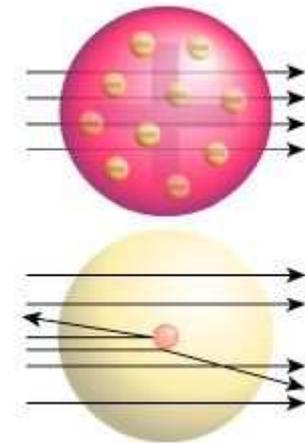
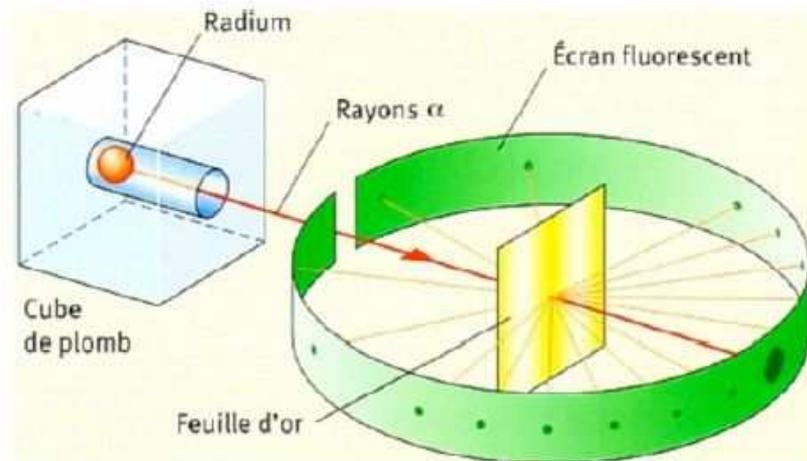
Il s'agit de l'expérience fondamentale de diffusion à la base de la physique des particules.

A l'époque, la question était la structure interne de l'atome.



Ernest Rutherford (1871-1937)

¹³Voir Annexe F – Angle solide

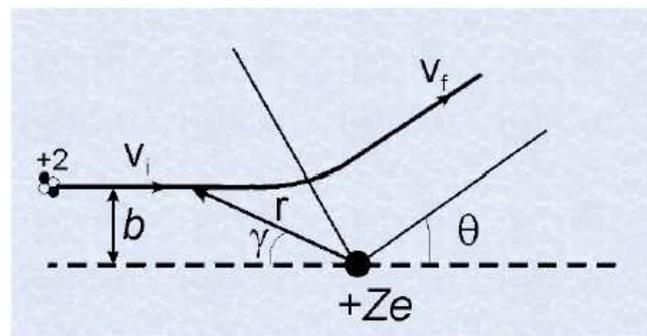


plum pudding ou noyau ?

En haut, à droite : particules passant à travers le modèle de Thomson. Le modèle atomique de Thomson (dit aussi modèle de plum pudding) fut proposé par J.J. Thomson, qui découvrit l'électron en 1897. Il fut proposé en 1904 avant la découverte du noyau atomique. Dans ce modèle, l'atome est composé d'électrons, plongés dans une « soupe » de charge positive pour équilibrer la charge négative des électrons, comme des prunes (plum en anglais) dans un pudding.

En bas, à droite : particules diffusées par le modèle de Rutherford. L'expérience de Rutherford met en évidence que les charges positives ne sont pas « étalées » entre les électrons, mais sont concentrées en de petits points. Il bombarda une fine feuille d'or par un faisceau de particules alpha (*noyaux de ${}^4_2\text{He}$* , donc chargées positivement). Il observa que les particules étaient faiblement déviées, ce qui ne correspondait pas au résultat prévu par le modèle de Thomson, pour lequel, elles n'auraient pas dû la traverser. Rutherford imagine donc un modèle planétaire : l'atome est constitué d'un noyau positif autour duquel tournent des électrons négatifs. Entre le noyau - très petit par rapport à l'atome (environ 100 000 fois) - et ses électrons, un très grand vide existe.

Diffusion entre un faisceau de particules de masse m , de charge $Z' > 0$ (particules α) avec une vitesse v_0 et une cible qui contient des particules fixes de charge $Z > 0$.



où b est le paramètre d'impact et θ l'angle de diffusion \rightarrow on cherche $\theta = \theta(b)$.

L'énergie potentielle de la particule incidente s'écrit : $V(r) = \frac{ZZ'e^2}{r}$

La conservation de l'énergie et du moment cinétique, au point d'approche minimale ($r = r_0, v = v'$) donne :

$$E = E_C = \frac{1}{2}mv_0^2 = \frac{1}{2}mv'^2 + V(r_0) \quad mv_0b = mv'r_0$$

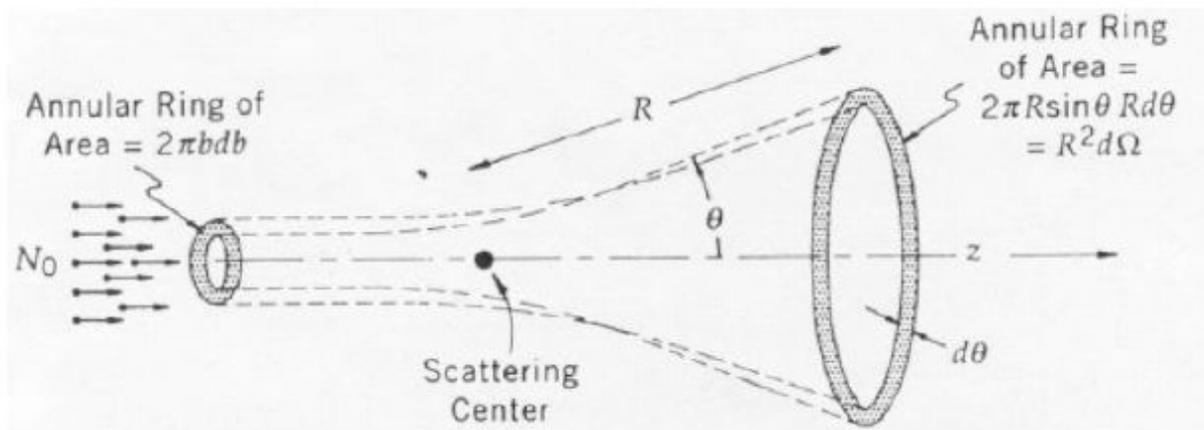
En éliminant v' , on a r_0 par :

$$r_0^2 \left(1 - \frac{V(r_0)}{E_C} \right) = b^2$$

On peut alors obtenir l'angle de diffusion en fonction du paramètre d'impact (c'est un mouvement à force centrale, il suffit d'écrire l'équation de la conique représentant la trajectoire de la particule) :

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{ZZ'e^2}{2bE_C}$$

En général, l'énergie cinétique est fixée mais on ne contrôle pas le paramètre d'impact b .



Les particules de paramètre d'impact entre b et $b + db$ seront diffusées dans l'angle solide $d\Omega$ qui couvre les angles compris entre θ et $\theta + d\theta$. Le taux de diffusion dans $d\Omega$ sera :

$$dT_b = \Phi_a 2\pi b db = \text{flux incident} \times \text{surface où a lieu la diffusion dans } d\Omega$$

Donc,

$$\frac{dT_b}{d\Omega} = \Phi_a 2\pi b \left| \frac{db}{d\Omega} \right|$$

En prenant $N_b = 1$,

$$\Rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{dT_b}{d\Omega} \frac{1}{\Phi_a} = 2\pi b \left| \frac{db}{d\Omega} \right| = -2\pi b \frac{db}{2\pi \sin \theta d\theta}$$

En utilisant la relation entre θ et b , on en déduit :

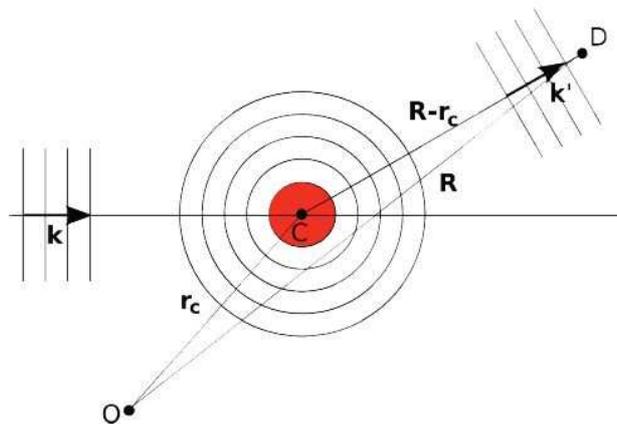
$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \left(\frac{ZZ'e^2}{4E_C} \right)^2 \frac{1}{\left(\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^4}$$

C'est la section efficace de Rutherford obtenue par un calcul classique.

En fait le résultat est exact et on peut le retrouver en utilisant la mécanique quantique.

D. Formalisme ondulatoire

Considérons une onde plane monochromatique d'amplitude complexe $A(\mathbf{r}, t) = Ae^{-i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ arrivant sur un centre diffuseur en position \mathbf{r}_c . Celui-ci va réémettre une onde sphérique du type e^{ikr}/r d'amplitude $\propto A(\mathbf{r}_c)$ que l'on pourra assimiler à une onde plane loin du centre diffuseur.



Soit \mathbf{R} , la position du détecteur et \mathbf{r}_c , la position du centre diffuseur. La distance centre diffuseur – détecteur s'écrit :

$$\|\mathbf{R} - \mathbf{r}_c\| = (R^2 + r_c^2 - 2\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_c)^{1/2}$$

Supposons $R \gg r_c$,

$$\|\mathbf{R} - \mathbf{r}_c\| = R \left(1 + \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 - 2 \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_c}{R^2} \right)^{1/2}$$

$$\simeq R - \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{r}_c}{R}$$

On a donc

$$\frac{e^{ik\|\mathbf{R} - \mathbf{r}_c\|}}{\|\mathbf{R} - \mathbf{r}_c\|} \simeq \frac{e^{ikR}}{R} \times e^{-ik' \cdot \mathbf{r}_c}$$

En notant $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, le vecteur de diffusion, on en déduit l'amplitude diffusée dans la direction \mathbf{q} :

$$A_D(\mathbf{q}) = \mathcal{F} \times e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_c}$$

où le facteur \mathcal{F} décrit l'interaction spécifique entre le rayonnement et le centre diffuseur.

En généralisant à N centres diffuseurs répartis dans un volume V avec une densité $\rho(\mathbf{r})$,

$$A_D(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F} \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

C'est la transformée de Fourier de la densité locale de centres diffuseurs.

L'intensité détectée sera :

$$I_D(\mathbf{q}) = |A_D(\mathbf{q})|^2$$

E. Spécificités des différents rayonnements

- *Photons X* :

Ils pénètrent profondément dans la matière et sont diffusés par les nuages électriques des atomes.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) \sim |\psi(\mathbf{r})|^2$$

- *Neutrons* :

Ils pénètrent profondément dans la matière et sont diffusés par les nuages noyaux atomiques.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_n(\mathbf{r}) \sim b\delta(\mathbf{r})$$

où b est appelé longueur de diffusion, qui est la taille de l'atome vue par le rayonnement.

- *Electrons* :

Ils ne pénètrent qu'en surface et sont diffusés par les champs électriques internes.

$$\rho(\mathbf{r}) \sim V(\mathbf{r})$$

3.4 Outils mathématiques

A. Transformée de Fourier

Soit f une fonction intégrable sur \mathbb{R} . Sa transformée de Fourier $\mathcal{F}(f) = \hat{f}$ est définie par :

$$\mathcal{F}(f) : \xi \mapsto \hat{f}(\xi) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-i\xi x} dx$$

Si la transformée est elle-même intégrable, la transformation inverse notée \mathcal{F}^{-1} permet de retrouver f par :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\xi)e^{+i\xi x} d\xi$$

Application : domaine temporel/fréquentiel :

$$f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\nu)e^{+2i\pi\nu t} d\nu \quad \hat{f}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-2i\pi\nu t} dt$$

Extension à \mathbb{R}^n :

Si f est une fonction intégrable sur \mathbb{R}^n , sa transformée de Fourier est donnée par :

$$\hat{f}(\xi) = \int_{\mathbb{R}^n} f(x)e^{-i\xi \cdot x} dx$$

De même, si la transformée est intégrable, la formule d'inversion s'écrit :

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{\mathbb{R}^n} \hat{f}(\xi)e^{+i\xi \cdot x} d\xi$$

Application : espace direct/espace réciproque :

$$f(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^n} \hat{f}(\mathbf{s})e^{+2i\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{s} \quad \hat{f}(\mathbf{s}) = \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{r})e^{-2i\pi\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

B. Produit de convolution

On définit le produit de convolution h , de deux fonctions f et g par :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(u)g(x-u)du$$

Quelques propriétés :

- $f * g = g * f$
- $(f * g) * h = f * (g * h)$
- $\mathcal{F}(f * g) = \mathcal{F}(f) \times \mathcal{F}(g)$

Application :

Par exemple, en traitement du signal : $s(t) = h(t) * e(t)$ où $h(t)$ est la réponse impulsionnelle.

C. Fonction de Dirac

La fonction de Dirac peut être définie par :

$$\delta(x) = \begin{cases} +\infty & \text{si } x = 0 \\ 0 & \text{si } x \neq 0 \end{cases} \quad \text{avec} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

C'est aussi la transformée de Fourier de la fonction unité :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{+ikx} dk$$

Propriétés :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0) \quad f(x) * \delta(x) = f(x)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - a) dx = f(a) \quad f(x) * \delta(x - a) = f(x - a)$$

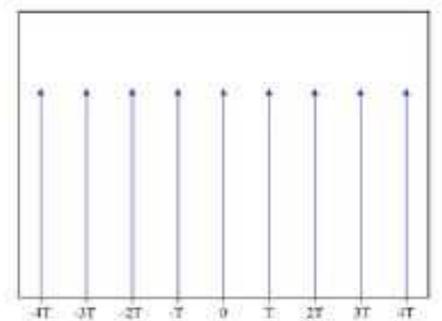
D. Peigne de Dirac

La fonction peigne de Dirac est définie par :

$$\delta_T(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)$$

C'est une fonction très utile dans les problèmes d'échantillonnage car elle transforme une fonction discrète :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \delta_T(t) dt = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} f(nT)$$



peigne de Dirac

Série de Fourier :

La fonction peigne de Dirac étant T-périodique, on peut la développer en série de Fourier :

$$\delta_T(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{2i\pi n t/T}$$

On a :

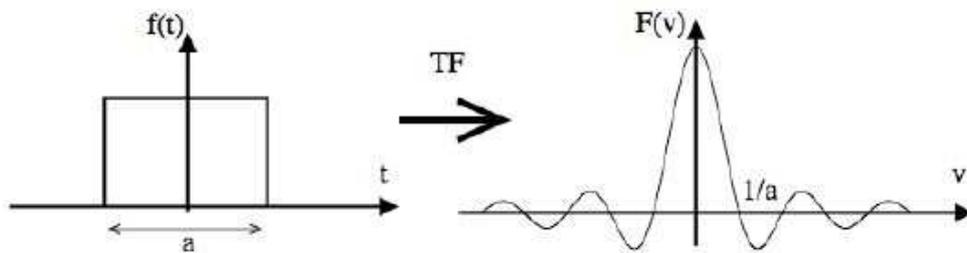
$$c_n = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \delta_T(t) e^{-2i\pi n t/T} dt = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \delta(t - kT) e^{-2i\pi n t/T} dt$$

$$c_n = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2-kT}^{T/2-kT} \delta(u) e^{-2i\pi n(u+kT)/T} dt = \frac{1}{T} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(u) e^{-2i\pi n u/T} dt = \frac{1}{T}$$

$$\delta_T(t) = \frac{1}{T} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{2i\pi n t/T}$$

E. Transformées de Fourier usuelles

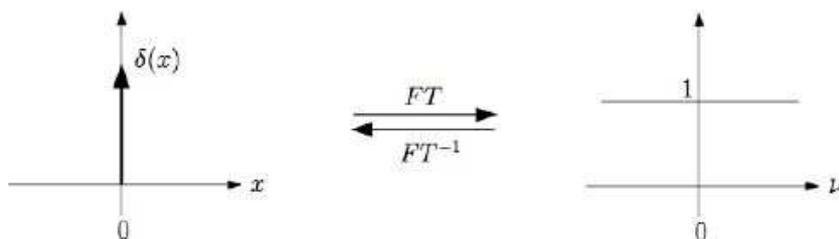
- *Fonction rectangle :*

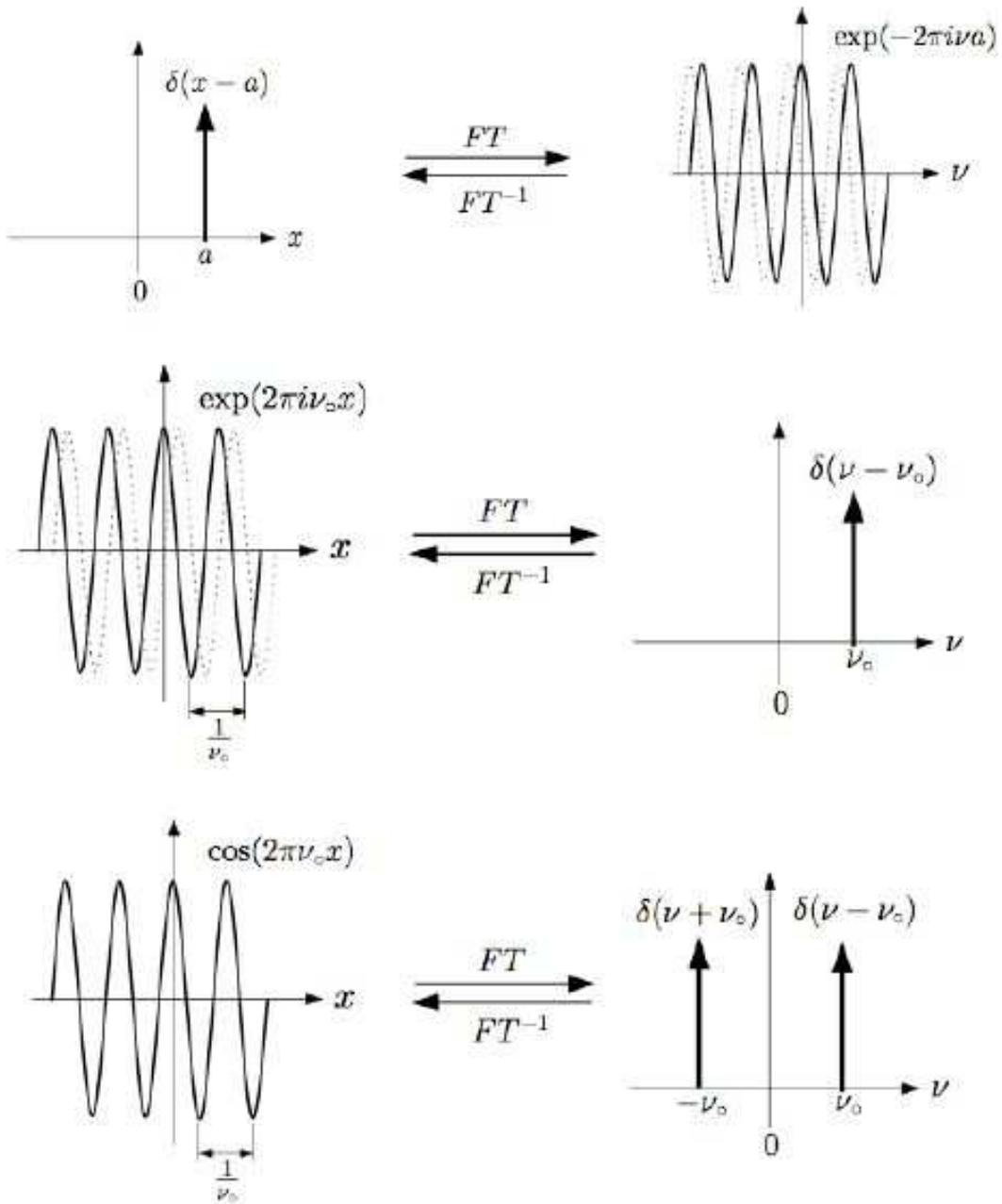


$$f(t) = h \text{Rect} \left(\frac{x}{a} \right)$$

$$F(v) = ha \text{sinc}(\pi va)$$

- *Fonction rectangle :*





On a vu la définition du peigne de Dirac $\delta_T(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)$

Calculons sa transformée de Fourier :

$$\mathcal{F}\delta_T(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT) e^{-2i\pi\nu t} dt = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT) e^{-2i\pi\nu t} dt$$

$$\mathcal{F}\delta_T(\nu) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-2i\pi nT\nu} = \frac{1}{T} \delta_{1/T}(\nu)$$

Soit,

$$\mathcal{F}\delta_T(v) = \frac{1}{T}\delta_{1/T}(v)$$

Densité locale et fonction de corrélation :

- Densité locale :

La densité locale s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

On a $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = N/V = \rho_0$ où $\langle \cdot \rangle$ est la moyenne d'équilibre.

