
CHAPITRE I

INTRODUCTION

1 Les différents états de la matière

Le cours traite de la physique des solides ou dans une appellation plus moderne de la physique de la matière condensée. Commençons par rappeler quelques ordres de grandeur pour les états classiques de la matière : gaz, liquide, solide. Pour un gaz parfait monoatomique, nous partons de la relation usuelle :

$$pV = Nk_B T$$

où N est le nombre d'atomes et k_B la constante de Boltzmann, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

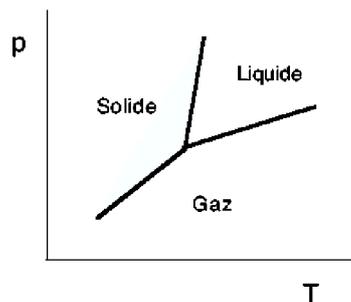


Figure I.1 – Diagramme de phase typique d'un corps pur.

A température et pression ambiante, $T \simeq 300$ K, $p \simeq 10^5$ Pa, ce qui donne pour la densité atomique $n = N/V \simeq 3 \cdot 10^{25} \text{m}^{-3}$. Si on écrit le volume atomique V/N sous la forme $4\pi/3 R^3$, on obtient $R \simeq 2\text{--}3$ nm, si bien que la distance entre atomes est d'environ 5 nm. Ceci est bien plus grand que la taille d'un atome qui est de l'ordre de l'angstroem, c'est à dire 10^{-1} nm. Comme en pratique la portée des interactions entre atomes neutres n'excède pas beaucoup cette valeur, les atomes à cette densité n'interagissent pratiquement pas, ce qui justifie *a posteriori* l'utilisation

de l'approximation des gaz parfaits. Ce raisonnement montre aussi qu'à basse pression et basse température les distances entre atomes (ou molécules) peuvent dépasser plusieurs microns.



Figure I.2 – Distance interatomique typique dans un gaz ; $1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$

Par opposition on parlera de matière condensée quand les distances interatomiques sont de l'ordre de quelques angstroms et correspondent à la portée des interactions. Les densités correspondantes sont de l'ordre de 10^{28} – 10^{29} m^{-3} . Il y a donc un saut important de densité quand on traverse les ligne d'équilibre gaz-solide et gaz-liquide, du moins tant qu'on ne s'approche pas trop du point critique où il n'y a plus de différence entre liquide et gaz.

A propos des unités : on utilisera évidemment le système d'unités SI mais il faut garder une attitude ouverte. Ce système est particulièrement adapté quand on fait de la physique macroscopique. Au niveau microscopique il est souvent pratique d'utiliser d'autres unités telles que les nombres manipulés soient "petits". Dans beaucoup d'ouvrages de physique on rencontrera également l'ancien système CGS où les distances sont exprimées en cm. (Voir également <http://www.utc.fr/~tthomass/Themes/Unites/index.html>).

2 Classification par type d'ordre et par type de liaison chimique

Types d'ordre

Une autre façon de classer les phases consiste à comparer leurs types d'ordre. Dans ce but il est utile de considérer la probabilité conditionnelle, par unité de volume, $P(\mathbf{R})$ d'avoir un atome au point \mathbf{R} sachant qu'il y en a un à l'origine. Dans le cas d'un gaz parfait, il n'y a aucune corrélation entre les positions des atomes (molécules) et cette fonction est constante, sauf à très courte distance où il faudrait tenir compte de la taille des atomes. Dans le cas d'un liquide dense où les atomes sont quasi en contact on s'attend à des oscillations amorties : faible probabilité à courte distance, forte probabilité correspondant aux "premiers" voisins, etc. On parle d'ordre à courte distance ou ordre local. Dans le cas d'un solide cristallin, la corrélation entre les positions

atomiques est parfaite. On peut sans peine observer (en microscopie électronique par exemple) des atomes espacés de quelques angstroms sur des distances de l'ordre du micron.

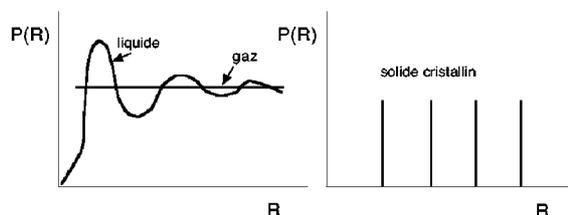


Figure I.3 – $P(\mathbf{R})$ le long d'une direction d'espace.

