Université de Strasbourg

TD3

Bernard Doudin

Transcrit par

Pierre Guichard

L3 Semestre 6 2021

3.1 Cristaux de gaz rares

Deux atomes neutres séparés par une distance r subissent une force d'attraction de van der Waals contribuant à une énergie de la forme A/r^6 (c.f. cours). On approxime leur énergie de répulsion à courtes distances (dues aux interactions électrons-électrons des recouvrements d'orbitales atomiques) par une expression de la forme B/r^{12}.
L'énergie potentielle de Lennard-Jones s'exprime habituellement sous la forme

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

a) en exprimant A et B en fonction de ϵ et σ, monter que l'expression de Lennard-Jones est bien une addition du terme van der Waals et du terme répulsif

$$U = \frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$

Alors

$$A = 4\epsilon\sigma^6 \qquad\qquad B = 4\epsilon\sigma^{12}$$

le terme en r^{-12} correspond à la répulsion, et le terme en r^{-6} aux interactions de Van Der Waals.

b) Montrer le sens physique des paramètres ϵ et σ en exprimant la distance r_0 séparant deux atomes voisins à l'équilibre, ainsi que l'énergie potentielle correspondante

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right|_{r=r_0} = 0$$

où r_0 correspond au minimum de l'énergie potentielle.

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = 4\epsilon \left[-\frac{12\sigma^{12}}{r^{13}} + \frac{6\sigma}{r^7} \right] = 0$$

On trouve alors

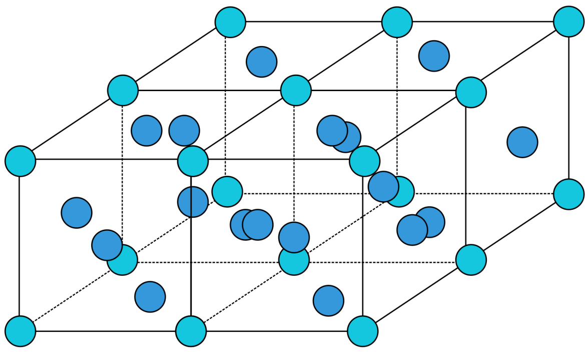
$$r_0 = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma$$

On obtient alors :

$$U(r = \sigma) = 0 \qquad\qquad U(r = r_0) = -\epsilon$$

c) Ces cristaux sont faits d'empilements d'atomes formant un réseau cubique à faces centrées, de maille $a = 0.446$ nm (Ne) ; $a = 0.531$ nm (Ar) ; $a = 0.564$ nm (Kr) ; $a = 0.613$ nm (Xe), alors que leur énergie de cohésion est de respectivement 20 meV (Ne), 80 meV (Ar), 116 meV (Kr), 170 meV (Xe). En déduire les valeurs numériques de ϵ et σ et préciser l'erreur commise sur ϵ en négligeant l'action des seconds voisins.

Voilà une idée de représentation d'un réseau cubique à faces centrées,



Si on défini a comme la taille d'une arrête du cube, alors la distance au premier voisin est (par le théorème de Pythagore) $d = a/\sqrt{2}$.
Chaque atomes a 12 voisins à cette distance d, et une liaison est égal à 2 atomes, alors :

$$U_{\text{at}} = 6U$$

Alors,

$$\sigma = \frac{r_0}{1.12} = \frac{a}{\sqrt{2} \times 1.12} \approx 0.637a$$

	Ne	Ar	Kr	Xe
a (nm)	0.446	0.531	0.564	0.613
σ (nm)	0.284	0.338	0.359	0.390
ϵ (meV)	3.33	13.33	19.33	28.33

3.2 Compression d'un cristal ionique linéaire

On considère une ligne d'ions de charges alternées $\pm q$, équidistants et séparés par une distance r.
Un ion subit une interaction électrostatique due aux autres ions U_e, à laquelle s'ajoute une énergie de répulsion U_r avec ses plus proches voisins de la forme A/r^p.

a) évaluer l'énergie totale de la chaine faite de N ions, et déduire l'expression littérale de A à l'équilibre.

Par symétrie, un ion à l'origine :

$$U_e = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_i \frac{1}{R_i}$$

où R_i caractérise la distance entre les atomes,

$$\frac{1}{R_i} = \frac{1}{n}\frac{1}{r}$$

où $n \in \mathbb{Z}$, alors :

$$U_e = 2\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\left(-1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{3} + ...\right)\frac{1}{r}$$

Et on remarque que le terme entre les parenthèses est le développement limité de $\ln(1+x)$, où $x = 1$ ici, alors :

$$2\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\ln(2)\frac{1}{r}$$

Et on sait que :

$$U = N\left(U_r + U_e\right) = N\left[\frac{2A}{r^p} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}2\ln(2)\frac{1}{r}\right]$$

Pour obtenir A à l'équilibre,

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right|_{r=r_0} = 0$$

Alors,

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r} = N\left(-\frac{2Apr^{p-1}}{(r^p)^2} + \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}2\ln(2)\frac{1}{r^2}\right)$$

Alors,

$$\boxed{A = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\ln(2)\frac{r_0^{p-1}}{p}}$$

Alors,

$$\boxed{U = 2N\frac{q^2\ln(2)}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{r_0^{p-1}}{pr^p} - \frac{1}{r}\right)}$$

b) Une compression du cristal transforme la séparation à l'équilibre r_0 en $r_0(1-\delta)$; montrer que le travail de compression (par unité de longueur) est approximativement égal à $1/2C\delta^2$, et expliciter l'expression de C en fonction des données.