- Fonction de corrélation :

La fonction de corrélation permet de savoir comment la densité au point \mathbf{r}_2 dépend de la densité au point \mathbf{r}_1 :

$$C(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \rangle$$

3.5 Conclusion

La diffusion de rayonnement (photons X, neutrons, électrons) est la technique privilégiée d'étude de la structure microscopique de la matière condensée).

Les probabilités de diffusion s'écrivent en termes de section efficace différentielle de diffusion (expérience de Rutherford) calculable en principe en mécanique quantique et physique subatomique.

L'amplitude diffusée est la transformée de Fourier de la densité de centres diffuseurs.

Dans la suite, nous allons avoir besoin des divers outils mathématiques présentés ici.

Chapitre 4

L'état solide cristallin

4.1 Introduction



cristal de quartz



cristal pyrite FeS_2



cristal de NaCl

Les cristaux ont toujours fascinés les hommes par leurs formes régulières (facettées) et leurs couleurs variées (ou leur absence de couleur !).

L'origine du mot cristal est attribuée à Strabo (historien grec) en 64 avant J.-C. qui utilise le mot *Krystallos* pour désigner le quartz.

En 1783, Romé de l'Isle remarque que bien que les faces des cristaux soient de tailles différentes, les angles entre deux faces adjacentes sont toujours les mêmes.

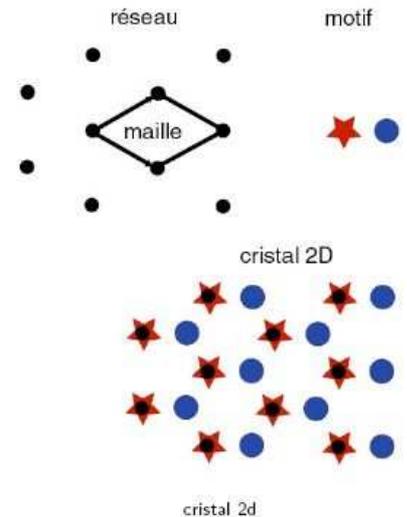
Au début du XIX^{ème} siècle, l'abbé René Just Haüy découvre en brisant un cristal que les fragments présentent toujours le même type de facettes que le cristal d'origine et en déduit que le cristal doit être un empilement de « molécules » de forme parallélépipédique s'emboîtant pour former un solide homogène. Il prouve que beaucoup de formes peuvent être décrites par 3 types de parallélépipèdes primitifs.

4.2 Le cristal parfait

C'est un empilement ordonné et infini d'atomes, ions ou molécules.

C'est un *réseau* aux nœuds duquel on place un *motif*.

$$\text{Cristal} = \text{réseau} + \text{motif}$$



A. Réseau cristallin et maille cristalline

- *réseau cristallin* :

C'est un ensemble de points, appelés nœuds, régulièrement répartis dans l'espace. Les nœuds peuvent se déduire les uns des autres par des translations suivant trois directions indépendantes. Par exemple :

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i + m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

où $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ sont les vecteurs de base et $(m, n, p) \in \mathbb{Z}^3$.

Le réseau ainsi défini possède une triple périodicité spatiale (symétrie de translation) et la densité locale d'un tel réseau s'écrit alors :

$$\rho_{\text{réseau}}(\mathbf{r}) = \sum_{m \in \mathbb{Z}} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \sum_{p \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r} - m\mathbf{a} - n\mathbf{b} - p\mathbf{c})$$

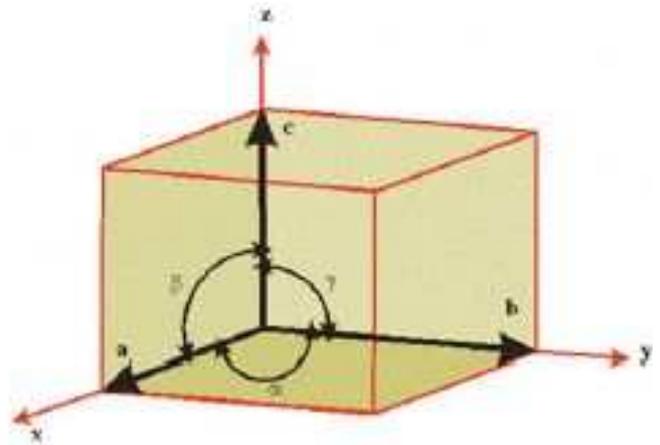
On peut, bien évidemment, définir des réseaux à 2D et 1D en fixant un ou deux indices à zéro.

- *Maille cristalline* :

C'est le parallélépipède engendré par les vecteurs de base \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} de volume : (que l'on peut obtenir par permutation circulaire de ces vecteurs)

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

Une maille peut être *simple* lorsqu'elle ne contient qu'un nœud ou *multiple* lorsqu'elle en contient plusieurs.



Chaque nœud compte pour $1/q$ où q est le nombre de mailles qui contiennent ce nœud.

Pour caractériser un réseau ou une maille, on a donc besoin de 6 grandeurs, trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ).

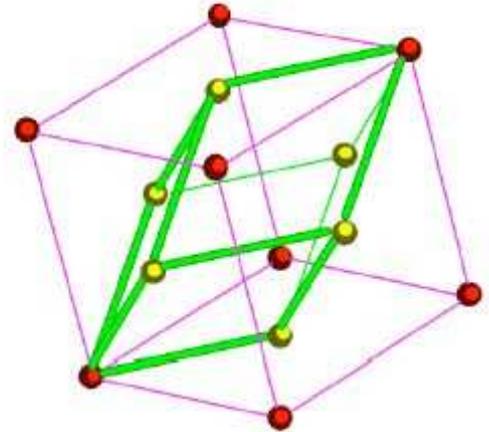
B. Vecteurs primitifs et maille primitive

- Vecteurs primitifs :

Les vecteurs de base (a, b, c) sont dits *primitifs* s'ils sont de norme minimale. On peut généralement les former en prenant un nœud comme origine et en le reliant à ses premiers voisins.

- Maille primitive :

C'est la maille formée à partir des vecteurs de base primitifs. C'est aussi la maille de plus petit volume et elle ne possède qu'un nœud.



Maille primitive du réseau CFC

C. Réseaux de Bravais

Système	Mode de réseau				Éléments de symétrie
	Primitif P	centré I	faces centrées C	Faces centrées F	
Cubique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$3C_4, 4C_2, 6C_2$ $i, 9\sigma$
Rhomboédrique $a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$					$1C_3, 3C_2, i$ 3σ
Hexagonale $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$					$1C_6, 6C_2, i$ 7σ
Quadratique $a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$1C_4, 4C_2, i$ 5σ
Orthorhombique $a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$					$3C_2, i$ 3σ
Monoclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$					$1C_2, i$ 1σ
Triclinique $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$					i



Auguste Bravais (1811-1863)

Auguste Bravais (1848) :

- 32 classes de symétrie
- 14 types de réseaux
- 7 systèmes cristallins

D. Motif et densité d'un cristal

- *Motif* :

Le motif d'un cristal correspond au groupe d'atomes, ions ou molécules que l'on place en chaque nœud du réseau pour former le cristal.

Il peut en contenir un, deux ou trois atomes comme plusieurs milliers (cristaux de protéines).

On repère également les positions des atomes du motif dans la base cristalline (voir la définition de \mathbf{r}_{mi} au paragraphe suivant) :

$$\mathbf{r}_{mi} = x_i \mathbf{a} + y_i \mathbf{b} + z_i \mathbf{c} \quad (x_i, y_i, z_i) \in ([0,1])^3$$

Notation : $\{E_1(x_1, y_1, z_1); \dots; E_N(x_N, y_N, z_N)\}$

On peut définir une densité pour le motif :

$$\rho_{motif}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - x_i \mathbf{a} - y_i \mathbf{b} - z_i \mathbf{c})$$

- *Densité d'un cristal*

Le cristal est un réseau habillé d'un motif. Pour repérer un atome du cristal, il faut d'abord identifier le nœud \mathbf{r}_i auquel il est associé puis identifier la position \mathbf{r}_{mi} de cet atome par rapport à ce nœud.

La position finale est donc : $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{mi}$

La densité d'atomes s'écrit (faire le calcul en partant de la convolution) :

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{r}_i} \sum_{\mathbf{r}_{mi}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{mi}) \\ &= \sum_{\mathbf{r}_i} \sum_{\mathbf{r}_{mi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{mi} - \mathbf{u}) d^3\mathbf{u} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{\mathbf{r}_i} \delta(\mathbf{u} - \mathbf{r}_i) \sum_{\mathbf{r}_{mi}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{mi} - \mathbf{u}) d^3\mathbf{u} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_{réseau}(\mathbf{u}) \times \rho_{motif}(\mathbf{r} - \mathbf{u}) d^3\mathbf{u} \\ &= \rho_{réseau}(\mathbf{r}) * \rho_{motif}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

E. Autres définitions utiles

On considère les atomes ou ions comme des sphères de rayon R .

- *Coordinance* :

Pour un cristal métallique, la coordinance est le nombre de plus proches voisins, ceux-ci étant tangents à la sphère considérée.

Pour un cristal ionique, elle correspond au nombre de voisins de signe opposé, situés à la plus courte distance de la sphère considérée.

- *Compacité* :

Il s'agit du taux d'occupation de l'espace :

$$C = \frac{\text{volume réellement occupé par les atomes de la maille}}{\text{volume de la maille}}$$

- *Sites interstitiels* :

Il y en a deux types : les sites *tétraédriques* sont des cavités situées au centre d'un tétraèdre régulier défini par 4 atomes/ions en contact et les sites *octaédriques* sont des cavités situées au centre d'un octaèdre régulier défini par 6 atomes/ions en contact.

4.3 Repérage dans un cristal

A. Plans et directions : indices de Miller (1839)

Un réseau est un ensemble de points mais c'est aussi un ensemble de rangées et un ensemble de plans. Un plan passant par des nœuds est appelé *plan réticulaire*. Comment les repérer ?

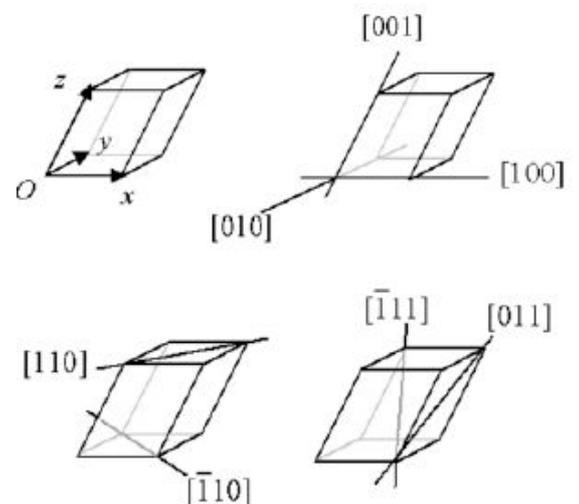
- *Pour repérer une direction* :

On utilise un vecteur ayant des coordonnées entières. Une direction contient au moins deux motifs pour que l'on puisse définir sa densité et les motifs sont décalés d'une combinaison linéaire entière des vecteurs de base.

Cette direction est notée :

$$[u, v, w] \quad (u, v, w) \in \mathbb{Z}^3$$

Les nombres négatifs sont notés avec un trait au dessus : \bar{u} se lit « moins u ».



Exemples :

- $[1,1,1]$ ou $[\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}]$ désigne la grande diagonale de la maille.
 - $[1, \bar{1}, 1]$ (ou $[\bar{1}, 1, \bar{1}]$), $[1, 1, \bar{1}]$ (ou $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$) et $[\bar{1}, 1, 1]$ (ou $[1, \bar{1}, \bar{1}]$) désignent les autres diagonales.
 - $[1,0,0]$, $[0,1,0]$ et $[0,0,1]$ désignent les vecteurs de base.
- Pour repérer un plan :

Considérons le plan le plus proche de l'origine mais ne passant pas par l'origine. Si l'on prend l'intersection de ce plan avec les trois axes $(0, \mathbf{a})$, $(0, \mathbf{b})$ et $(0, \mathbf{c})$ aux points $(P, 0, 0)$, $(0, Q, 0)$, et $(0, 0, R)$.

L'inverse des coordonnées des intersections sont les *indices de Miller* (avec la convention $1/\infty = 0$). Ces indices sont notés (hkl) , avec :

- $h = 1/P$
- $k = 1/Q$
- $l = 1/R$

Tous les plans équidistants et parallèles entre eux et à celui représenté par les indices h, k et l sont notés : (h, k, l) .

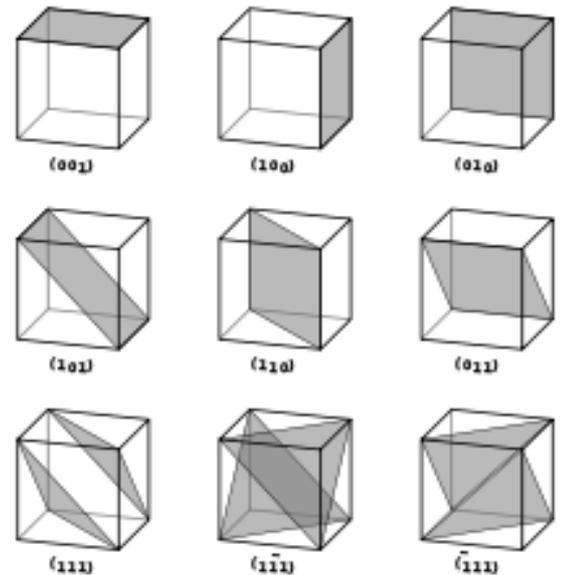
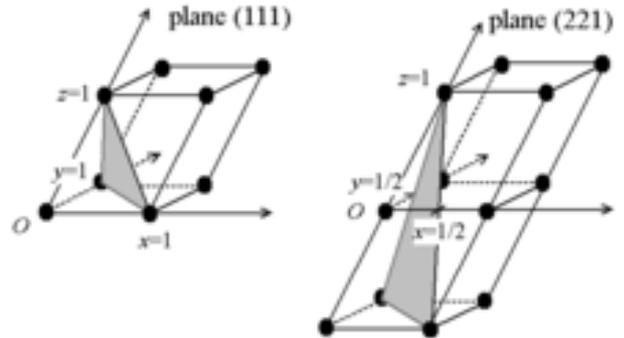
B. Cas particulier du système cubique

On considère un cristal cubique de côté a .

Si la base est orthonormale, le vecteur $[h, k, l]$ est orthogonal au plan (h, k, l) .

De plus, dans ce cas, la *distance interréticulaire*¹⁴ est :

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



¹⁴Voir Annexe G – Distance interréticulaire

4.4 Quelques exemples de cristaux

A. Les métaux

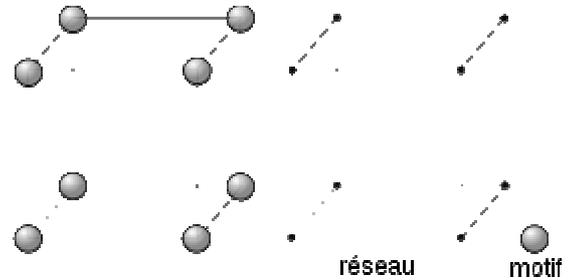
Les métaux possèdent généralement des structures compactes :

- *Cubique Simple (CS)*

1 atome/maille

Compacité¹⁵ : 52 %

Ex : dans le cas du CsCl (voir après) , le cristal paraît cubique Centré mais est en fait une superposition de cubiques simples décalés.



- *Cubique Faces Centrées (CFC)*

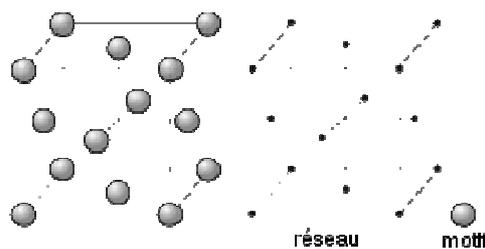
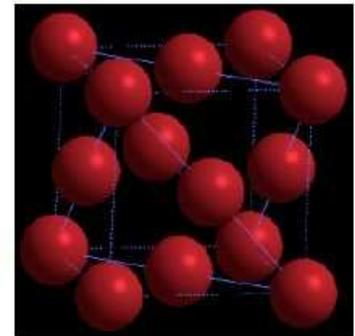
L'empilement est du type ABCABC

4 atomes/maille

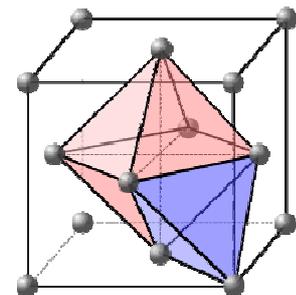
Coordinance :12

Compacité¹⁶ : 74%

Ex : Al, Ni, Cu, Ag, Au, Zn



8 sites tétraédriques (en bleu) et 4 sites octaédriques (en rouge)



¹⁵Voir Annexe H – Calculs de compacité

¹⁶Voir Annexe H – Calculs de compacité

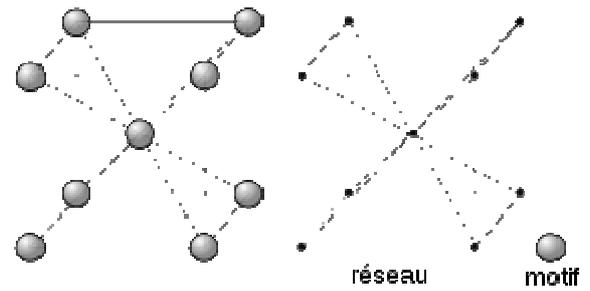
- *Cubique Centré (CC)*

2 atomes/maille

Coordinance : 8

Compacité¹⁷ : 68%

Ex. : Ba, Fe, Cr, V, Mo, W, Li, Na, K



- *Hexagonal Compact (HC)*

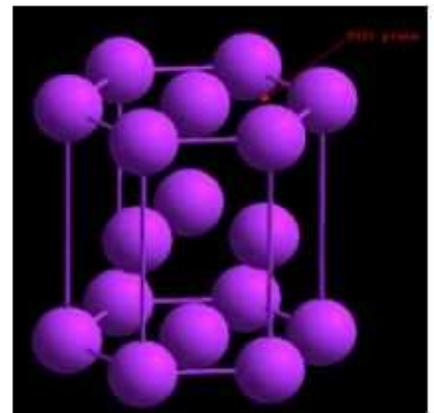
L'empilement est du type ABAB

6 atomes/maille

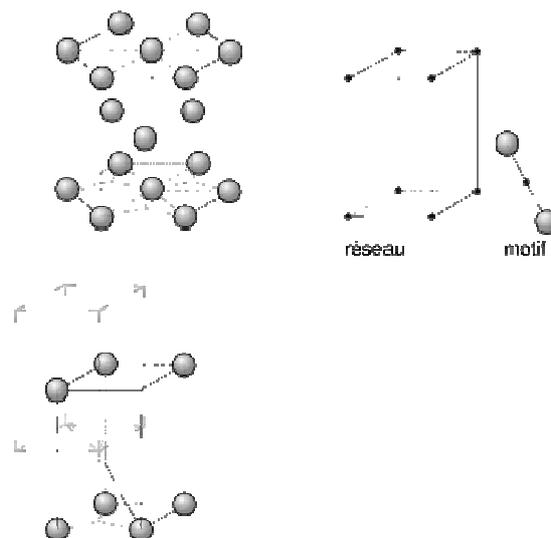
Coordinance : 12

Compacité¹⁸ : 74%

Ex. : Mg, Ca, Sr, Ti, Co



12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques.