Comme toujours quand on part de classifications simples il faut ensuite envisager des situations intermédiaires et plus complexes. On rencontre ainsi des cristaux liquides, des polymères, des phases amorphes (liquides "gelés").

2.1 Liaisons chimiques

La liaison chimique entre deux particule est caractérisée par sa courbe d'énergie totale $U(R)$ en fonction de la distance R entre ces deux particules. Cette énergie possède un minimum (sinon pas de liaison chimique), elle est attractive à longue distance et répulsive à courte distance du fait de la répulsion dite de "cœur dur" liée au principe de Pauli interdisant deux fermions (électrons) d'être au même endroit. Le terme répulsif est en général compliqué et assez mal connu mais ne dépend pas de manière cruciale du système considéré. En revanche le terme attractif à l'origine de la liaison chimique se comporte de manière très différente selon le système. Le gain d'énergie U_0 par rapport à la situation où les particules sont à l'infini est ce que l'on appelle l'énergie de liaison. Plus elle est forte plus le système a tendance à former une liaison.

2.1.1 liaison van der Waals

La liaison de van der Waals est celle qui reste lorsque toutes les autres sont nulles!! Elle est très faible, typiquement de l'ordre de 0.01eV, et isotrope. Son comportement à longue portée est en $1/R^6$:

$$U_{vdw}(R) \propto -\frac{1}{R^6}$$

Son origine est liée à une interaction dipole-dipole instantanée. Un exemple typique de ce type de liaison est celui des atomes de gaz rare qui à basse température finissent toujours pas cristalliser

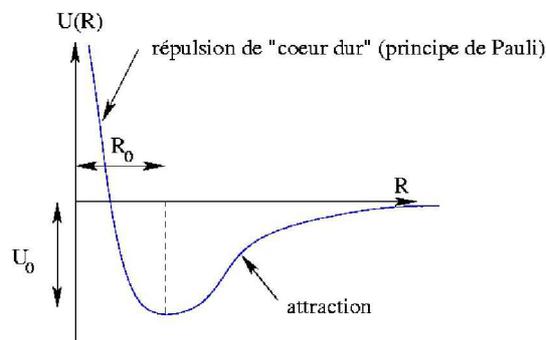


Figure I.4 – Energie totale d'un système formé de deux "particules", en fonction de la distance R entre ces deux particules.



Figure I.5 – Johannes Diderik van der Waals physicien Hollandais prix Nobel de physique 1910
<http://nobelprize.org/physics/laureates/1910/waals-bio.html>

du fait de l'interaction de van der Waals. Une exception : l'Helium à cause de l'énergie de point zéro (terme vibrationnel purement quantique).

2.1.2 liaison ionique

A l'opposé de la liaison de vdW se trouve la liaison ionique qui intervient dans les cristaux dits ioniques. Son origine est purement électrostatique : interaction en $1/R$ (donc isotrope) entre deux charges $+$ et $-$ comme dans les cristaux de chlorure de sodium NaCl. Les énergies de liaison des cristaux ioniques sont fortes. Typiquement 5-10eV.

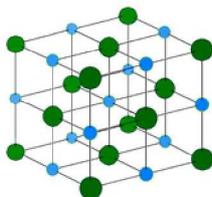


Figure I.6 – Cristal de NaCl (Na^+ :bleu, Cl^- :vert)

2.1.3 liaison covalente

La liaison covalente est celle que vous avez vu en cours de chimie qui conduit deux atomes à "mettre en commun" des électrons. Les électrons sont localisés dans des directions préférentielles le long de la liaison chimique. Les matériaux covalents ont tendance à former des liaisons selon des directions bien spécifiques formant des angles assez rigides entre elles. D'où leur tendance à cristalliser dans la structure diamant. L'énergie de cohésion (par atome) de tels matériaux est de l'ordre de 5eV.