$$U = 2N\frac{q^2\ln(2)}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{r_0^{p-1}}{pr^p} - \frac{1}{r}\right)$$

où r_0 est le minimum d'énergie pour U, alors :

$$U(r_0) = 2N\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}\frac{\ln(2)}{r_0}\left(\frac{1}{p} - 1\right)$$

$$\begin{aligned}
\Delta U &= U(r_0(1-\delta)) - U(r_0) \\
&= 2N\frac{q^2\ln(2)}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_0^p} - \frac{1}{(1-\delta)^p} - \frac{1}{r_0(1-\delta)} - \frac{1}{r_0 p} - \frac{1}{r_0}\right)
\end{aligned}$$

> **Remarque :** On vas utilisé deux développements limités :
>
> $$\frac{1}{1-\delta} = 1 + \delta + \delta^2 + ... \qquad \frac{1}{(1-\delta)^p} = 1 + p\delta + \frac{p(p-1)}{2}\delta^2 + ...$$

Alors,

$$\Delta U \approx 2N\frac{q^2\ln(2)}{4\pi\epsilon_0 r_0}\left(\frac{p-1}{2}\right)\delta^2 = \frac{1}{2}C\delta^2$$

on peut alors définir :

$$C = 2N\frac{q^2\ln(2)}{4\pi\epsilon_0 r_0}(p-1)$$

3.3 Réseau réciproque à 2D

On considère un réseau défini par un ensemble de points de la forme $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$, avec $n_{1,2}$ entiers. Généralisant le cas 1D, déterminer quelles sont les conditions de périodicité pour un vecteur d'onde $\vec{k}$ qui définit une onde élastique de déformations dans le plan. Trouver quelles conditions sur $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ permettent d'exprimer le vecteur sous la forme $\vec{k} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2$, avec $m_{1,2}$ entiers.

On peut définir un **réseau** comme un ensemble de vecteurs tel que on puisse se déplacer suivant une relation $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2$ où $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ caractérise la base et n_1, $n_2 \in \mathbb{N}$.

$\vec{a}$ est une translation du crystal,

$$\phi(x, y) = A\exp\Big(i\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r}\Big)$$

et $\vec{r} = \alpha\vec{a}_1 + \beta\vec{a}_2$, et on aimerais la condition :

$$\phi(\vec{r}) = \phi(\vec{r} + \vec{a})$$

Quelle est la condition sur $\vec{k}$?

$$\phi(\vec{r} + \vec{a}) = \phi(\vec{r})\exp\Big(-i\vec{k}\cdot\vec{a}\Big) = \phi(\vec{r})$$

On obtient ainsi la condition :

$$\boxed{\vec{k}\cdot\vec{a} = 2\pi n}$$

On vas alors prendre une hypothèse :

$$\vec{k} = m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2$$

où $m_i \in \mathbb{N}$, on cherche alors $\vec{b}_1$ et $\vec{b}_2$ de tel sorte à ce que notre condition sur $\vec{k}$ soit vérifiée, alors :

$$\vec{k}\cdot\vec{a} = (m_1\vec{b}_1 + m_2\vec{b}_2)(n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2) = 2\pi n$$

- Cas particulier, $n_1 = 1$ et $n_2 = 0$, alors :

  $$\vec{k}\cdot\vec{a} = m_1\vec{b}_1\vec{a}_1 + m_2\vec{b}_2\vec{a}_1 = 2\pi n$$

  Et si on suppose que $\vec{b}_2\cdot\vec{a}_1 = 0$, alors :

  $$m_1\vec{a}_1\vec{b}_1 = 2\pi n$$

  Et en particulier :

  $$\vec{a}_1\vec{b}_1 = 2\pi$$

- On peut faire la même chose où $n_1 = 0$ et $n_2 = 0$, alors :

$$\vec{a}_2\vec{b}_2 = 2\pi$$

en prenant la condition que

$$\vec{a}_2\vec{b}_1 = 0$$

En résumé, si on nous donne $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$,
On peut définir $\vec{b}_1$ via sa direction, c'est à dire qu'il est orthogonale à $\vec{a}_2$: $\vec{b}_1\vec{a}_2 = 0$, et sa norme $\vec{b}_1\vec{a}_1 = 2\pi$, et de même sur $\vec{b}_2$, alors :

$$\vec{a}_i\vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

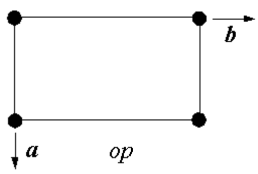
Et en insérant cette expression dans le produit scalaire que $\vec{k}$ est censé vérifié, cela fonctionne.

> **Remarque :** L'unité de a est la longueur et existe dans l'espace réel, la où l'unité de b est l'inverse d'une longueur et existe dans l'*espace réciproque.*

Cas numérique :

1) on considère un réseau avec $a_1 = 0.5$ nm, $a_2 = 1.5$ nm, mutuellement perpendiculaires (réseau orthorhombique primitif)

$$b_1 = \frac{2\pi}{a_1} = 12.6 \text{ nm}^{-1} \qquad b_2 = \frac{2\pi}{a_2} = 4.2 \text{ nm}^{-1}$$



2) on considère $a_1 = a_2 = 1$ nm, formant un angle de 120° (réseau hexagonal primitif) dans ces deux cas, dessiner réseaux réels et réciproques, et déterminez les normes de tous les vecteurs.

$$b_1 a_1 \cos(30°) = 2\pi$$

Alors,

$$b_1 = b_2 = 7.3 \text{ nm}^{-1}$$