¹⁷Voir Annexe H – Calculs de compacité

¹⁸Voir Annexe H – Calculs de compacité

B. Les cristaux ioniques

Une maille est électriquement neutre

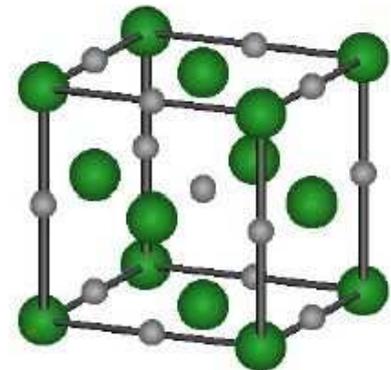
- *Structure du type NaCl*

CFC avec motif $\{ (0,0,0) ; (1/2,0,0) \}$

Coordinences :

- Na^+ : 6
- Cl^- : 6

Ex.: NaCl, KCl, KBr, PbS, MgO, FeO



Structure NaCl

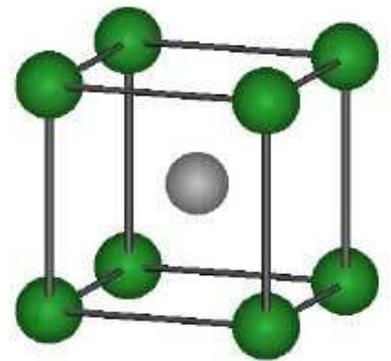
- *Structure du type CsCl*

CS avec motif $\{ (0,0,0) ; (1/2, 1/2, 1/2) \}$

Coordinences :

- Cs^+ : 8
- Cl^- : 8

Ex.: CsCl, AlNi, CuZn



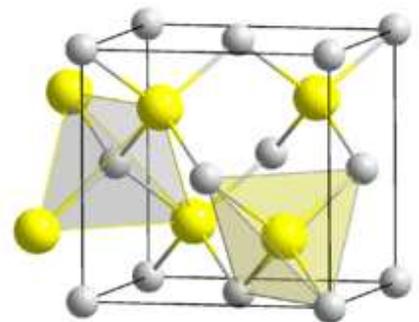
Structure CsCl

- *Autres types courants de structure :*
 - *Blende (diamant) ou sphalérite : ZnS*

Les ions Zn^{2+} forment un CFC et les ions S^{2-} occupent la moitié des sites tétraédriques non adjacents.

Coordinences :

- Zn^{2+} : 4
- S^{2-} : 4



- *Fluorine : CaF₂, ZrO₂*

Les ions Ca^{2+} forment un CFC et les ions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

Coordinences :

- Ca^{2+} : 8
- F^- : 4

- Pérovskite : $BaTiO_3$, $CaTiO_3$
- Spinelle : $MgAl_2O_4$, AB_2O_4

C. Les semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler.

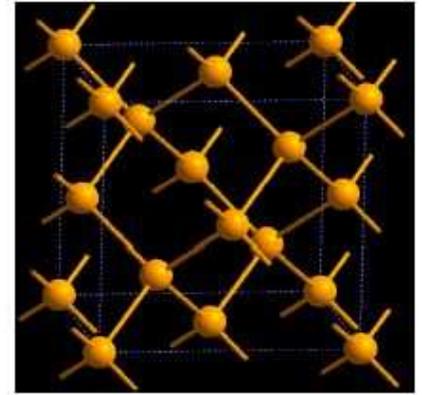
Ils possèdent des structures peu denses, covalentes, avec une coordination tétraédrique entre proches voisins.

Le silicium Si et le germanium Ge (groupe IV) possèdent la même structure que le diamant.

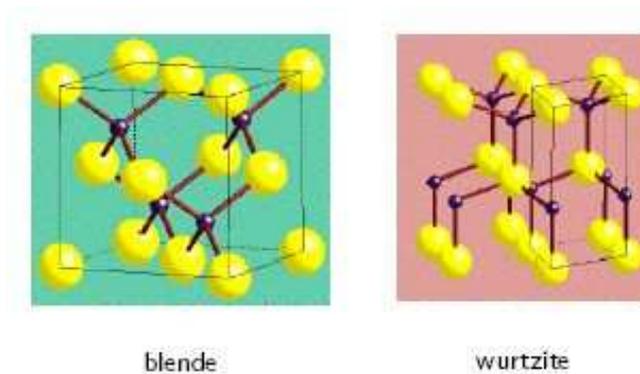
Les III-V tels que le GaAs et les II-VI comme ZnS possèdent la structure de la blende de Zinc ou de la wurtzite¹⁹.

Autres structure à coordination tétraédrique :

- Chalcopyrite : $CuFeSe_2$
- Spinelle : $CdIn_2S_4$
- Fluorite : Mg_2Sn



Le diamant
CFC avec motif $\{(0,0,0); (1/4,1/4,1/4)\}$



blende

wurtzite

¹⁹ Le sulfure de zinc (ZnS) cristallise sous deux formes, les deux principales étant la sphalérite et la wurtzite. Bien que la formule idéale soit ZnS , la wurtzite est légèrement déficiente en soufre (ZnS_{1-x}) et la sphalérite est légèrement déficiente en zinc ($Zn_{1-x}S$)

4.5 Diffraction par un cristal

A. Amplitude et intensité diffractées

L'interaction d'une onde plane monochromatique de faible longueur d'onde (de l'ordre de l'angström) avec les atomes d'un échantillon de matière génère l'émission d'ondes secondaires sphériques.

Dans le cas d'un cristal, la périodicité spatiale de l'empilement atomique conduit à des interférences constructives dans certaines directions de l'espace (tâches de diffraction) et destructives dans d'autres.

L'amplitude diffractée par le cristal sera égale à la somme des amplitudes diffusées par chaque atome donc égale à la transformée de Fourier de la densité d'atomes.

$$A_D(\mathbf{q}) = \mathcal{F}\{\rho(\mathbf{r})\} \quad I_D(\mathbf{q}) = |A_D(\mathbf{q})|^2$$

B. Réseau réciproque

- *Réseau réciproque à une dimension*

Soit un cristal à une dimension formé par un réseau à une dimension de paramètre de maille a et un motif monoatomique (pour simplifier). Sa densité s'écrit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{r} - n\mathbf{a})$$

L'amplitude diffusée dans la direction \mathbf{q} par ce réseau est :

$$A_D(\mathbf{q}) = \mathcal{F}\{\rho(\mathbf{r})\} = \frac{1}{a} \sum_{n \in \mathbb{Z}} \delta\left(\mathbf{q} - \frac{n}{a}\right)$$

C'est la densité $\rho(\mathbf{q})$ d'un réseau dans l'espace des \mathbf{q} , de paramètre de maille $1/a$, qu'on appelle *réseau réciproque*²⁰.

La base du réseau direct est ici $\mathbf{a} = a\mathbf{e}_x$, celle du réseau réciproque est $\mathbf{a}^* = 1/a \mathbf{e}_x$.

- *Réseau réciproque à trois dimensions*

On peut généraliser ce résultat à trois dimensions en définissant le réseau réciproque (R.R) d'un réseau direct (R.D) comme la transformée de Fourier de ce réseau. Si \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} sont les vecteurs de base primitifs du réseau direct, les vecteurs de base primitifs du réseau réciproque sont :

²⁰ Voir Annexe I – Réseau réciproque

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \wedge \mathbf{c}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \wedge \mathbf{a}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})} \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \wedge \mathbf{b}}{(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})}$$

La densité du réseau réciproque s'écrit alors :

$$\rho(\mathbf{q}) = \sum_{h \in \mathbb{Z}} \sum_{k \in \mathbb{Z}} \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(\mathbf{q} - h\mathbf{a}^* - k\mathbf{b}^* - l\mathbf{c}^*)$$

L'amplitude diffusée par le réseau direct est donc :

$$A_D(\mathbf{q}) = \mathcal{F}\{\rho(\mathbf{r})\} = \rho(\mathbf{q})$$

- *Propriétés du réseau réciproque :*

Le réseau réciproque du réseau réciproque est le réseau direct.

Les vecteurs du réseau réciproque s'écrivent sous la forme :

$$\mathbf{q}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (h, k, l) \in \mathbb{Z}^3$$

Les vecteurs \mathbf{q}_{hkl} du réseau réciproque sont orthogonaux aux plans (h, k, l) du réseau direct et leur norme est égale à :

$$\|\mathbf{q}_{hkl}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire associée à la famille (h, k, l) .

Pour deux vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{q} quelconque du réseau direct et réciproque, on a :

$$e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} = 1$$

C. Figure de diffraction et condition de Laue

Le résultat précédent s'interprète de la façon suivante : l'amplitude diffractée (et donc l'intensité) n'est non nulle que dans certaines directions²¹ :

$$A_D(\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}) \neq 0 \Leftrightarrow \mathbf{q} \in R.R.$$

²¹ Voir Annexe I – Réseau réciproque

Cette condition, connue sous le nom de *condition de Laue*, est une condition d'interférences constructives entre les ondes (sphériques) émises par les centres diffuseurs placés aux nœuds du réseau direct.

Nous allons voir que les tâches de diffraction associées aux nœuds du réseau réciproque correspondent aux pics de Bragg observés sur la figure de diffraction.

D. Facteur de structure

Dans le cas d'un cristal avec un motif non trivial, la densité d'atomes peut toujours s'écrire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{réseau}}(\mathbf{r}) * \rho_{\text{motif}}(\mathbf{r})$$

L'amplitude diffractée sera alors :

$$\begin{aligned} A_D(\mathbf{q}) &= \mathcal{F}\{\rho(\mathbf{r})\} = \mathcal{F}\{\rho_{\text{réseau}}(\mathbf{r}) * \rho_{\text{motif}}(\mathbf{r})\} \\ &= \mathcal{F}\{\rho_{\text{réseau}}(\mathbf{r})\} \times \mathcal{F}\{\rho_{\text{motif}}(\mathbf{r})\} \\ &= \rho_{\text{réseau}}(\mathbf{q}) \times F_{hkl}(\mathbf{q}) \end{aligned}$$

où le terme $F_{hkl}(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité du motif et est appelé *facteur de structure*.

Le facteur de structure donne l'amplitude associée à une tâche de diffraction ou à un nœud hkl du réseau réciproque :

$$F_{hkl} = \sum_{\mathbf{r}_{mi}} f_i e^{-i \mathbf{q}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{mi}} = \sum_{i=0}^N f_i e^{-2i\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

où f_i est un facteur de diffusion atomique de l'atome i qui décrit l'interaction spécifique entre le rayonnement et l'atome i .

Lorsque $F_{hkl} = 0$, on parle d'extinction.

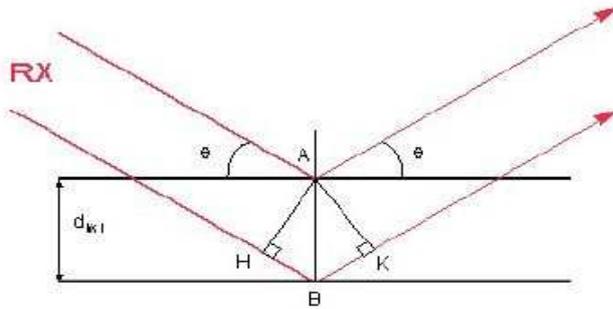
E. Relation de Bragg

- *Relation de Bragg²² (1915)*

²² Voir Annexe J – Loi de Bragg

La différence de marche entre les rayons diffractés par deux plans réticulaires successifs doit être un multiple entier de la longueur d'onde pour que les rayons restent en phase (interférences constructives) :

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



William Bragg (1890-1971)

Pour un monocristal d'orientation fixe et pour un faisceau incident donné, la relation de Bragg ne sera satisfaite que pour une famille de plans (h, k, l) et on n'observera qu'une seule tâche de diffraction !

Pour sonder l'ensemble des familles de plans, il faudra faire tourner le monocristal ou travailler sur une poudre (Debye-Scherrer). Le spectre de diffraction X, ou diffractogramme, reflétera l'organisation du cristal.

Pour identifier la structure, on dispose de plusieurs milliers de fiches « ASTM », constituées à partir de 1941, donnant les équidistances caractéristiques de chaque substance cristallisée inventoriée.

- *Equivalence entre les formulations de Bragg et de Laue*

Evaluons le vecteur de diffusion $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ dans le schéma de Bragg.

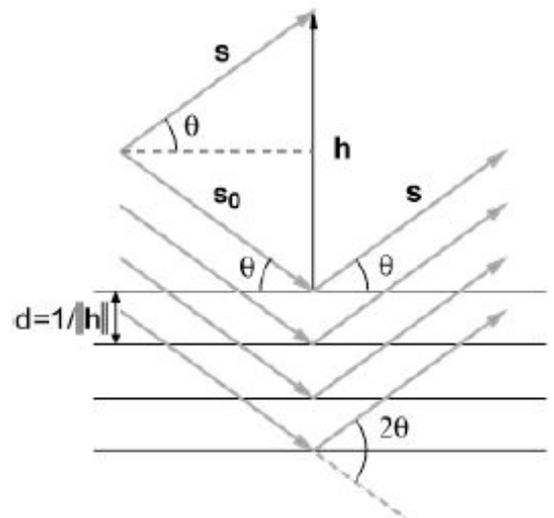
Il est normal aux plans (h, k, l) et s'écrit :

$$\mathbf{q}_{hkl} = \|\mathbf{k}' - \mathbf{k}\| \mathbf{n} = 2k \sin \theta_{hkl} \mathbf{n} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{hkl} \mathbf{n}$$

Avec la relation de Bragg, $\sin \theta_{hkl} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$

Donc :

$$\mathbf{q}_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \mathbf{n} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \in R.R.$$



Les deux formulations sont donc équivalentes.

4.6 Conclusion

Le solide, c'est l'ordre, la régularité.

Les propriétés physiques des solides (mécaniques, optiques, électroniques et magnétiques,...) sont largement dépendantes de leurs structures microscopiques.

La diffraction des rayons X, neutrons et électrons est une technique d'étude privilégiée de cette microstructure.

Chapitre 5

L'état liquide

5.1 Introduction

Le liquide est un état intermédiaire entre le cristal parfaitement ordonné (aux défauts près) et le gaz parfaitement désordonné.

Sa densité est du même ordre de grandeur que celle du solide mais les particules d'un liquide, contrairement à celles d'un solide, ne sont pas localisées dans l'espace.

Il est nécessaire d'utiliser une approche statistique.

5.2 Les gaz denses

A. Développement du Viriel

Lorsqu'on comprime un gaz, sa densité augmente et des écarts notables avec la loi des gaz parfaits sont observés.

On peut représenter ces écarts par un développement en puissance, appelé *développement du Viriel* :

$$\frac{P}{nk_B T} = 1 + nB_2(T) + n^2B_3(T) + \dots$$

où $n = N/V$.

$B_2(T)$ est appelé second coefficient du Viriel, $B_3(T)$ est appelé troisième coefficient du Viriel, etc...

Exemple de l'Argon à 25°C :

P	$P/nk_B T$	$B_2 n$	$B_3 n$	reste
1	1	-0.00064	+0.00000	0
10	1	-0.00648	+0.00020	-0.00007
100	1	-0.06754	+0.02127	-0.00036
1000	1	-0.38404	+0.68788	+0.37232

On peut montrer, en physique statistique, que les premiers termes du Viriel sont :

$$B_2(T) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} (1 - e^{-\beta u(r_{12})})$$

où $u(r)$ est l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules distantes de r et $\beta = 1/k_B T$. De même, on peut montrer que :

$$B_3(T) = \frac{1}{3} \int d\mathbf{r}_{12} d\mathbf{r}_{13} d\mathbf{r}_{23} (1 - e^{-\beta u(r_{12})})(1 - e^{-\beta u(r_{13})})(1 - e^{-\beta u(r_{23})})$$

Ils décrivent les corrections à apporter à l'équation des gaz parfaits liées aux interactions à 2, 3 ... corps.

B. Cas des sphères dures

Le potentiel d'interaction est nul au-delà d'une distance égale au diamètre des particules et infini sinon (barrière de potentiel).

On obtient :

$$\begin{aligned} B_2(T) &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_{12} (1 - e^{-\beta u(r_{12})}) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{+\infty} dr r^2 (1 - e^{-\beta u(r)}) \\ &= 2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 (1 - e^{-\beta u(r)}) \\ &= 2\pi \int_0^d dr r^2 = \frac{2\pi d^3}{3} \end{aligned}$$

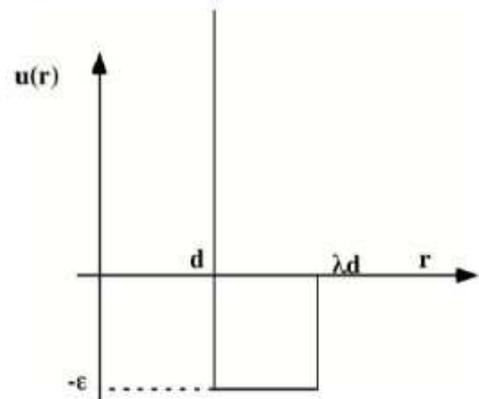
C'est la moitié du volume d'une sphère (volume exclu). Ici $B_2(T)$ ne dépend pas de T .

Ceci est intéressant pour les colloïdes (voir plus loin) mais pas de transition liquide-gaz.

C. Cas d'un puits de potentiel carré

Avec ce potentiel plus réaliste, on obtient :

$$\begin{aligned}
 B_2(T) &= 2\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 (1 - e^{-\beta u(r)}) \\
 &= 2\pi \int_0^d dr r^2 + 2\pi \int_d^{\lambda d} dr r^2 (1 - e^{\beta \epsilon}) \\
 &= \frac{2\pi d^3}{3} (1 - (\lambda^3 - 1)(e^{\beta \epsilon} - 1))
 \end{aligned}$$



A basse température, $B_2(T) \rightarrow -\infty$, les particules sont localisées dans le puits.

A haute température, on retrouve le coefficient des sphères dures.

Quelques valeurs de paramètres qui reproduisent bien les expériences :

	λ	d [Å]	ϵ/k_B [K]
Ar	1.70	3	93.3
Kr	1.68	3.28	117.7
Xe	1.64	3.6	142

D. Théorie de Van der Waals

Amélioration du Viriel pour des densités comparables à celles des liquides.

Ce qu'il faut prendre en compte :

- Volume des N sphères exclu (cœur dur)
- Energie potentielle moyenne attractive

Le volume exclu par particule est :

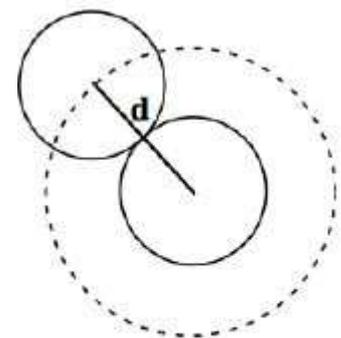
$$b = \frac{1}{2} \frac{4\pi d^3}{3} = \frac{2\pi d^3}{3}$$

Le terme $1/2$ sert à éviter le double comptage. Le volume total exclu est donc :

$$V_0 = Nb = N \frac{2\pi d^3}{3}$$



Johannes van der Waals (1837-1923)



volume exclu

L'énergie potentielle d'interaction par paire est :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{si } r \leq d \\ -\epsilon \left(\frac{d}{r}\right)^6 & \text{si } r > d \end{cases}$$

L'énergie potentielle d'attraction moyenne de l'ensemble du système :

$$\overline{E_p} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V} \int_{r \geq d} u(r) d^3 \mathbf{r} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V} \int_d^\infty u(r) 4\pi r^2 dr = \frac{N(N-1)}{2} \frac{1}{V} \int_d^\infty -\epsilon \left(\frac{d}{r}\right)^6 4\pi r^2 dr$$

$$\overline{E_p} = -\frac{N(N-1)}{2} \frac{\epsilon d^6}{V} 4\pi \int_d^\infty r^{-4} dr = -\frac{1}{3} \frac{N(N-1)}{2} \frac{\epsilon d^3}{V} 4\pi \sim -\frac{N^2}{V} \frac{2}{3} \epsilon \pi d^3 = -\frac{N^2}{V} \epsilon b$$

$$\overline{E_p} \sim -\frac{N^2 a}{V}$$

Il s'agit du nombre de couples $N(N-1)/2$ multiplié par l'énergie potentielle moyenne, en posant $a = \epsilon b$.

L'énergie interne et l'entropie s'écrivent alors :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V}$$

$$S \sim k_B \ln \left(\frac{V - Nb}{V_0} \right)^N$$

D'où une énergie libre :

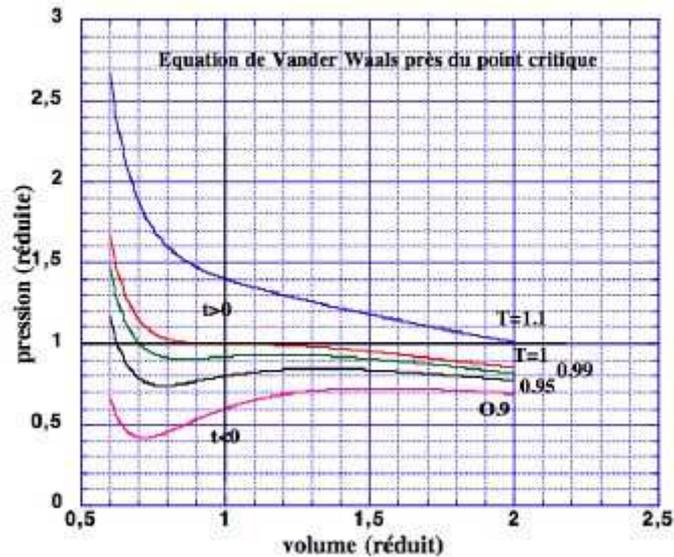
$$F = U - TS = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V} - N T k_B \ln \left(\frac{V - Nb}{V_0} \right)$$

Ce qui conduit à une pression :

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{N k_B T}{V - Nb} - \frac{N^2 a}{V^2}$$

plus connu sous le nom d'équation de Van der Waals (1873) :

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = N k_B T$$



Cette théorie prédit une transition liquide-gaz :

- $k_B T \gg a$: décroissance monotone de P lorsque $v = V/N$ augmente (gaz)
- $k_B T \ll a$: on peut voir un maximum de P , donc trois solutions pour v .