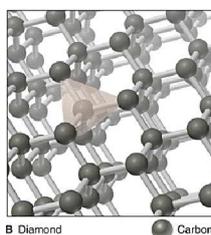


Figure I.7 – *Structure diamant*

2.1.4 liaison métallique

La liaison métallique, outre le fait qu'elle intervient dans les matériaux qui conduisent l'électricité (contrairement aux matériaux covalents qui sont en général isolants ou semi-conducteurs), est caractérisée par une délocalisation des électrons dans tout le cristal. Les énergies de liaisons de ces matériaux sont typiquement des quelques eV. Il s'agit d'une liaison relativement isotrope (et purement quantique) qui conduit en général à des structures cristallographiques compactes.

2.1.5 liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison chimique de faible intensité (typiquement 0.1eV) qui relie les atomes. On peut la décrire comme une interaction électrostatique, de type force de van der Waals, entre des dipôles.

En effet, les nuages électroniques qui entourent l'atome peuvent se déformer, bouger par rapport au noyau. Lorsque le barycentre du nuage électronique (charges négatives) ne coïncide plus avec la position du noyau (charges positives), on a un dipôle. Cette situation peut survenir dans des molécules pour lesquelles un atome est plus électrophile que les autres, comme par exemple l'oxygène ou le soufre : cet atome "attire" alors les nuages électroniques de ses voisins. Cet effet est fréquemment rencontré avec des atomes d'hydrogène, d'où son nom. Les liaisons

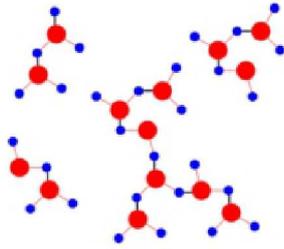


Figure I.8 – Liaison hydrogène entre des molécules d'eau.

hydrogène peuvent s'établir entre des chaînes de polymères, donnant ainsi une grande rigidité à celui-ci (comme par exemple dans le Kevlar). Ce sont aussi ces liaisons qui donnent à la glace, sous pression atmosphérique, sa structure tétraédrique, et fait que le volume de la glace est supérieur à celui de l'eau liquide à 0°C. C'est une liaison absolument essentielle en biologie.

2.1.6 liaisons "mixtes"

Comme toujours quand on part de classifications simples il faut ensuite envisager des situations intermédiaires et plus complexe : cristaux iono-covalents etc..

3 Rappels de Physique atomique et moléculaire

3.1 Physique atomique

La physique atomique est un domaine très vaste que nous ne ferons qu'effleurer. La difficulté essentielle provient du fait qu'à part le cas simple de l'atome d'hydrogène il s'agit de résoudre un problème à N corps (N électrons et un noyau de charge Ne). Les techniques permettant d'aborder ce problème vont au delà des objectifs de cours. Nous ramenons le problème à N corps à une équation de Schrödinger mono-électronique :

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad ; \quad H = T + V$$

Où $T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ est l'énergie cinétique et V le potentiel "moyen" qui prend en compte le noyau mais aussi les autres électrons. Ce potentiel dépend en principe lui même de la solution de l'équation de Schrödinger et le problème doit être résolu de manière autocohérente.

Le potentiel est à symétrie sphérique c'est à dire que $V(\mathbf{r}) = V(\|\mathbf{r}\|) = V(r)$. Les solutions sont de la forme :

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

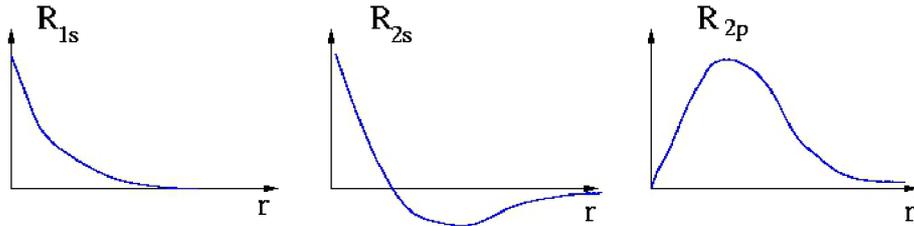


Figure I.9 – Partie radiale des orbitales atomiques.