Les points de coexistence (égalités des potentiels chimiques) sont donnés par la *construction de Maxwell* :

D'après Gibbs-Duhem :

$$Nd\mu = VdP - SdT$$

A l'équilibre liquide-gaz : $\mu_{\text{liquide}} = \mu_{\text{gaz}}$

Lorsqu'on intègre ceci sur une isotherme ($dT = 0$) :

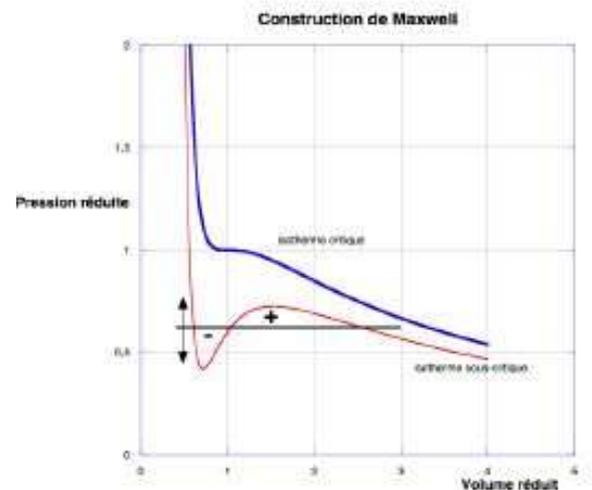
$$\int_{\text{liq.}}^{\text{gaz}} d\mu = 0 = \int_{\text{liq.}}^{\text{gaz}} v dP = [Pv]_{\text{liq.}}^{\text{gaz}} - \int_{\text{liq.}}^{\text{gaz}} P dv$$

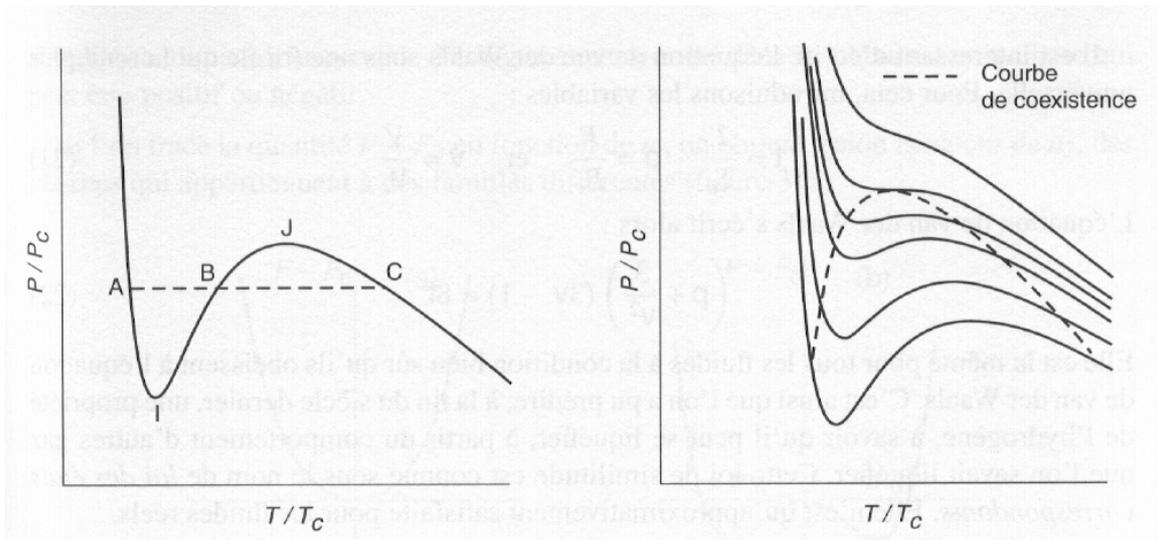
Ce qui donne :

$$P(v_{\text{gaz}} - v_{\text{liq.}}) = \int_{\text{liq.}}^{\text{gaz}} P dv$$

L'aire sous l'isotherme entre v_{gaz} et $v_{\text{liq.}}$ doit être égale à l'aire sous la droite joignant ces deux points.

Donc l'aire de la région (+) doit être égale à l'aire de la région (-) !





L'équation montre l'existence d'un *point critique* de transition liquide-gaz. L'isotherme associée est l'isotherme critique et le point critique est le point où la courbure change de signe.

$$\frac{\partial P}{\partial v} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0$$

Pour l'équation de Van der Waals, on peut montrer, en utilisant les conditions précédentes :

$$(P_c, V_c, k_B T_c) = \left(\frac{a}{27b^2}, 3Nb, \frac{8a}{27b} \right)$$

$$\frac{P_c V_c}{N k_B T_c} = \frac{3}{8}$$

En utilisant des variables thermodynamiques réduites : $\tilde{p} = P/P_c$, $\tilde{v} = V/V_c$ et $\tilde{t} = T/T_c$, on obtient une équation universelle :

$$\left(\tilde{p} + \frac{3}{\tilde{v}^2} \right) (3\tilde{v} - 1) = 8\tilde{t}$$

5.3 Description statistique des liquides

A. Introduction

Dans un liquide et contrairement à ce qui se passe dans un solide, les positions des particules et les distances entre particules ne sont pas bien définies.

La description du liquide à l'échelle microscopique ne peut donc qu'être probabiliste et statistique.

On parlera de probabilité qu'une particule ait une position \mathbf{r}_1 , que deux particules aient des positions \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ...

B. Configurations et probabilités

Une configuration est donnée par $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$.

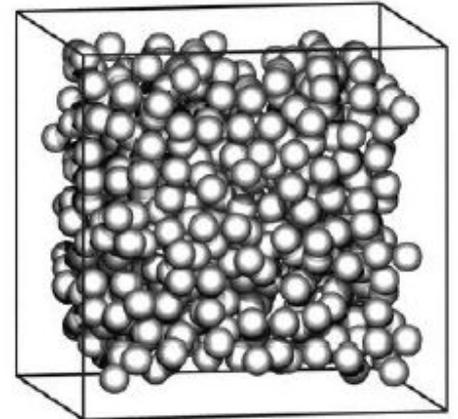
La densité locale s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

La probabilité d'une configuration est donnée par :

$$P(\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}) = \rho_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N$$

où ρ_N est une densité de probabilité.



configuration typique d'un liquide

C. Densité à une particule et fonction de corrélation de paires

- Densité à une particule :

Pour un fluide homogène à l'équilibre, la densité est uniforme. La probabilité de trouver une particule dans un volume $d^3\mathbf{r}$ autour de \mathbf{r} est $P_1(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} d^3\mathbf{r}$. On en déduit :

$$\begin{aligned} \langle n(\mathbf{r}) \rangle &= \int n(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \\ &= \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N \int \rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{i-1}, \mathbf{r}, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_{i-1} d^3\mathbf{r}_{i+1} \dots d^3\mathbf{r}_N \\ &= \sum_{i=1}^N P_1(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

Soit finalement,

$$\langle n(\mathbf{r}) \rangle = NP_1(\mathbf{r})$$

- Fonction de corrélation de paires :

On note $P_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ la probabilité de trouver deux particules respectivement en \mathbf{r} et \mathbf{r}' . La fonction de corrélation de paires est définie par :

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V^2 P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Elle vaut 1 lorsqu'il n'y a pas de corrélation entre la présence d'une particule en \mathbf{r}_1 et une en \mathbf{r}_2 et est différente de 1 sinon.

Si les particules sont indépendantes :

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_1(\mathbf{r}_1)P_1(\mathbf{r}_2)$$

La densité à 2 particules s'écrit alors :

$$n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (N/V)^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Pour un fluide homogène et isotrope :

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r)$$

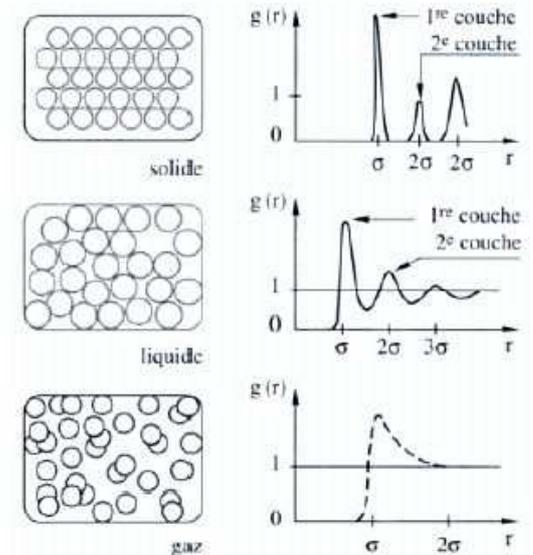
est aussi appelée *fonction de distribution radiale*.

- Impénétrabilité des nuages électroniques :

$$\lim_{r \rightarrow 0} g(r) = 0$$

- Décorrélation à grande distance :

$$\lim_{r \rightarrow +\infty} g(r) = 1$$



fonction de corrélation de paires

- *Potentiel de Lennard-Jones*

Le potentiel d'interaction (1924) s'écrit : (voir TD)

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

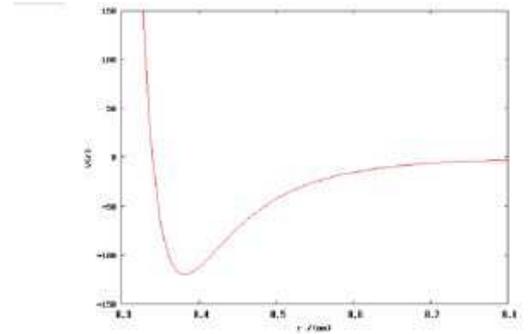
où $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, σ est le diamètre et ϵ , la profondeur du puits.

Unités réduites :

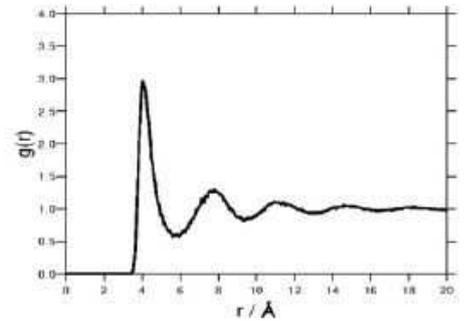
- $\rho^* = \rho\sigma^3$
- $T^* = k_B T / \epsilon$

Point critique :

- $\rho_c^* = 0.316 \pm 0.002$
- $T_c^* = 1.326 \pm 0.002$



Potentiel de Lennard-Jones, $\epsilon/k_B = 120$ K, $\sigma = 0.34$ nm



FDR, $\epsilon = 0.294$ kcal/mol, $\sigma = 3.47$ Å, $T = 111.06$ K

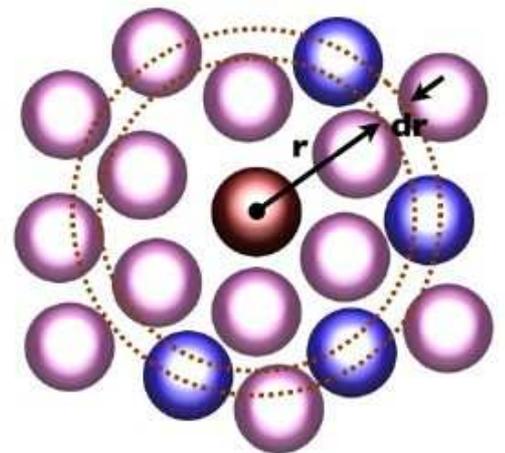
D. Densité locale et fonction de distribution radiale

La densité locale $n(r)$ à une distance r du centre de masse d'une particule est donnée par :

$$n(r) = n_0 g(r) = \frac{dN}{d^3r}$$

Le nombre de coordination $N(R)$ est le nombre de molécules à l'intérieur de la sphère de rayon R entourant la molécule :

$$N(R) = \int_0^R n_0 g(r) 4\pi r^2 dr$$



Fonction de distribution radiale

E. Equation d'état

Considérons un liquide (N particules) à l'équilibre à la température T .

L'énergie interne est donnée par :

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + \bar{U}$$

où \bar{U} est l'énergie potentielle d'interaction moyenne.

L'énergie potentielle associée à une configuration donnée va s'écrire (en se limitant aux interactions à 2 corps) :

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j} u(r_{ij})$$

où $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ est la distance entre deux particules i et j .

La densité de probabilité d'une configuration donnée est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$P(\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}) \propto \exp - \frac{U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}$$

Cette densité de probabilité doit être normée, donc en notant : $\beta = 1/k_B T$,

$$P(\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N}$$

L'énergie potentielle moyennée (sur toutes les configurations) va alors s'écrire :

$$\bar{U} = \frac{\sum_U U \cdot p(U)}{\sum_U p(U)} = \frac{\int U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} d^3 \mathbf{r}_1 d^3 \mathbf{r}_2 \dots d^3 \mathbf{r}_N}$$

En reprenant l'expression de U , étant donné qu'on a $N(N-1)/2$ couples i, j dont l'énergie d'interaction a la forme $u(r_{ij})$, on a :

$$\begin{aligned} \bar{U} &= \frac{N(N-1)}{2} \int u(r_{ij}) \rho_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) d^3 \mathbf{r}_i d^3 \mathbf{r}_j \\ &\sim \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_0^{+\infty} 4\pi r^2 u(r) g(r) dr \end{aligned}$$

On obtient alors pour l'énergie :

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi n N \int_0^{+\infty} r^2 u(r) g(r) dr$$

où $n = N/V$ et g est la fonction de corrélation de paires.

En calculant l'énergie libre on peut obtenir une expression pour la pression :

$$P = n k_B T - \frac{n^2}{6} 4\pi \int_0^{+\infty} r^3 u'(r) g(r) dr$$

Si on néglige les interactions triples, on a :

$$P(\mathbf{r} \text{ sachant } \mathbf{r}_1 = 0) = g(r) \simeq e^{-\beta u(r)}$$

On a :

$$P = n k_B T + k_B T \frac{n^2}{6} \int d^3 \mathbf{r} r \frac{\partial}{\partial r} \exp(-\beta u(r))$$

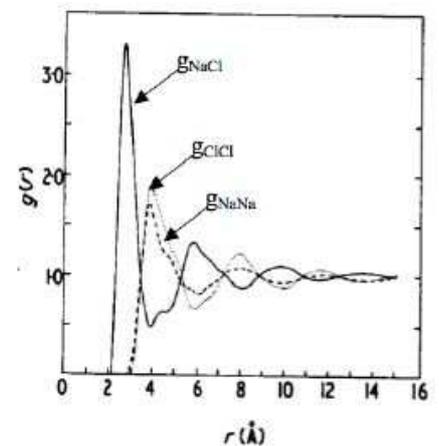
qui donne après intégration par parties :

$$\frac{P}{k_B T} = n + B_2(T) n^2 \quad B_2(T) = \int d^3 \mathbf{r} [1 - \exp(-\beta u(r))]$$

F. Généralisation

On peut bien sûr généraliser le formalisme précédent à des mélanges A : B (concentration c_A et $c_B = 1 - c_A$)

On définit alors des fonctions de corrélation de paires partielles g_{AA} , g_{BB} et g_{AB} .



$g(r)$ partielles de NaCl.

5.4 Diffusion par un liquide

A. Introduction

Tout comme la diffusion de rayonnement par un cristal (diffraction) renseigne sur sa structure microscopique, la diffusion de rayonnement sur un liquide devrait donner des informations sur l'ordre local.

B. Intensité diffusée et facteur de structure

Calculons d'abord l'amplitude diffusée pour une configuration $\{\mathbf{r}_i\}$ du liquide :

$$A_D(\mathbf{q}) = \mathcal{F}\{\rho(\mathbf{r})\} = \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$$

On en déduit :

$$I(\mathbf{q}) = |A_D(\mathbf{q})|^2 = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

Au final, l'intensité mesurée (moyennée) dans la direction \mathbf{q} est :

$$\langle I(\mathbf{q}) \rangle = N |f(\mathbf{q})|^2 S(\mathbf{q})$$

où $f(\mathbf{q})$ est le *facteur de diffusion atomique* et $S(\mathbf{q})$ ne dépend que de la structure du liquide appelée *facteur de structure* :

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle$$

Ce facteur de structure contient toute l'information sur la structure du liquide.

C. Facteur de structure et fonction de distribution radiale

On peut développer $S(\mathbf{q})$:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle N + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle$$

En introduisant la fonction de corrélation de paires, on peut montrer (voir TD) que :

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n_0 \int_V g(r) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} = 1 + n_0 \int_V [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} + n_0 \delta(\mathbf{q})$$

Au final, pour $\mathbf{q} \neq \mathbf{0}$:

$$S(\mathbf{q}) - 1 = n_0 \int_V [g(r) - 1] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{n_0} \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int_V [S(\mathbf{q}) - 1] e^{+i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{q}$$

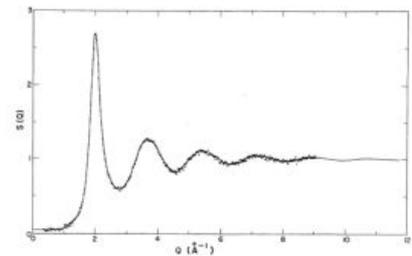
On voit donc qu'on peut déterminer $g(r)$ à partir du facteur de structure $S(q)$ en calculant une transformée de Fourier inverse.

D. Exemple

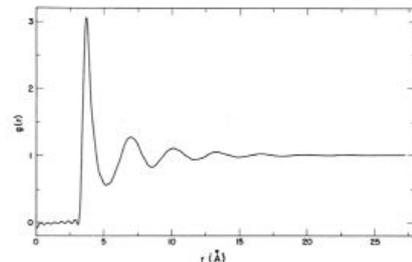
Ex : l'Argon

On peut notamment déterminer la distance premiers voisins à partir de la position q^* du premier pic de corrélations du facteur de structure.

$$d_1 = \frac{2\pi}{q^*}$$



Facteur de structure de l'Argon à 85 K.



Fonction de distribution radiale de l'Argon à 85 K
Yarnell et al., Phys. Rev. A 7, 2130 (1973).

5.5 Conclusion

La description des gaz denses et des liquides nécessite la prise en compte de la taille finie des particules et de leurs interactions.

A l'échelle microscopique, l'ordre à courte portée peut être décrit par la fonction de corrélation de paires ou fonction de distribution radiale $g(r)$.

Cette fonction peut être calculée numériquement et déterminée expérimentalement par des expériences de diffusion de rayonnement.

Chapitre 6

La matière molle

6.1 Introduction

La matière molle regroupe les états de la matière ou matériaux divers allant des fluides complexes aux systèmes moléculaires organisés qui sont souvent intermédiaires entre solides et liquides.

La matière molle présente une réponse forte pour des sollicitations extérieures modestes. Les interactions mises en jeu sont de l'ordre de $k_B T$ et les fluctuations jouent un rôle important.

Les échelles de taille associées à la matière molle sont dans le domaine mésoscopique entre 1nm et 100 nm et les interfaces jouent donc un rôle fondamental.

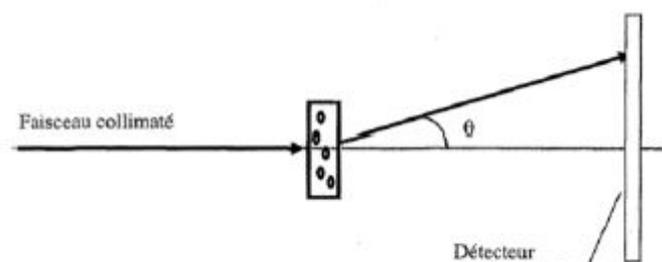
Etudier la matière molle fait appel à différentes notions : polymères, gels, pâtes, cristaux liquides, tensio-actifs, colloïdes, phénomènes d'adhésion, mouillage...

Une figure emblématique : Pierre-Gilles de Gennes, Prix Nobel 1991

6.2 La diffusion aux petits angles

La diffusion (rayons X ou neutrons) aux petits angles permet d'avoir des informations sur des objets allant de quelques Å à environ 1000 Å.

A. Retour sur la diffusion



La probabilité de diffusion élastique est proportionnelle à la section efficace de diffusion $\sigma = b^2$ où b est la longueur de diffusion de l'atome.

L'intensité diffusée dans un angle solide 4π stéradian (nombre de particules par unité de temps) est :
 $I_{tot} = \phi\sigma = \text{Flux de particules incidentes} \times \text{probabilité qu'une particule soit diffusée.}$

Sur un détecteur de surface s à la distance D (angle solide $\Delta\Omega = s/D^2$), l'intensité recueillie est :

$$I(\mathbf{q}) = \phi \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \Delta\Omega = \phi(b/D)^2 s$$

L'onde ψ diffusée par N atomes est la somme des ondes ψ_i diffusées par chaque atome. Au niveau du détecteur :

$$\psi = \frac{\psi_0}{D} \sum_{i=1}^N b_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$$

où $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ (module $= \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}$) est le vecteur de diffusion.

L'intensité diffusée $I = \psi^2 = \psi\psi^*$ au niveau du détecteur s'écrit :

$$I(\mathbf{q}) = \left(\frac{\psi_0}{D}\right)^2 \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \quad \text{où} \quad \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

et est proportionnelle à la *section efficace différentielle de diffusion*.

- *Diffusion par des molécules*

Lorsque les atomes sont groupés en molécules de petite taille comparée à q^{-1} (échelle d'observation), les ondes diffusées par les différents atomes sont en phase et leurs amplitudes s'ajoutent.

On peut alors définir une longueur de diffusion effective b_α pour une molécule α par :

$$b_\alpha = \sum_{i_\alpha=1}^N b_{i_\alpha}$$

et traiter la molécule comme un diffuseur élémentaire.

B. Diffusion par un objet non ponctuel, facteur de forme

Soit \mathcal{N} diffuseurs élémentaires de longueur de diffusion b regroupés en N objets identiques de n diffuseurs chacun.

On peut regrouper les termes d'interférence entre diffuseurs appartenant au même objet et ceux concernant les interférences entre diffuseurs d'objets différents :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = b^2 \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{i'j'})}$$

soit Nn^2 termes $i = i'$ et $N(N-1)n^2 \simeq n^2 N^2$ termes $i \neq i'$.

$$\frac{d\sigma/d\Omega}{b^2 N n^2} = P(q) + NQ(q) \text{ avec } \begin{cases} P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \text{ pour } i = i' \\ Q(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \text{ pour } i \neq i' \end{cases}$$

$Q(q)$ est le terme inter-objet et $P(q)$ est le terme intra-objet. En régime dilué $N \rightarrow 0$, on accède à $P(q)$ par :

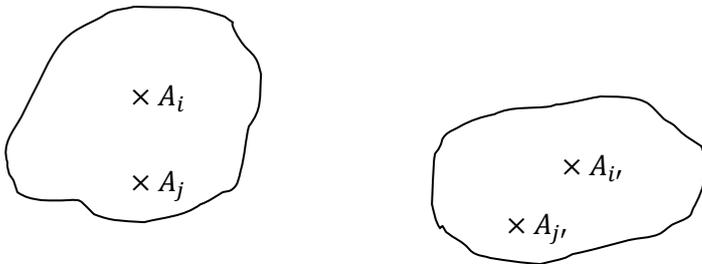
$$\boxed{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{n \rightarrow 0} = P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})}}$$

$P(q)$ est le *facteur de forme* de l'objet qui contient l'information sur les corrélations entre les positions des diffuseurs élémentaires d'un même objet.

On peut aussi écrire $\left. \frac{d\sigma/d\Omega}{b^2} \right|_{N \rightarrow 0} = n^2 N P(q)$ qui montre que les objets diffusent de façon incohérente alors que les diffuseurs d'un même objet diffusent de façon cohérente, car ils sont quasiment au même endroit (pas de différence de marche).

C. Facteur de forme et facteur de structure

On peut également utiliser les centres de gravité des objets :



$$A_j A_{j'} = A_j A_i + A_i A_{i'} + A_{i'} A_{j'}$$

Pour des objets ayant la même orientation, pour chaque point A_j d'un objet de centre de gravité A_i , il existe un point $A_{k'}$ d'un objet de centre de gravité $A_{i'}$ tel que :

$$\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j = \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_{k'} \text{ soit } \mathbf{A}_j \mathbf{A}_{j'} = \mathbf{A}_j \mathbf{A}_i + \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'} + \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_{j'} = \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'} + \mathbf{A}_{k'} \mathbf{A}_{j'}$$

On peut alors écrire :

$$Q(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_j} = \frac{1}{n^2} \sum_{k'=1}^n \sum_{j=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_i} e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_{k'}} \quad \text{avec } i \neq i'$$

$$Q(q) = \frac{1}{n^2} \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N \sum_{j=1}^n \sum_{k'=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_i} e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_{k'}} \quad \text{avec } i \neq i'$$

$$Q(q) = \frac{1}{n^2} \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^n \sum_{k'=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_{k'}} \right) - \frac{1}{n^2} \frac{1}{N} \left(\sum_{j=1}^n \sum_{k'=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_{k'}} \right)$$

$$Q(q) = \frac{1}{N^2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{i'} \mathbf{A}_i} \right) P(q) - \frac{1}{N} P(q)$$

$$\frac{d\sigma/d\Omega}{b^2 N n^2} = P(q) + NQ(q) = P(q) \times S(q) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-iq \cdot \mathbf{A}_{j'} \mathbf{A}_j} \\ S(q) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{i'=1}^N e^{-iq \cdot \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'}} \end{cases}$$

$P(q)$ est le *facteur de forme* et $S(q)$ est le *facteur de structure* qui contient l'information sur les corrélations entre les positions des centres de gravité des objets.

On vient de montrer que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = b^2 n^2 N P(q) S(q)$$

En isolant le terme $i = i'$ pour lequel $e^{-iq \cdot \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'}} = 1$ dans $S(q)$:

$$S(q) = \sum_{i=1}^N \left(1 + \sum_{i' \neq i} e^{-iq \cdot \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'}} \right) = 1 + \sum_{i=1}^N \left(\sum_{i' \neq i} e^{-iq \cdot \mathbf{A}_i \mathbf{A}_{i'}} \right)$$

- $qR \gg 1$: $S(q \rightarrow \infty) = 1$ et on ne voit que le facteur de forme $P(q)$
- $q \rightarrow 0$: $P(q \rightarrow 0) = 1$ et on ne voit que le facteur de forme $S(q)$

D. Diffusion et fluctuations

Soit un gaz de n centres diffuseurs de longueur de diffusion b et de volume v dans un volume V . La fraction volumique occupée par les centres diffuseurs est : $\phi = Nv/V$.

On discrétise l'espace en différentes cases auxquelles on associe une longueur de diffusion. La section efficace différentielle de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \left\langle \sum_i \sum_j b_i b_j e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle = \sum_i \sum_j \langle b_i b_j \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

La longueur de diffusion b_i d'un élément de volume v au point \mathbf{r}_i peut s'écrire $b_i = \langle b \rangle + \Delta b_i$ où $\langle b \rangle = b\phi$.

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle \Delta b_i \Delta b_j \rangle + \langle b \rangle^2 + 2\langle \Delta b_i \rangle \langle b \rangle = \langle \Delta b_i \Delta b_j \rangle + \langle b \rangle^2 \quad \text{car } \langle \Delta b_i \rangle = 0$$

Le milieu étant homogène,

$$\sum_i \sum_j \langle b \rangle^2 e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = 0$$

On obtient finalement :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = \sum_i \sum_j \langle \Delta b_i \Delta b_j \rangle e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}$$

Seules les *fluctuations*, spatiales ou temporelles, de longueurs de diffusion contribuent à l'intensité diffusée.

$\langle \Delta b_i \Delta b_j \rangle / b^2 = \langle \Delta \phi_i \Delta \phi_j \rangle$ est la *fonction de corrélation de paires* des fluctuations de densité du gaz et $\phi_i = \phi(\mathbf{r}_i)$ vaut 1 si l'élément de volume au point \mathbf{r}_i contient un diffuseur et 0 sinon.

Finalement, on a :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = b^2 V \times TF(\langle \Delta \phi(\mathbf{0}) \Delta \phi(\mathbf{r}) \rangle)$$

où V est le volume de l'échantillon.

Pour un gaz parfait, la fonction d'autocorrélation est nulle sauf pour $r < v^{1/3}$, ce que l'on peut écrire $\langle \Delta \phi(\mathbf{0}) \Delta \phi(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Delta \phi^2 \rangle \delta(\mathbf{r})$ et :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) = b^2 V v \langle \Delta \phi^2 \rangle$$

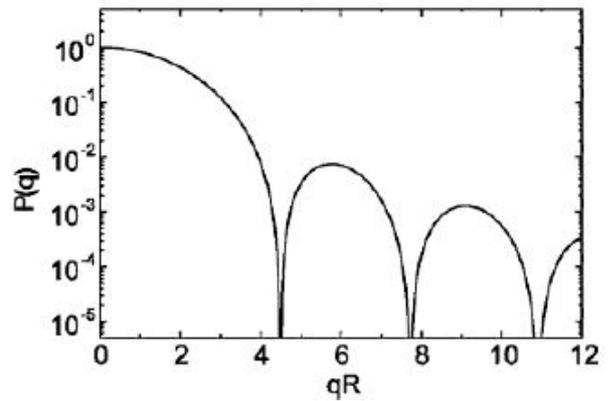
E. Cas des sphères pleines

Les diffuseurs élémentaires sont répartis uniformément à l'intérieur d'une sphère de rayon R .

$$P(q) = V^2 \left[3 \frac{\sin qR - qR \cos qR}{(qR)^3} \right]^2$$

A petit q (domaine de Guinier $qR \ll 1$) :

$$P(q) = \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \approx 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}$$



où R_g est le *rayon de giration* :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i \langle r_i^2 \rangle = \sqrt{\frac{3}{5}} R \quad \text{avec} \quad \sum_i r_i = \mathbf{0}$$

F. Généralisation

On peut calculer le facteur de forme d'objets plus complexes : sphère creuse, cylindre plein ou creux, cube...

L'intensité diffusée (en cm^{-1}) s'écrit toujours :

$$I(\mathbf{q}) = b^2 n^2 N P(q) S(q) = \frac{b^2}{v^2} N n^2 v^2 \times P(q) \times S(q)$$

En régime dilué, la diffusion aux petits angles renseigne sur la taille et sur la forme des objets diffusants (grâce à $P(\mathbf{q})$) et leur masse (connaissant n via le facteur N^2).

En régime concentré, on accède au facteur de structure $S(\mathbf{q})$ (en normalisant l'intensité par celle d'un échantillon dilué) qui renseigne sur les interactions entre objets diffusants.

6.3 Les cristaux liquides

A. Introduction

Un cristal liquide est un état de la matière qui combine les propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé. On parle aussi de *mésophase*.

Découverte : Otto Lehmann (1889), benzoate de cholestérol (substance fluide biréfringente²³) puis études structurales par Georges Friedel dans les années 1910-1920.

En 1968, Pierre-Gilles de Gennes (Prix Nobel de physique en 1991) montre l'analogie entre des changements d'états dans les cristaux liquides et la transition métal normal-supraconducteur.

La première montre à cristal liquide (Seiko) a été créée en 1973.

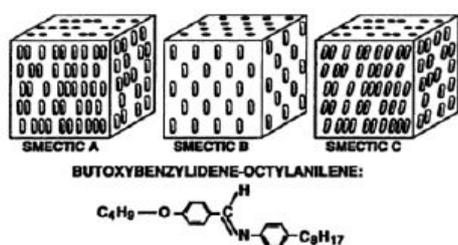
B. Les deux grandes familles de cristaux liquides

Systèmes composés de molécules de formes allongées ou circulaires (anisotropie de forme) favorisant un comportement directionnel collectif.

On distingue deux grandes familles de cristaux liquides :

- *Les cristaux liquides thermotropes* qui sont des systèmes à un composant dont le comportement de phase dépend de la température.
- *Les cristaux liquides lyotropes* qui sont des systèmes à plusieurs composants (dans un solvant) et dont le comportement de phase dépend de la température et de la concentration.

C. Exemples de cristaux liquides thermotropes



LC	Phase transitions	ΔH (kcal/mol)
1CB	K 109 I	5.4
2CB	K 75 I	4.1
3CB	K 66 N(25.5) I	6.4
4CB	K 48 N (16.5) I	5.5
5CB	K 24 N 35.3 I	4.1
6CB	K 14.5 N 29 I	5.8
7CB	K 30 N 42.8 I	6.2
8CB	K 21.5 S _A 33.5 N 40.5	
9CB	K 42 S _A 48 N 49.5 I	
10CB	K 44 S _A 50.5 I	
11CB	K 53 S _A 57.5 I	
12CB	K 48 S _A 58.5 I	

²³ La biréfringence est la propriété physique d'un matériau dans lequel la lumière se propage de façon anisotrope. Dans un milieu biréfringent, l'indice de réfraction n'est pas unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Un effet spectaculaire de la biréfringence est la double réfraction par laquelle un rayon lumineux pénétrant dans le cristal est divisé en deux.

D. Quelques propriétés de l'état nématique

C'est la phase la plus proche du liquide isotrope. Les molécules (bâtonnets ou disques) présentent uniquement un ordre d'orientation que l'on peut caractériser par un paramètre d'ordre :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

où θ est l'angle entre le grand axe et la direction moyenne qu'on appelle *directeur* n .

La phase nématique est biréfringente, c'est un milieu optiquement uniaxe positif. La viscosité est anisotrope.

Ex : 5CB, $n_o = 1.5309$ et $n_e = 1.7063$ d'où $\Delta n = 0.1754$.

Il ne faut pas imaginer les molécules figées comme dans un cristal, elles diffusent comme dans un liquide mais conservent globalement une direction unique.

Si les nématiques sont chiraux²⁴, ils peuvent s'arranger de manière périodique, en hélice. Cette phase est appelée phase nématique hélicoïdale (ou phase *cholestérique*), elle est caractérisée par le pas « cholestérique », c'est-à-dire la distance entre deux couches parallèles. Cette caractéristique donne à cette phase des propriétés optiques utilisées dans diverses applications.

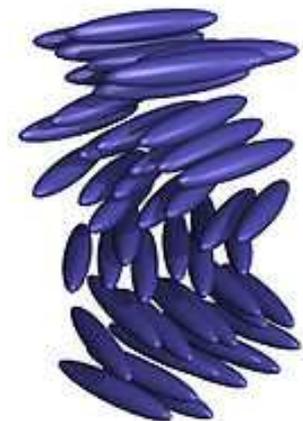
- *Ancrage* :

Lorsqu'on confine un cristal liquide entre deux lames de verres, l'état de surface des lames va influencer l'orientation du directeur. En traitant de manière appropriée les surfaces on peut favoriser près des surfaces une orientation privilégiée : on parle d'*ancrage*.

On distingue deux types d'ancrage :

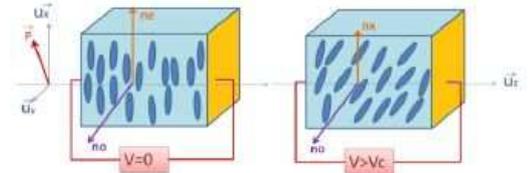
- Ancrage planaire : le directeur est parallèle au plan des lames.
- Ancrage homéotrope : le directeur est perpendiculaire au plan des lames.

²⁴ En chimie, un composé chimique est biréfringent est chiral s'il n'est pas superposable à son image dans un miroir.



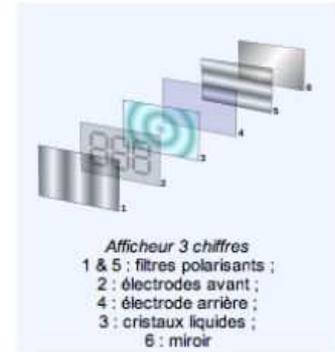
- *Transition de Fredericks :*

Considérons une cellule contenant un cristal liquide nématique et traitée pour favoriser un ancrage planaire. L'alignement favorisé aux interfaces se prolonge dans le volume du fait de l'élasticité du cristal liquide.



Si on applique un champ électrique perpendiculaire, les molécules vont avoir tendance à s'aligner dans la direction du champ. Le basculement se produira pour un champ seuil.

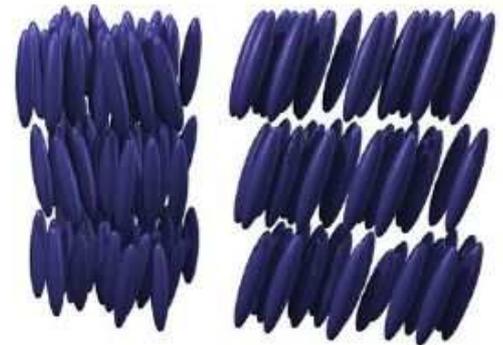
Ce principe est à la base des afficheurs à cristal liquide.



E. Quelques propriétés de l'état smectique

Dans la phase smectique, les molécules sont non seulement orientées dans une même direction mais aussi organisées en couches. Elles possèdent donc un ordre de position, en plus d'un ordre d'orientation.

Dans ces couches, les molécules peuvent se déplacer comme dans un liquide, mais le saut d'une molécule d'une couche à une autre demande une énergie très élevée. Au sein de la couche, les molécules tendent à garder une orientation commune.



phases SmA et SmC

On observe plusieurs types d'ordre smectique, les principales étant

- Smectic A ou SmA : molécules perpendiculaires aux couches
- Smectic B ou SmB : molécules perpendiculaires aux couches mais ordre de position hexagonal compact d'une couche à l'autre
- Smectic C ou SmC : molécules inclinées dans le plan des couches

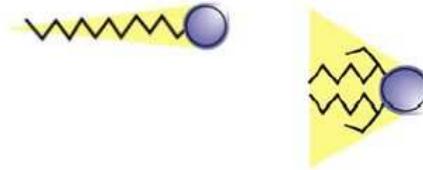
F. Les cristaux liquides lyotropes

Ce sont des *solutions* comportant *plusieurs composants* et présentant des propriétés de cristal liquide.

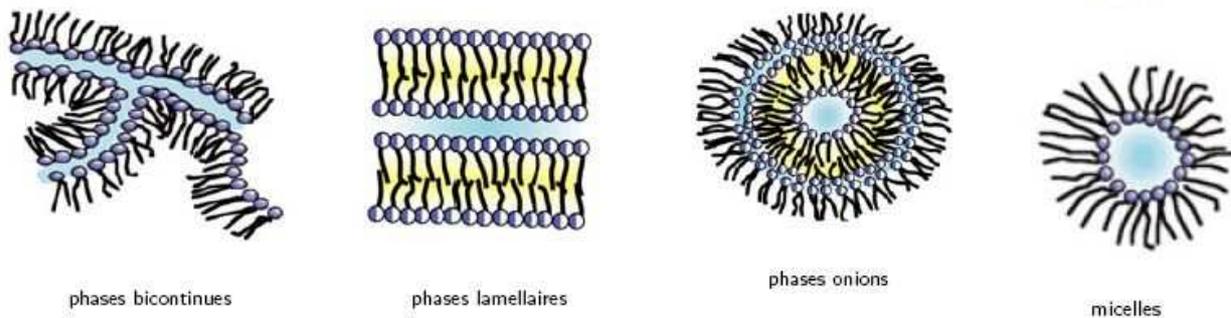
Par rapport aux cristaux liquides thermotropes, ils possèdent un degré de liberté supplémentaire : la *concentration*.

Les molécules mésogènes, qui sont les molécules à l'origine du cristal liquide, sont des molécules amphiphiles²⁵, tensioactives (savons, phospholipides,...) qui possèdent :

- Une partie hydrophile²⁶
- Une partie hydrophobe²⁷



En augmentant la concentration, les molécules amphiphiles s'auto-assemblent pour former des structures sphéroïdes, les micelles puis des phases colonnaires hexagonales puis des phases lamellaires (ex : membranes et liposomes).



6.4 Les polymères

A. Introduction

Un polymère est une *macromolécule* constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère ; les monomères étant reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Découverte : dans les années 1920-1930 par Hermann Staudinger (prix Nobel de chimie en 1953).

On distingue :

- Les homopolymères : un seul type de monomère
- Les hétéropolymères ou copolymères : plusieurs types de monomères

Classement thermomécanique : thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères.

On décrit les polymères par la physique statistique.