$R_{nl}(r)$ est la partie radiale de la fonction d'onde qui ne dépend pas du nombre quantique m , et vérifie l'équation différentielle suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} \right] u_{nl}(r) = E_{nl} u_{nl}(r) \quad \text{avec} \quad R_{nl}(r) = \frac{1}{r} u_{nl}(r)$$

On montre que les fonctions radiales R_{1s} , R_{2s} et R_{2p} se comportent comme suit :

$$R_{1s}(r) \propto e^{-r} \quad ; \quad R_{2s}(r) \propto (1 - r/2)e^{-r/2} \quad ; \quad R_{2p}(r) \propto r e^{-r/2}$$

$Y_{lm}(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique, fonction propre du moment angulaire

- n : nombre quantique principal (dépend du potentiel) ; $n = 1, 2, 3 \dots$
- l : nombre quantique orbital ; $L^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$; $l = 0, 1, \dots, n-1$
- m : nombre quantique magnétique ; $L_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$; $-l \leq m \leq +l$

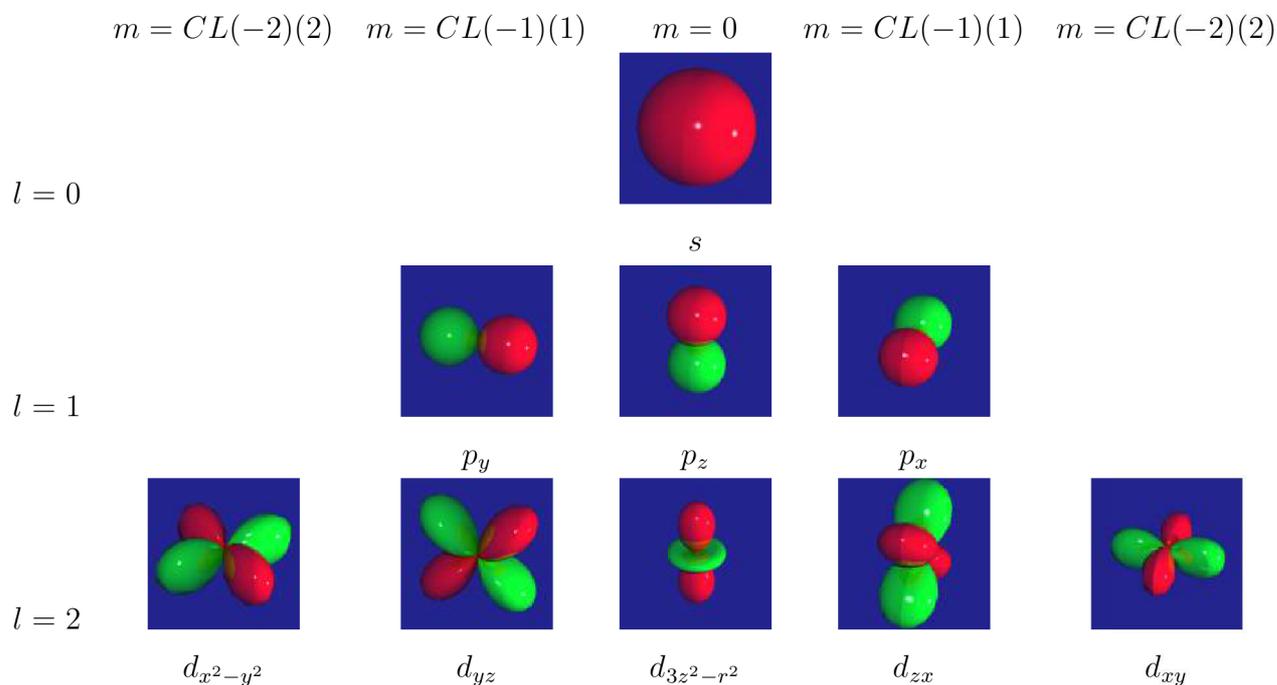
Dans le tableau suivant nous avons énuméré les différent cas possible pour $n = 1, 2, 3$.