²⁵ Une molécule est amphiphile ou amphipathique lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

²⁶ Un composé est dit hydrophile (littéralement : qui a de l'affinité pour l'eau) quand il absorbe l'eau.

²⁷ Un composé est dit hydrophobe ou lipophile quand il est soluble dans les corps gras mais insoluble dans l'eau.

- Quelques exemples :

- PE : polyéthylène (emballage)
- PP : polypropylène (plomberie)
- PVC : polychlorure de vinyle (chaussures, disques)
- PTFE : polytétrafluoroéthylène ou Téflon (anti-adhésif)
- PS : polystyrène (emballage)
- POE : polyoxyde d'éthylène (cosmétiques)
- PMMA : polyméthacrylate de méthyle ou Plexiglas
- Polyamides dont nylon (fibres synthétiques)

- Masses moléculaires :

En général, après une réaction de polymérisation on se retrouve avec un mélange de N_i chaînes de masse M_i .

La masse moyenne en nombre est définie par :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

On peut aussi définir une masse moyenne en poids par :

$$\overline{M}_w = \sum_i w_i M_i = \frac{\sum_i C_i M_i}{\sum_i C_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

où $w_i = C_i/C = C_i/\sum_i C_i$ est la fraction massique.

- Degré de polymérisation :

Le degré de polymérisation \overline{DP}_n est défini par :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{masse du polymère}}{\text{masse du motif}} = \frac{\overline{M}_n}{m}$$

Il définit la longueur d'une chaîne polymère. Il s'agit du nombre d'unités monomères (unités répétitives) constitutives de cette chaîne.

L'indice de polymolécularité I_p est défini par :

$$I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

Il vaut généralement entre 2 et 20.

B. Structure et conformation

Une fois connus le motif et le nombre de répétitions de ce motif se pose le problème de la structure tridimensionnelle ou *conformation*.

- Conformation locale : orientation relative des segments de chaînes et des groupes latéraux (structure covalente locale, interaction entre atomes et groupes non liés).
- Conformation globale : à l'échelle de la chaîne, disposition relative des atomes constituant à l'ossature de la chaîne (structure covalente, interactions intra et inter-moléculaires, solvant).

Structures linéaires (collier de perles) ou branchées.

Copolymères alternés, à blocs, statistiques.

Lorsque les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons, on parle de réseau macromoléculaire ou de gel suivant le degré d'ordre.

C. Polymères linéaires

- *Notion de maillon statistique :*

La rigidité d'un monomère influence l'orientation des monomères voisins. Cette corrélation d'orientation décroît avec la distance sur une longueur caractéristique : *longueur de persistance* l_0 .

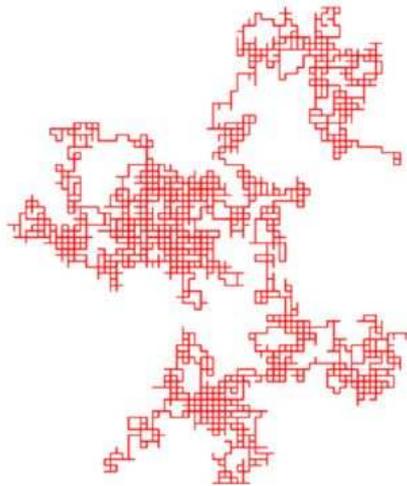
- *Chaîne idéale gaussienne :*

La probabilité que le $N^{\text{ème}}$ maillon soit à une distance r de l'origine obéit à une loi normale de moyenne nulle et de variance N . La distance bout à bout :

$$\mathbf{R} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N$$

est telle que $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$ et $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Na$. La taille de la pelote que forme la chaîne est donc :

$$\mathcal{R} = \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = l_0 N^v \quad \text{avec } v = 1/2$$



Polymère gaussien sur un réseau 2d

- *Chaîne gonflée ou à volume exclu:*

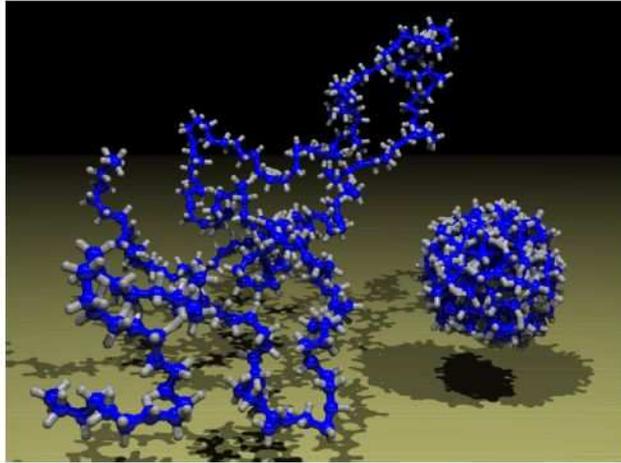
En réalité, il existe des interactions répulsives entre maillons qui engendrent un gonflement de la conformation de la chaîne. Le traitement approché de ces interactions effectué par Paul Flory dans les années 40 conduit à :

$$v \simeq \frac{3}{5} \text{ chaîne gonflée}$$

- *Chaîne globulaire :*

Lorsque les interactions attractives entre maillons dominant, la chaîne s'effondre sur elle-même et adopte une conformation compacte globulaire. On montre dans ce cas :

$$v \simeq \frac{1}{3} \text{ chaîne globulaire}$$



Conformations gonflée et globulaire

- Ordres de grandeur :

- Degré de polymérisation :

Considérons une chaîne de polyéthylène $-(-CH_2 - CH_2 -)_n-$ de masse molaire $M = 50\,176\text{ g/mol}$.

La masse molaire m d'un monomère est :

$$m = 4 \times 1 + 2 \times 12 = 28\text{ g/mol}$$

On en déduit le nombre de monomères dans la chaîne $N = M/m = 1792$.

- Taille des pelotes :

La longueur d'une liaison $-C - C -$ est de l'ordre de $a = 154\text{ pm}$. Si on prend cette longueur comme longueur de persistance l_0 , on trouve \mathcal{R}

$$l_0 N^{1/2} \simeq 6.5\text{ nm} \quad l_0 N^{3/5} \simeq 13.8\text{ nm} \quad l_0 N^{1/3} \simeq 1.9\text{ nm}$$

D. Polymères en solution

Dans la pratique, les chaînes sont souvent dispersées dans un solvant et la conformation résulte du bilan des interactions :

- Interaction monomère- monomère
- Interaction monomère-solvant
- Interaction solvant-solvant

Paramètre effectif d'interaction : *paramètre de Flory-Huggins*

- *Bon solvant* : un monomère s'entoure de molécules de solvant → interaction répulsive.
- *Solvant Θ* : le bilan des interactions est nul (pour une température précise Θ).
- *Mauvais solvant* : les interactions effectives sont attractives (mauvais solubilisation).

E. Polymères branchés et transition sol-gel

Certaines molécules peuvent se lier à plusieurs autres pendant la polymérisation : → structures branchées et réticulées, de tailles largement distribuées et augmentant avec l'avancement de la réaction.

Tant que l'ensemble des macromolécules reste soluble, on parle de *sol*. Lorsque la plus grande des macromolécules acquiert une taille macroscopique et connecte les bords du récipient qui contient le bain de réaction, on obtient un *gel* (résine thermodurcissable).

La transition sol-gel qui est une forme de transition d'un état liquide à un état solide est bien décrite par les modèles de percolation²⁸ (de Gennes et Stauffer, 1976).

Les modèles de percolation permettent d'obtenir la fonction de distribution $p(N)$ du nombre de monomères de chaque macromolécule et de connaître la façon dont ils occupent l'espace. On trouve une loi de puissance pour $p(N)$:

$$p(N) \propto N^{-\tau} \quad \text{avec} \quad \tau = 2.20$$

On peut aussi estimer une taille caractéristique \mathcal{R} en calculant la moyenne quadratique des distances entre monomères (rayons de giration) qui suit également une loi de puissance :

$$\mathcal{R} \propto N^{1/d_f} \quad \text{avec} \quad d_f = 2.50$$

où d_f est la dimension fractale des macromolécules.

F. Diffusion aux petits angles

En régime dilué, l'intensité diffusée est proportionnelle au facteur de forme :

$$P(q) = \frac{1}{n^2} \sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n e^{-iq \cdot A_{j'} A_j}$$

²⁸ La percolation est un processus physique critique qui décrit, pour un système, une transition d'un état vers un autre.

Lorsque $qR_g \ll 1$:

$$P(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3}$$

Dans le régime intermédiaire $a \ll q^{-1} \ll R_g$, on sonde l'intérieur de la chaîne. Le calcul a été fait par Debye :

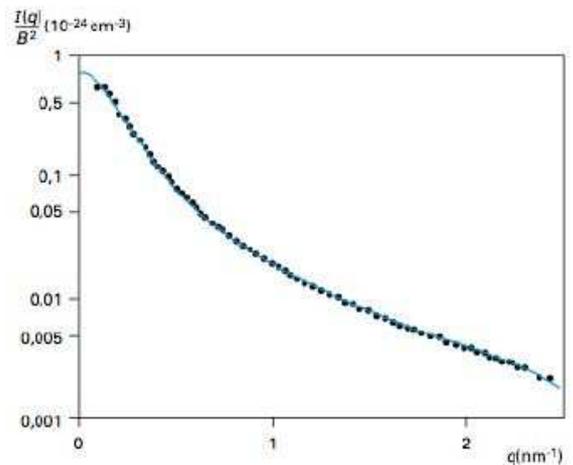
$$P(q) \sim \frac{3}{nq^2 a^2} \quad \text{du type } q^{-1/\nu}$$

DNPA avec des chaînes deutérées.

$$I(q) = \frac{kB^2}{V} \phi(1 - \phi)n^2 NP(q)$$

où k est une fonction d'appareil, B est le contraste entre H et D , n est le nombre de chaînes, N est le nombre de monomères par chaîne et ϕ est la proportion (en nombre) de chaînes deutérées.

L'ajustement de la courbe donne la masse moyenne en poids \overline{M}_w , le rayon de giration R_g , la longueur de persistance l_0 et l'exposant ν .



Intensité diffusée par un échantillon de PS avec 13% de chaînes

6.5 Les colloïdes

A. Introduction

On désigne généralement par le terme *colloïde* une substance liquide qui contient en suspension des particules suffisamment fines (typiquement entre 2 nm et 200 nm) pour que le mélange soit homogène.

On parle de *dispersions colloïdales* lorsque les particules solides sont suffisamment petites pour que le mouvement brownien compense la gravité (typiquement 10 nm). Pour des particules plus grosses, on parle de *suspension*.

De manière plus générale, on a tendance à qualifier de colloïde un ensemble d'objets mésoscopiques (particules solides, gouttelettes, bulles, macromolécules, micelles...) dispersés dans un fluide.

B. Interactions interparticulaires

En l'absence d'interaction, le comportement attendu est similaire à celui d'un gaz parfait. En pratique :

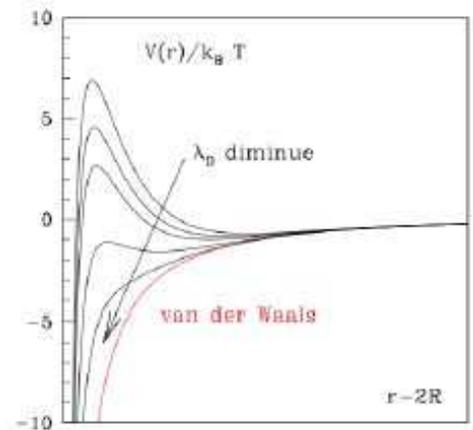
- Exclusion stérique (répulsion)
- Forces de Van der Waals (attractions)
- Forces dues aux charges de surface (ionisation de surface)
- Forces dues à une couche de polymère greffée (stabilisation stérique)

C. Théorie DLVO pour les particules chargées

Théorie due à Derjaguine, Landau, Verwey, Overbeek prenant en compte les interactions attractives de Van der Waals et les répulsions électrostatiques :

$$V(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right] + \frac{Z'^2 e^2 \exp(-\kappa_D r)}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Existence d'une barrière de potentiel qui s'effondre lorsqu'on ajoute du sel en solution = floculation.

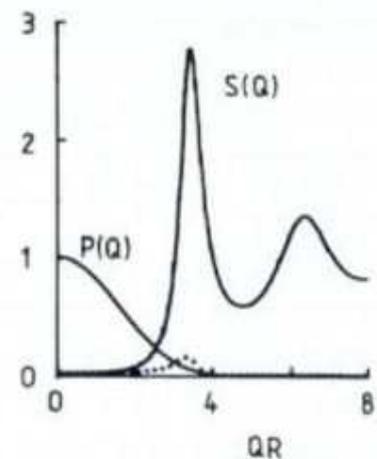


D. Diffusion aux petits angles

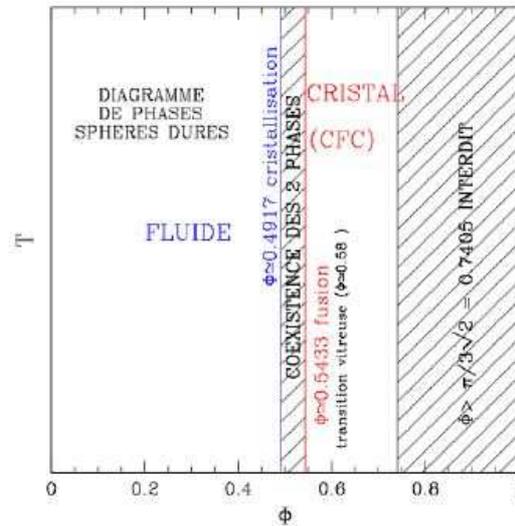
Pour étudier la morphologie des particules colloïdales tout comme pour sonder l'organisation spatiale des particules induite par les interactions, la diffusion aux petits angles est un outil privilégié.

$$I(q) = NV_p b^2 P(q) S(q)$$

L'avantage des colloïdes par rapport aux systèmes atomiques et moléculaires est que l'on peut modéliser le potentiel (attractif, répulsif, anisotrope...) en jouant sur les paramètres physico-chimiques pour créer des états variés et exotiques.



E. Diagramme de phase



F. Les ferrofluides ²⁹

Ce sont des dispersions stables de nanoparticules magnétiques (souvent oxyde de fer = ferrimagnétique) de diamètre de l'ordre de 10 nm dans un solvant (eau ou huile).

Les particules portant un moment magnétique géant confèrent au liquide une extrême sensibilité à l'application d'un champ magnétique extérieur.

Créés dans les années 60, ils ont été et sont encore à l'origine de nombreuses applications



6.6 Conclusion

La diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles est la technique privilégiée pour étudier la morphologie des objets constituant la matière molle et leurs interactions.

La matière molle est un domaine de recherche très actif à l'interface entre physique, chimie, biologie intégré maintenant au domaine des nanosciences.

La compréhension des interactions responsables de la multi-structuration et de l'autoassemblage de la matière aux échelles mésoscopiques est source d'innovations importantes (nouveaux matériaux, capteurs, actuateurs, nouvelles stratégies thérapeutiques...)

²⁹ Voir Annexe K - Les ferrofluides

Chapitre 7

Les ferrofluides

7.1 Introduction

Ce sont des colloïdes magnétiques³⁰ constitués de nanoparticules magnétiques (d'un diamètre de 10 nm environ) portant un moment magnétique permanent, dispersées dans un liquide.

Dans le champ magnétique inhomogène $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ d'un aimant permanent, un ferrofluide s'aimante et subit une force d'attraction :

$$\mathbf{F} = (M \cdot \text{grad})\mathbf{B}$$

capable, dans certains cas, de vaincre la gravité.



La première synthèse d'un ferrofluide date de 1963 et a été réalisée par Stephen Papell (NASA) en mélangeant de la poudre de magnétite et du kérosène en présence d'acide oléique (huile).

Quelques applications

- Impression de billets : les billets de 1 \$ sont attirés par un aimant.
- Joints pour disques durs : lubrification et étanchéité des axes de moteur de disques durs.
- Enceintes audio : amortissement et transfert thermique au sein des enceintes audio haute qualité
- Amortisseurs de voiture : ajustement de la viscosité par un champ magnétique.
- Médecine : tri cellulaire, agents de contraste en IRM, oncologie.



Berger, J. Chem. Ed. 76, 943 (1999)



³⁰ Voir Annexe K - Les ferrofluides

7.2 Synthèse et caractérisation

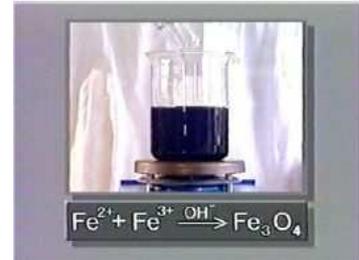
A. Synthèse de ferrofluides aqueux

Obtention de la magnétite Fe_3O_4 par coprécipitation d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} en milieu alcalin.



A l'issue de la synthèse, le précipité est séparé de la solution par décantation magnétique puis mélangé à de l'acide nitrique pour oxyder partiellement la magnétite en maghémite $\gamma - Fe_2O_3$. Puis oxydation totale par ajout de nitrate de fer.

Au final, on obtient un ferrofluide dit « acide » stable à un pH environ égal à 2.



B. Caractérisation structurale et morphologique

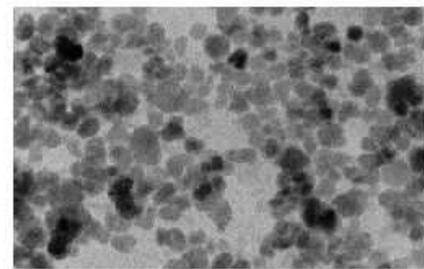
Pour identifier la phase cristalline, on utilise la diffraction de rayons X sur poudre.

Pour caractériser la morphologie des particules, on utilise la microscopie électronique en transmission³¹ (TEM).

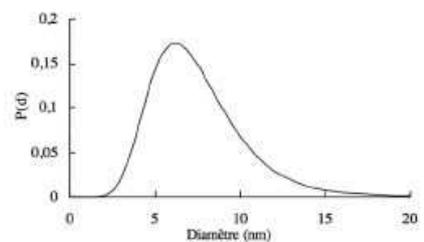
Pour caractériser la distribution en taille des particules, on réalise un comptage des particules en fonction de leurs tailles puis on ajuste l'histogramme obtenu par une distribution log-normale.

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}\left(\ln\frac{d}{d_0}\right)^2\right]$$

Les particules sont caractérisées par le couple (σ, d_0) .



Cliché de TEM d'un échantillon de ferrofluide de maghémite $d_0 = 7$ nm, $\sigma = 0.4$

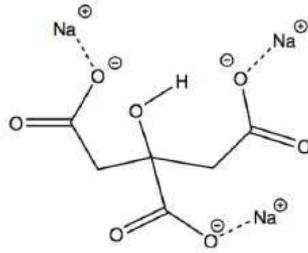


Distribution log-normale pour $d_0 = 7$ nm, $\sigma = 0.4$

C. Stabilisation électrostatique à pH neutre

Pour stabiliser les particules à pH = 7, il est nécessaire de fonctionnaliser leur surface en utilisant un ligand particulier : le citrate.

³¹La microscopie électronique en transmission consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et d'utiliser un système de lentilles magnétiques pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.



On ajoute une quantité donnée de citrate de trisodium au ferrofluide et on agite à chaud. L'excès de citrate est éliminé par lavage.

A l'issue de cette étape, les ions citrates sont adsorbés³¹ en surface (il en reste aussi en solution) et confèrent aux particules une charge négative. Sur le plateau de l'isotherme d'adsorption, la densité de charge vaut $-2e/nm^2$.

Les particules étant électriquement chargées en surface et dispersées dans une solution ionique, les interactions électrostatiques répulsives entre particules vont être écrantées. Le paramètre gouvernant cet écrantage est la *force ionique*.

L'interaction coulombienne écrantée s'écrit :

$$\frac{U_{eff}}{k_B T} = \frac{Z_p^2 l_B}{r} \frac{\exp(-\kappa(r-d))}{(1 + \kappa d/2)^2}$$

où Z_p est la charge effective des particules, $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T$ est la longueur de Bjerrum et $\kappa = \sqrt{4\pi l_B \sum_i n_i z_i^2}$ est l'inverse de la longueur de Debye.

Lorsqu'on augmente la concentration en ions n , la longueur de Debye diminue et la portée des répulsions aussi !

D. Fraction volumique

La concentration en nanoparticules peut être déterminée par dosage chimique du fer.

$$\phi[\%] = \frac{(2M_{Fe} + 3M_O)[Fe]}{\rho_{Fe_2O_3}} = 1.577[Fe] \text{ en mol/L}$$

La fraction volumique peut être augmentée par compression osmotique³³.

³²L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

³³L'osmose est un phénomène de diffusion de la matière mis en évidence lorsque des molécules de solvant traversent une membrane semi-perméable qui sépare deux liquides dont les concentrations en produits dissous sont différentes. La différence de concentration provoque une différence de pression osmotique qui engendre un déplacement du solvant à travers la membrane.

7.3 Propriétés physiques à l'ambiante

A. Propriétés magnétiques³⁴

En présence d'un champ magnétique appliqué, les moments magnétiques μ des particules s'orientent dans la direction du champ et le liquide s'aimante. En régime dilué, on peut négliger les interactions magnétiques et le comportement est superparamagnétique³⁵ :

$$M(H) = m_s \phi L_1 \left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right)$$

où $L_1(\xi) = th^{-1}(\xi) - \xi^{-1}$ et $\mu = m_s \phi$, avec ϕ , l'aimantation à saturation du matériau magnétique.

En réalité, il faut tenir compte de la distribution en tailles $P(d)$ des particules.

L'aimantation d'une assemblée de particules peut être décrite par :

$$M(H) = m_s \frac{\int d^3 L_1(\xi(d)) P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}$$

$$\text{où } \xi(d) = \frac{\mu(d) \mu_0 H}{k_B T}.$$

En choisissant une distribution log-normale a priori, on peut ajuster les données expérimentales et en déduire ses paramètres d_0^{mag} et σ^{mag} .

A faible champ, la pente de la courbe d'aimantation M/H donne la susceptibilité magnétique χ .

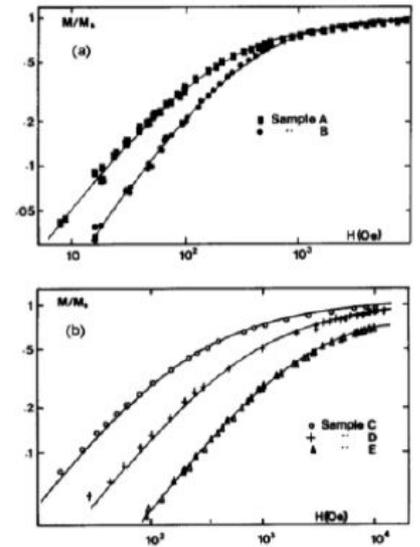
En régime dilué,

$$\chi = \frac{M}{H} = m_s \phi \frac{\mu \mu_0}{3 k_B T} = \frac{\mu^2 \mu_0}{3 k_B T \bar{r}^3}$$

où \bar{r} est la distance inter particule.

Elle permet de calculer le paramètre d'interaction dipolaire :

$$\gamma = \frac{U_{dd}}{k_B T} = \frac{\mu^2 \mu_0}{k_B T \bar{r}^3} = 3\chi$$



Bacri et al., JMMM 1986

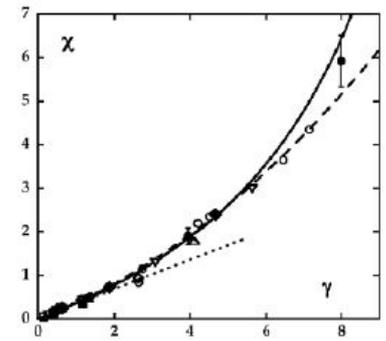
³⁴ Voir Annexe L - Définitions importantes en magnétisme

³⁵ Voir Annexe K - Les ferrofluides

En régime concentré, on ne peut plus négliger les interactions dipôle-dipôle magnétiques entre particules. Ces interactions se traduisent par une augmentation de la susceptibilité.

Pour donner quelques ordres de grandeur, pour $m_s = 3 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ (maghémite) et $d = 10 \text{ nm}$, on trouve $\chi/\phi \sim 5$ soit $\chi \sim 1$ pour $\phi = 20 \%$ et $\gamma \sim 1.7$.

Bien sûr, ces interactions dépendent très fortement de la taille puisque γ est proportionnel à μ^2 donc à d^6 .



Gazeau et al., JPCM 2003

B. Propriétés magnéto-optiques

Expérimentalement, on observe que les particules magnétiques synthétisées par le procédé Massart possèdent une anisotropie optique uniaxe ou biréfringence $\delta n_s = n_{\parallel} - n_{\perp}$.

Elles possèdent aussi une énergie d'anisotropie magnétique $U = -E_a(\mathbf{e} \cdot \mathbf{n})^2$ qui couple l'orientation du moment magnétique $\boldsymbol{\mu} = \mu \mathbf{e}$ à la direction de l'axe optique \mathbf{n} .

L'application d'un champ magnétique induit une orientation des moments magnétiques qui induit en retour une orientation des axes optiques et le milieu devient macroscopiquement biréfringent.

Le traitement statistique du problème permet de calculer :

$$\Delta n(H) = \delta n_s \phi \left[\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right] L_2 \left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right)$$

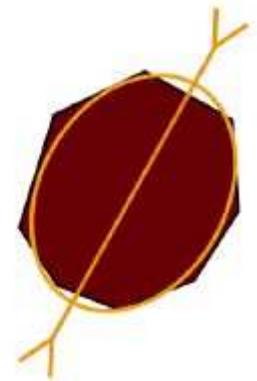
où $L_2(\xi) = 1 - 3L_1(\xi)/\xi$ est la seconde fonction de Langevin et $\sigma = E_a/k_B T$.

Le terme $R(\sigma) = \int_0^1 e^{\sigma x^2} dx$ permet de prendre en compte le couplage lié à l'énergie d'anisotropie.

- $\sigma \rightarrow \infty$: dipôle dur, \mathbf{n} et $\boldsymbol{\mu}$ sont alignés.
- $\sigma \leq 1$: dipôle mou, \mathbf{n} peut fluctuer autour de $\boldsymbol{\mu}$.

En intégrant ce terme avec δn_s , dans une biréfringence spécifique $\delta n_{\sigma}(\sigma)$ qui dépend de l'énergie d'anisotropie, on se ramène à une expression similaire à celle de l'aimantation :

$$\Delta n(H) = \delta n_{\sigma}(\sigma) \phi L_2 \left(\frac{\mu \mu_0 H}{k_B T} \right)$$

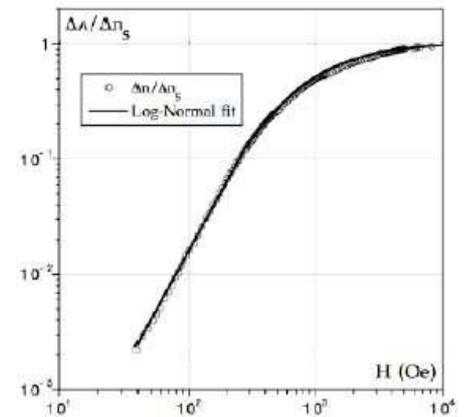


Pour une assemblée de particules distribuées en tailles, on peut écrire :

$$\Delta n(H) = \delta n_0 \frac{\int d^3 L_2(\xi(d)) P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}$$

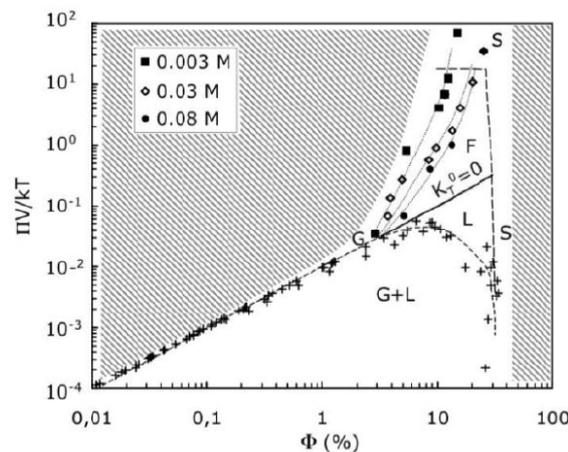
où $\xi(d) = \frac{\mu(d)\mu_0 H}{k_B T}$.

En choisissant une distribution log-normale a priori, on peut ajuster les données expérimentales et en déduire ses paramètres d_0^{bir} et σ^{bir} .



7.4 Propriétés structurales à l'ambiante

A. Diagramme de phases

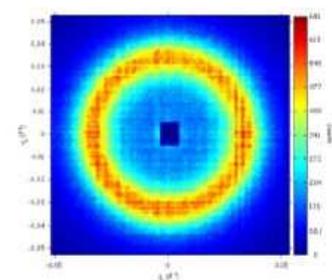


B. Diffusion aux petits angles

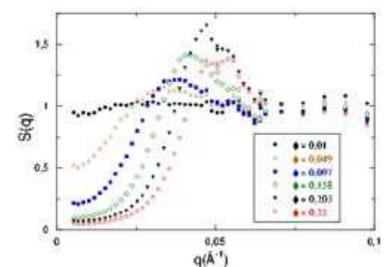
Le ferrofluide étant constitué de nanoparticules magnétiques, la technique privilégiée pour l'étude de la microstructure est la diffusion aux petits angles.

L'intensité diffusée donne accès au facteur de forme $P(q)$ des particules en régime dilué et au facteur de structure $S(q)$.

En régime dilué, le comportement est celui d'un gaz. Lorsque la concentration augmente, le fluide se structure avec l'apparition d'un pic de corrélation qui traduit un ordre à courte portée limité ici aux premiers voisins.



Spectre de SANS sur un ferrofluide à $\phi = 13\%$ (G. Mériquet, thèse)



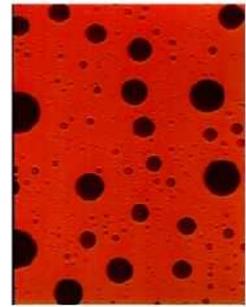
Facteurs de structure de ferrofluides de fractions volumiques croissantes (G. Mériquet, thèse)

C. Zone biphasique et transition fluide-solide

En jouant sur la fraction volumique ϕ et la force ionique I , on peut induire des transitions de phases colloïdales.

Par exemple, l'ajout de sel (augmentation de la force ionique) permet de renforcer l'écrantage des répulsions électrostatiques et peut induire une séparation de phases voire une agrégation des particules.

L'augmentation de la fraction volumique à force ionique constante induit une transition fluide-solide qui s'apparente à une transition vitreuse³⁶.



10 μm

Coexistence liquide-gaz colloïdal dans un ferrofluide (E. Dubois, thèse)



Transition fluide-solide dans un ferrofluide (G. Mériquet, thèse)

7.5 Propriétés magnétiques à basses températures

A. Fluctuations magnétiques

Dans un ferrofluide à l'ambiante, le moment magnétique des nanoparticules peut tourner suivant deux modes distincts :

- Le mode de Brown correspond à une rotation du moment par rotation de la particule.
- Le mode de Néel correspond à une rotation du moment à l'intérieur de la particule sans rotation de celle-ci :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a(d)}{k_B T}\right) \quad \text{avec } \tau_0 \sim 10^{-9} \text{ s}$$

B. Ferrofluides gelés

A basses températures, dans un ferrofluide gelé, seul le mode de Néel est actif et τ_N augmente lorsque T diminue.

Pour $k_B T \gg E_a$, les fluctuations sont rapides et le comportement du système correspond au comportement d'équilibre superparamagnétique.

³⁶ Dans un verre, la transition vitreuse désigne le passage de l'état solide à un état de fluide visqueux provoqué par un changement de température.

Pour $k_B T \ll E_a$, les fluctuations sont lentes et le système ne peut atteindre l'équilibre sur des échelles de temps expérimentaux. Le système est dans un état « bloqué » hors d'équilibre.

On définit une température de blocage T_b par :

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a(d)}{k_B T_b}\right) = t_{exp}$$

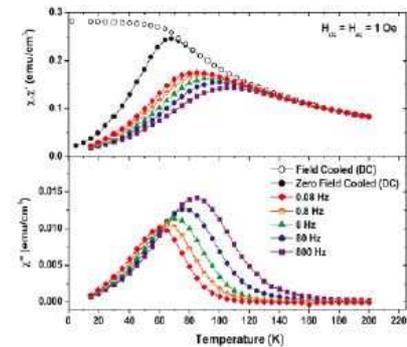
où t_{exp} est égal au temps de mesure (soit environ 100 s pour une mesure de M).

C. Transition verre de superspins

En régime concentré, les interactions dipôle-dipôle magnétiques deviennent importantes. Le ralentissement des fluctuations est plus rapide que le prédit la loi de Néel. On observe une transition de phase magnétique.

Le système étant désordonné (désordre de position des particules, d'orientation des particules et de moment magnétique), il doit adopter une configuration qui minimise les interactions aléatoires.

L'état à basses températures est un état verre de superspins.



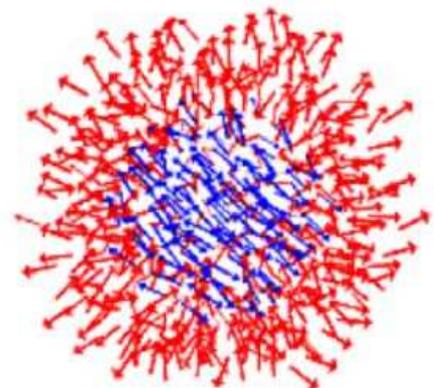
Maghémite dans le glycérol
 $d_0=8.6$ nm, $\sigma=0.23$, $\phi=15\%$
 (E. Wandersman, thèse)

D. Effets de surface

On considère généralement les nanoparticules magnétiques de diamètre inférieur à 20 nm comme des monodomaines magnétiques. C'est vrai en volume mais en surface les spins sont désordonnés.

Pour des petites nanoparticules, le nombre de spins en surface n'est plus négligeable devant les spins du cœur et ces effets deviennent prépondérants. Il faut adopter des modèles plus élaborés type cœur-coquille par exemple.

L'étude des propriétés magnétiques des nanoparticules en fonction de leur taille permet de mieux comprendre ces effets de surface.



Schématisme plus réaliste d'une nanoparticule magnétique

7.6 Conclusion

Les ferrofluides constituent un domaine de recherche très actif à l'interface entre la physique, la chimie et la biologie.

Sur le plan de la physique, ils se situent à l'interface entre la matière molle pour leurs aspects colloïdaux et la matière dure pour leurs propriétés magnétiques.

En tant qu'assemblées de nano-objets en interactions finement contrôlables par des paramètres physico-chimiques, ces systèmes présentent des transitions de phases et des comportements collectifs qui constituent un excellent objet d'étude pour les physiciens statisticiens.

Annexe A

Nombre de Reynolds

Le *nombre de Reynolds* représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

On le définit de la manière suivante :

$$Re_L = \frac{\rho UL}{\mu} = \frac{UL}{\nu}$$

Avec :

- U – la vitesse du fluide (m/s)
- L – la longueur caractéristique du phénomène (m)
- $\nu = \frac{\mu}{\rho}$ – la viscosité cinématique du fluide (m²/s)
- ρ – la masse volumique du fluide (kg/m³)
- μ – la viscosité dynamique du fluide (Pa.s ou Poiseuille : PI)

Le nombre de Reynolds représente également le rapport (qualitatif) du transfert par convection par le transfert par diffusion de la quantité de mouvement.

On distingue trois principaux régimes :

- Aux **faibles valeurs du Reynolds** (inférieures à 2000), les forces de viscosité sont prépondérantes, l'accélération convective étant négligée. On parle d'écoulement de Stokes. L'écoulement est laminaire. De plus, comme l'inertie est négligeable, l'écoulement du fluide est réversible. Cela donne lieu à des comportements surprenants : si les forces extérieures sont soudainement stoppées, le fluide s'arrête immédiatement. Qui plus est, si les forces extérieures sont inversées, le fluide repart en sens inverse.
- Aux **valeurs intermédiaires du Reynolds** (entre 2000 et 3000 environ), les forces d'inertie sont prépondérantes, mais l'écoulement reste laminaire. Cependant, il n'est plus réversible : si l'on stoppe les forces extérieures, le fluide continue partiellement sur sa lancée.
- Aux **fortes valeurs du Reynolds** (au-delà d'environ 3000, voire plus haut), les forces d'inertie sont si importantes que l'écoulement devient turbulent. Entre les régimes laminaire et turbulent, on parle de régime transitoire.

Annexe B

Atome de Bohr

Ce modèle est un complément du modèle planétaire d'Ernest Rutherford qui décrit l'atome d'hydrogène comme un noyau massif et chargé positivement, autour duquel se déplace un électron chargé négativement.

Le problème posé par ce modèle est que l'électron, charge électrique accélérée, devrait selon la physique classique, rayonner de l'énergie et donc finir par s'écraser sur le noyau.

Niels Bohr propose d'ajouter deux contraintes :

- L'électron ne rayonne aucune énergie lorsqu'il se trouve sur une orbite stable (ou orbite stationnaire). Ces orbites stables sont différenciées, quantifiées. Ce sont les seules orbites sur lesquelles l'électron peut tourner.
- L'électron ne rayonne ou n'absorbe de l'énergie que lors d'un changement d'orbite.

Lorsqu'on représente l'interaction entre les 2 particules, la seule force intervenant est celle de Coulomb. Le PFD et le TEC donne :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$
$$E = E_c + E_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{r}$$

En faisant intervenir la quantification du moment cinétique (hypothèse de Bohr), on a :

$$mrv = n\hbar$$

L'électron ne pourra alors occuper que certaines orbites de rayons :

$$r_n = a_0 n^2$$

où $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ est le *rayon de Bohr*, soit 53 pm.

On aura également une quantification de l'énergie totale de l'électron selon :

$$E_n = \frac{E_1}{n^2}$$

où $E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}$ est appelée *énergie de Rydberg*, et vaut -13,6 eV.

Annexe C

Différents types de liaisons

Voici une liste des principales liaisons atomiques et moléculaires :

- Les liaisons chimiques fortes :

Ces liaisons chimiques sont des forces intramoléculaires qui maintiennent les atomes ensemble dans les molécules et les solides. Ces liaisons peuvent être simples, doubles ou triples c'est-à-dire que le nombre d'électrons participants (ou contenus dans l'orbitale de liaison) est de deux, quatre ou six. Un nombre pair d'électrons est habituel parce que les électrons appariés ont une énergie inférieure. Plus l'électronégativité est importante, plus l'électron est attiré par un atome particulier et plus la liaison a un caractère ionique. Si l'électronégativité est faible, la liaison est covalente.

- *Liaison covalente :*

La liaison covalente est le type commun de liaison entre deux non-métaux où la différence d'électronégativité entre les atomes liés est petite ou nulle (inférieure à 1,7 sur l'Échelle de Pauling). C'est une des forces qui produit l'attraction mutuelle entre atomes. Elle implique généralement le partage équitable d'une seule paire d'électrons situés sur la couche externe, appelé doublet liant. Chaque atome fournissant un électron, la paire d'électrons est délocalisée entre les deux atomes. Les partages de deux ou trois paires d'électrons s'appellent respectivement « liaison double » et « liaison triple ».

- *Liaison ionique :*

La liaison ionique (ou liaison électrovalente) est un type d'interaction électrostatique entre atomes dont la différence d'électronégativité est supérieure à 1,7 (cette limite est conventionnelle), typiquement entre un non-métal et un métal. Avec une telle différence d'électronégativité, le transfert électronique est considéré comme total, l'atome le plus électronégatif devient un anion et le plus électropositif un cation. Le métal donne un ou plusieurs électrons pour former un ion chargé positivement (cation). Le non-métal capte ces électrons pour former un ion chargé négativement (anion). La liaison résulte de l'attraction entre le cation dérivant du métal et l'anion dérivant du non-métal.

- Les liaisons intermoléculaires :

- *Liaison hydrogène :*

La liaison hydrogène ou pont hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle-dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que liaison covalente classique), et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. Bien que de la même famille que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de van der Waals.

- *Liaison de Van der Waals :*

Une liaison de Van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal. Bien qu'il soit possible de décrire sommairement cette interaction en considérant les forces électriques qui sont présentes entre tous les couples de charges électriques qui forment ces atomes et ces molécules en définitive, c'est un phénomène qui ne peut bien se comprendre que dans le cadre de la physique quantique.

Les forces de Van der Waals ont plusieurs origines. On dénombre trois effets :

- Les forces de Keesom ou effets d'orientation (interaction entre 2 molécules polaires).
- Les forces de Debye ou effets d'induction (interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit).
- Les forces de London ou effets de dispersion (interaction entre dipôles instantanés).

Les forces de Van der Waals s'obtiennent en dérivant l'expression de l'énergie, il s'ensuit qu'elles varient en r^{-7} .

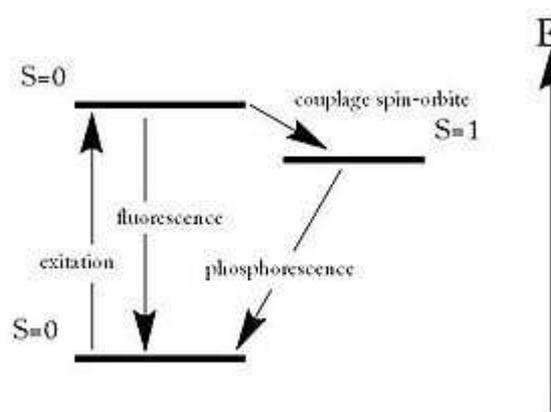
Annexe D

Production de rayonnements

- fluorescence :

La fluorescence est une émission lumineuse provoquée par l'excitation d'une molécule (généralement par absorption d'un photon) immédiatement suivie d'une émission spontanée. Ce processus est différent de la phosphorescence.

Différence entre phosphorescence et fluorescence :



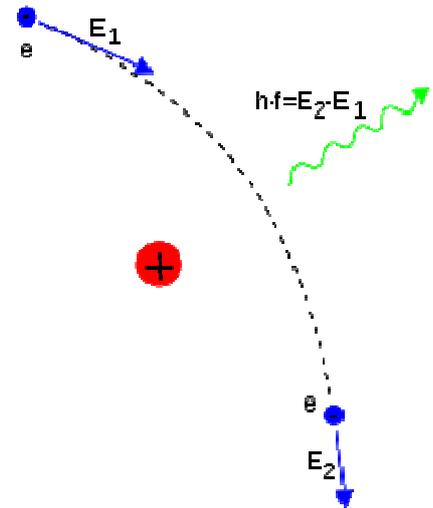
Une molécule fluorescente (fluorophore ou fluorochrome) possède la propriété d'absorber de l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer rapidement sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Une fois l'énergie du photon absorbée, la molécule se trouve alors généralement dans un état électroniquement excité. Le retour à l'état fondamental peut alors se faire de différentes manières : soit par fluorescence, soit par phosphorescence.

La *fluorescence* est caractérisée par l'émission d'un photon de manière très rapide.

La *phosphorescence* quant à elle est caractérisée par une transition d'un état S=0 vers un état S=1, qui n'est pas permise par le modèle quantique, mais qui est rendue possible par le couplage spin-orbite. Suit alors une émission de photon pour retourner à l'état fondamental.

- Bremsstrahlung :

Le Bremsstrahlung (à partir *Bremsen* "freiner" et *Strahlung* "rayonnement", c'est à dire "rayonnement de freinage" ou "rayonnement de décélération"), est un rayonnement électromagnétique produit par l'accélération d'une particule chargée, comme un électron, lorsqu'il est dévié par une autre particule chargée, comme un noyau atomique.



- Réacteur nucléaire :

L'émission de neutron est la réaction (radioactive) par laquelle un isotope (instable) perd (spontanément) un neutron, le poids atomique diminue de un et le numéro atomique est conservé.

L'émission de neutrons se rencontre principalement dans les réactions de fission nucléaire :

- La fission d'un noyau lourd produit généralement deux fragments de poids atomiques variables, les « produits de fission », et quelques neutrons, les « neutrons prompt ».
- Les produits de fission issus de cette réaction ont pratiquement toujours un excès de neutrons. Ils le perdent le plus souvent par désintégration β^- , mais parfois par émission directe de neutrons, conduisant à la formation de « neutrons retardés ».

- Chauffage de cathode :

Les tubes à vide utilisent l'effet thermoïonique pour créer des électrons libres puis les diriger et les moduler. À l'origine, le tube à vide ressemble à une lampe à incandescence, car il possède un filament chauffant à l'intérieur d'une enveloppe de verre vidée d'air. Quand il est chaud, le filament relâche des électrons dans le vide : ce processus est appelé émission thermoïonique. Il en résulte un nuage d'électrons, dont la charge est négative, appelé « charge d'espace ». Les tubes à chauffage direct ne sont plus utilisés sauf en tube de forte puissance, remplacé par le chauffage indirect. Dans un tube à chauffage indirect, le filament chauffe une électrode qui émet les électrons, la cathode.

Annexe E

Fonctionnement d'un compteur Geiger-Müller

Le compteur Geiger, ou compteur Geiger-Müller, sert à mesurer un grand nombre de rayonnements ionisants (particules alpha, bêta ou gamma et rayons X, mais pas les neutrons). Cet instrument de mesure, dont le principe fut imaginé vers 1913 par Hans Geiger, fut mis au point par lui et Walther Müller en 1928.

Il est constitué d'un tube Geiger-Müller, d'un système d'amplification et d'un système d'enregistrement du signal.

Le tube Geiger-Müller, une chambre métallique cylindrique dans l'axe de laquelle est tendu un mince fil métallique, est rempli d'un gaz sous faible pression. Une tension de l'ordre de 1 000 volts est établie entre le cylindre (qui fait office de cathode) et le fil (anode).

Quand un rayonnement ionisant pénètre à l'intérieur du tube Geiger-Müller, il ionise le gaz, c'est-à-dire qu'il arrache des électrons par effet Compton (on appelle *effet ou diffusion Compton*, l'apparition d'un rayonnement diffusé par un matériau, de fréquence différente de la fréquence du rayonnement incident).

Ces électrons se multiplient très vite par avalanche électronique, dite « avalanche de Townsend », rendant le gaz conducteur pendant un bref temps (phénomène de décharge) : les électrons sont accélérés par la haute tension, percutent des molécules de gaz et provoquent ainsi d'autres ionisations en cascade.

Du fait de cette cascade, c'est un détecteur qui fonctionne en permanence en saturation. L'appareil est sensible au plus petit événement, mais le temps mort est assez important, de l'ordre de 200 microsecondes, et le détecteur sature à partir de quelques centaines de coups par secondes ; si le flux est plus important, des particules traversent le compteur sans être détectées. Par ailleurs, le facteur d'amplification est tel que toutes les impulsions sont à la hauteur maximale, il n'est pas possible de distinguer les différents types de particules.

Après amplification, le signal électrique ainsi produit est enregistré et se traduit par une indication visuelle (aiguille, lampe) ou sonore (déclat).

Annexe F

Angle Solide

Les angles solides constituent une généralisation des angles plans aux situations dans l'espace. Cette notion est particulièrement utile dans l'étude du rayonnement.

- *Angle plan :*

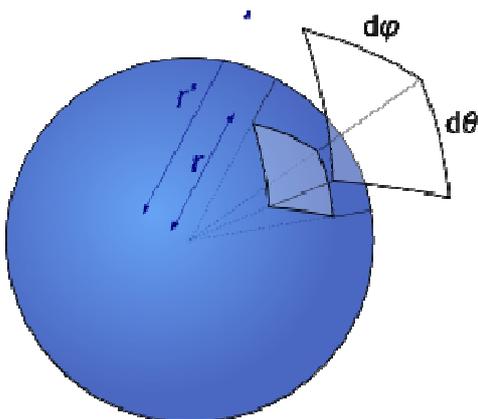
Pour définir un angle solide, nous allons devoir définir ce qu'est un angle usuel dans le plan. Soit un cercle de rayon R et un arc de ce cercle délimité par un angle θ (mesuré en radians). Alors la longueur de l'arc est :

$$L = R\theta$$

La formule ci-dessus peut encore être écrite :

$$\theta = L/R$$

- *Angle solide :*



Pour plus de clarté, on note S la surface et Ω l'angle solide. On cherche ainsi :

$$S = R^2\Omega$$

Ainsi, par analogie avec la définition de l'angle plan, on définit l'angle solide Ω sur une sphère de rayon R par :

$$\Omega = S/R^2$$

où S est la surface formée sur la sphère. Un angle solide se mesure en unités SI en stéradians (sr).

De même, pour un angle infinitésimal, on a :

$$d^2\Omega = d^2S/R^2$$

Puisque $d^2S = R^2 \sin \theta d\theta d\varphi$, on a :

$$d^2\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

Remarques :

- Le plus grand angle solide mesurable, qui correspond à un objet couvrant toute la sphère, est de 4π stéradians.
- Dans le cas général, un polyèdre régulier pouvant être inscrit dans une sphère, chacune de ses faces est vue avec un angle solide $4\pi/n$.

Cas d'une surface plane :

Si on considère une surface élémentaire dS , un vecteur \mathbf{n} normal à dS , et si on note R , la distance d'un point O à cette surface, alors l'angle sous lequel est vu dS depuis O est :

$$d\Omega = \frac{1}{R^2} dS(\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_r)$$

Annexe G

Distances interréticulaires

La distance interréticulaire d_{hkl} est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\vec{H}^T \cdot G_r \cdot \vec{H}}}$$

où :

- G^* est le tenseur métrique du réseau réciproque,
- \vec{H} est le vecteur normal à un plan de la famille (hkl) ,
- \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* et \mathbf{c}^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque,
- \vec{H}^T est la transposée du vecteur \vec{H} .

Dans le cas général, le tenseur métrique réciproque s'écrit :

$$G^* = \begin{pmatrix} \mathbf{a}^{*2} & \mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \cos \gamma^* & \mathbf{a}^* \mathbf{c}^* \cos \beta^* \\ \mathbf{a}^* \mathbf{b}^* \cos \gamma^* & \mathbf{b}^{*2} & \mathbf{b}^* \mathbf{c}^* \cos \alpha^* \\ \mathbf{a}^* \mathbf{c}^* \cos \beta^* & \mathbf{b}^* \mathbf{c}^* \cos \alpha^* & \mathbf{c}^{*2} \end{pmatrix} = G^{-1}$$

où \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , α^* , β^* et γ^* sont les paramètres de maille du réseau réciproque et G est le tenseur métrique du réseau direct.

On obtient ainsi :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 \mathbf{a}^{*2} + k^2 \mathbf{b}^{*2} + l^2 \mathbf{c}^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2hla^* c^* \cos \beta^* + 2klb^* c^* \cos \alpha^*}}$$

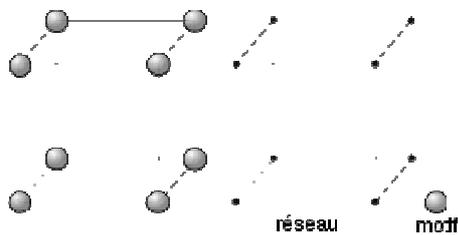
Dans le cas de la famille cristalline cubique, cette formule se réduit à :

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

Annexe H

Calculs de compacité

- Cubique simple :

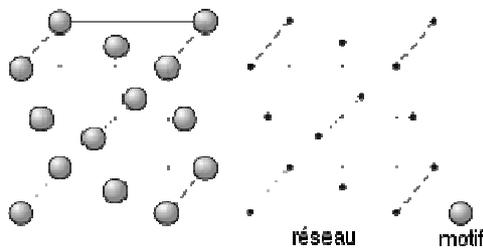


1 atome/maille

$$a = 2R$$

$$C = \frac{1 \times 4\pi R^3/3}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 52 \%$$

- Cubique Faces Centrées :

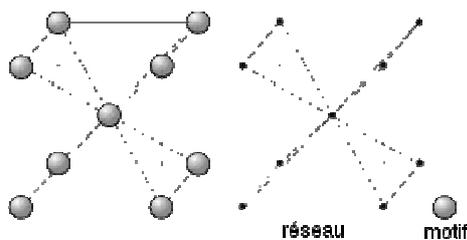


4 atomes/maille

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

$$C = \frac{4 \times 4\pi R^3/3}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74 \%$$

- Cubique Centré :

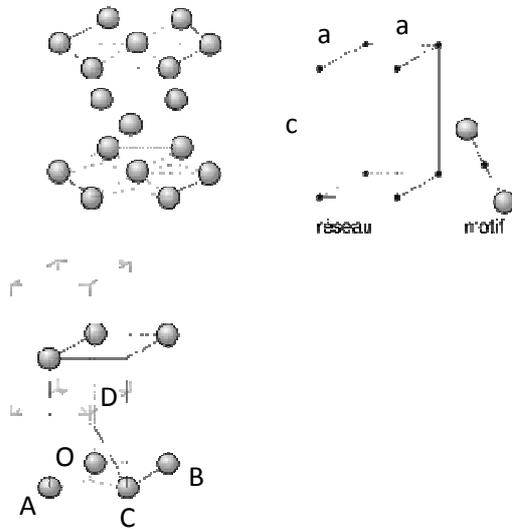


2 atomes/maille

$$a\sqrt{3} = 4R$$

$$C = \frac{2 \times 4\pi R^3/3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 68 \%$$

- Hexagonal Compact :



On considère la maille élémentaire (ci-contre, en bas) :

6 atomes/maille

$$a = 2R$$

Volume réellement occupé :

$$V = 6 \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

On montre, en utilisant les triangles OAC et le trièdre OACD que :

$$c = 4R \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Volume de la maille :

$$V' = \|\overrightarrow{OA} \wedge \overrightarrow{OB}\|c = a^2c \sin 120^\circ = 8\sqrt{2}R^3$$

D'où une compacité valant :

$$C = \frac{V}{V'} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74 \%$$

Annexe I

Réseau réciproque

En cristallographie, le réseau réciproque d'un réseau de Bravais est l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} tels que :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 1$$

pour tous les vecteurs position \mathbf{r} du réseau de Bravais. Ce réseau réciproque est lui-même un réseau de Bravais, et son réseau réciproque est le réseau de Bravais de départ.

Si l'on appelle $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ les vecteurs définissant la maille élémentaire, ces vecteurs définissent une base de l'espace. On peut définir une base réciproque par $(\mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*, \mathbf{e}_3^*)$ vérifiant :

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = 2\pi \cdot \delta_{ij}$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_1^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{e}_2^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{e}_3 \wedge \mathbf{e}_1 \\ \mathbf{e}_3^* &= \frac{2\pi}{V} \mathbf{e}_1 \wedge \mathbf{e}_2\end{aligned}$$

où V est le volume de la maille du réseau direct :

$$V = (\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3) = \mathbf{e}_1 \cdot (\mathbf{e}_2 \wedge \mathbf{e}_3)$$

Les points ayant des coordonnées entières dans le repère $(O, \mathbf{e}_1^*, \mathbf{e}_2^*, \mathbf{e}_3^*)$ forment un réseau appelé réseau réciproque.

L'étude des cristaux se fait en général par diffraction d'un rayonnement ayant une longueur d'onde de l'ordre de la distance inter-atomique. À partir de la figure de diffraction obtenue, on peut déterminer la forme du réseau, et donc la structure du cristal.

Si l'on appelle

- \mathbf{k} le vecteur d'onde du rayonnement incident ;
- \mathbf{k}' le vecteur des ondes diffusées dans une direction donnée ;
- \mathbf{q} le vecteur de diffusion (ou vecteur de diffraction) défini par $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$

alors la condition de diffraction sur un monocristal est donnée par le théorème de Bloch : il y a diffraction si \mathbf{q} est un vecteur à coordonnées entières du réseau réciproque.

Annexe J

Loi de Bragg

En physique, la loi de Bragg est une loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations sur un cristal. Elle fut découverte par W.H. et W.L. Bragg vers 1915.

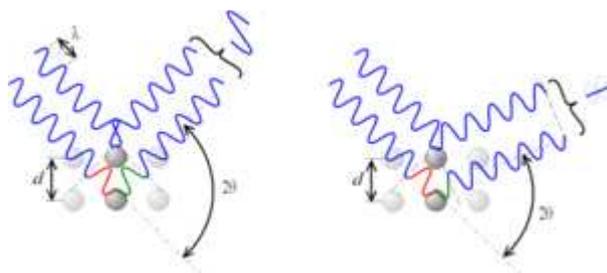
Lorsque l'on bombarde un cristal avec un rayonnement dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique, il se produit un phénomène de diffraction. Les conditions de diffraction donnent les directions dans lesquelles on observe de l'intensité diffractée par le cristal.

- *Diffraction sur un cristal*

Considérons un monocristal bombardé de rayons X. Les rayons X frappent chaque atome avec une phase différente (ils parcourent un chemin optique plus ou moins long). Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes ; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

Les ondes n'ont pas toutes la même phase lorsqu'elles frappent les atomes. En un point de l'espace, les ondes électromagnétiques proviennent de tous ces atomes et subissent encore un déphasage dû à la différence de chemin optique. Du fait de l'organisation régulière du cristal, dans certains endroits de l'espace, les ondes s'annulent (interférences destructives), et dans d'autres, les ondes s'additionnent et l'on a une intensité positive. Ces lieux d'intensité positive sont alignés par rapport au « point d'impact » du faisceau incident, on parle donc de « directions de diffraction ».

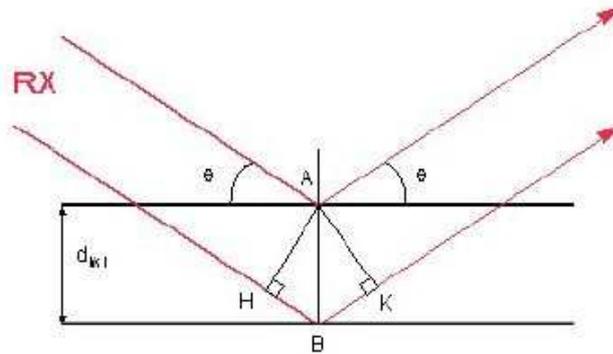
On peut retrouver ces directions de diffraction grâce à différentes lois équivalentes.



Selon la déviation, on a des interférences constructives (figure de gauche) ou destructives (figure de droite)

Les directions de l'espace dans lesquelles on aura des pics d'intensité (le 0 pour 2θ étant la direction du faisceau incident) vérifient :

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



avec :

- d_{hkl} = distance interréticulaire,
- θ , angle de Bragg = demi-angle de déviation,
- n = ordre de diffraction (nombre entier),
- λ = longueur d'onde des rayons X.

Démo : On considère le déphasage entre les 2 rayons dessinés :

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{\delta}{\lambda}$$

où $\delta = BH + BK$ est la différence de marche entre les 2 rayons.

$$\delta = BH + BK = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Les interférences seront constructives si :

$$\Delta\varphi = 2\pi n \quad \text{avec } n \in \mathbb{Z}$$

Ce qui implique :

$$\Delta\varphi = 2\pi n = 2\pi \frac{2d_{hkl} \sin \theta}{\lambda}$$

Soit,

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

Annexe K

Magnétisme et ferrofluides

Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur.

Le ferrimagnétisme est une propriété magnétique de certains corps solides. Dans un matériau ferrimagnétique, les moments magnétiques sont anti-parallèles mais d'amplitudes différentes. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue donc à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques.

Le superparamagnétisme est un comportement des matériaux ferromagnétiques ou ferrimagnétiques qui apparaît lorsqu'ils sont sous la forme de petits grains ou nanoparticules. Dans des grains de taille suffisamment petite, l'aimantation peut se renverser spontanément sous l'influence de la température. Le temps moyen entre deux renversements est appelé temps de relaxation de Néel. En l'absence de champ magnétique appliqué, si le temps utilisé pour mesurer l'aimantation de ces grains est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de Néel, leur aimantation apparaît nulle : on dit qu'ils sont dans un état superparamagnétique.

Les ferrofluides sont des solutions colloïdales de nanoparticules ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou superparamagnétiques d'une taille de l'ordre de 10 nanomètres dans un solvant ou de l'eau. Ces liquides deviennent magnétiques lors de l'application d'un champ magnétique extérieur. Les ferrofluides sont le plus souvent composés de nanoparticules de magnétite ou de maghémite, qui sont tous deux des oxydes de fer.

Annexe L

Définitions importantes en magnétisme

Un solénoïde parcouru par un courant d'intensité I crée un champ magnétique noté \mathbf{B}_0 . Si, à l'intérieur de ce solénoïde on place un matériau, on constate une modification du module du vecteur champ magnétique que l'on notera maintenant \mathbf{B} .

On peut alors définir certaines notions :

- *Excitation magnétique :*

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}$$

où μ_0 est la perméabilité du vide et \mathbf{M} est le vecteur aimantation du matériau.

- *Perméabilité et susceptibilité magnétiques :*

Si $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$ désigne le champ magnétique dans le vide, la présence d'un matériau modifie le champ magnétique :

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$$

où μ est la perméabilité magnétique du matériau.

On définit :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$$

où χ désigne la susceptibilité magnétique du matériau.

D'où,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = (1 + \chi)\mathbf{B}_0$$

On définit également la perméabilité relative du matériau :

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi$$

Classification des effets magnétiques :

- *Diamagnétisme* : matériaux pour lesquels χ est négatif mais toujours extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5})
- *Paramagnétisme* : matériaux pour lesquels χ est positif mais toujours très faible (de l'ordre de 10^{-3})
- *Ferromagnétisme et ferrimagnétisme* : matériaux pour lesquels χ est positif et très grand (jusqu'à 10^5)