| n | l | m | $R_{nl}(r)$ | $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ | notation spectroscopique |
|-----|-----|---------|-------------|--|--------------------------|
| 1 | 0 | 0 | $R_{1s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 1s |
| 2 | 0 | 0 | $R_{2s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 2s |
| 2 | 1 | 0 | $R_{2p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ | 2p |
| 2 | 1 | ± 1 | $R_{2p}(r)$ | $\mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{im\varphi} \sin \theta$ | 2p |
| 3 | 0 | 0 | $R_{3s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 3s |
| 3 | 1 | 0 | $R_{3p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$ | 3p |
| 3 | 1 | ± 1 | $R_{3p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{8\pi}} e^{im\varphi} \sin \theta$ | 3p |
| 3 | 2 | 0 | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1)$ | 3d |
| 3 | 2 | ± 1 | $R_{3d}(r)$ | $\mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} e^{im\varphi} \cos \theta \sin \theta$ | 3d |
| 3 | 2 | ± 2 | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{32\pi}} e^{im\varphi} \sin^2 \theta$ | 3d |

Les harmoniques sphériques étant des grandeurs complexes, on préfère souvent utiliser une combinaison linéaire (CL) des ces harmoniques pour se ramener à des orbitales réelles que l'on notera $|\lambda\rangle$, en utilisant le fait que : $[Y_{lm}(\theta, \varphi)]^* = (-1)^m Y_{l-m}(\theta, \varphi)$

| n | l | m | R_n | $ \lambda\rangle$ | notation spectroscopique |
|-----|-----|-------------------------------|-------------|--|--|
| 1 | 0 | 0 | $R_{1s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 1s |
| 2 | 0 | 0 | $R_{2s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 2s |
| 2 | 1 | 0 | $R_{2p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$ | 2p _z |
| 2 | 1 | $\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{2p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$ | 2p _x |
| 2 | 1 | $i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{2p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$ | 2p _y |
| 3 | 0 | 0 | $R_{3s}(r)$ | $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ | 3s |
| 3 | 1 | 0 | $R_{3p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$ | 3p _z |
| 3 | 1 | $\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r}$ | 3p _x |
| 3 | 1 | $i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3p}(r)$ | $\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r}$ | 3p _y |
| 3 | 2 | 0 | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{3z^2 - r^2}{2\sqrt{3}r^2}$ | 3d _{3z²-r²} |
| 3 | 2 | $\frac{(-1)-(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{zx}{r^2}$ | 3d _{zx} |
| 3 | 2 | $i \frac{(-1)+(1)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2}$ | 3d _{yz} |
| 3 | 2 | $\frac{(-2)+(2)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{x^2 - y^2}{2r^2}$ | 3d _{x²-y²} |
| 3 | 2 | $i \frac{(-2)-(2)}{\sqrt{2}}$ | $R_{3d}(r)$ | $\sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2}$ | 3d _{xy} |

Il existe plusieurs représentations graphiques possibles des harmoniques sphériques. En voici une très répandue en physique du solide qui consiste à représenter la surface $|Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 = \text{cst}$, ou bien dans le cas des orbitales réelles la surface $|\langle \mathbf{r} | \lambda \rangle| = \text{cst}$ mais en indiquant avec des couleurs différentes les lobes positifs (rouge) et négatifs (vert).



3.2 Physique moléculaire

3.3 Molécule H_2^+

La molécule H_2^+ est une molécule stable. Le système est formé de trois objets : un électron et deux protons. Il est tout d'abord important de noter que la masse du noyau étant près de 2000 fois supérieure à celle des électrons on fait l'approximation dite de Born-Oppenheimer qui consiste à considérer la position \mathbf{R}_a et \mathbf{R}_b des deux protons comme une variable extérieure. Seul l'électron est traité par la mécanique quantique.

Bien qu'il existe une solution exacte à ce problème nous fournirons ici une solution approchée qui a le mérite d'utiliser une méthode directement transposable à un grand nombre de situations. Il s'agit de la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) que les chimistes appellent aussi méthode de Huckel. Cette méthode consiste à écrire la fonction d'onde $|\Psi\rangle$ comme combinaison linéaire des fonctions d'onde $1s$ centrées sur chaque proton :

$$|\Psi\rangle = C_a|a\rangle + C_b|b\rangle$$

avec

$$\langle \mathbf{r} | \Psi \rangle = \Psi(\mathbf{r}) \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | a \rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a) \quad ; \quad \langle \mathbf{r} | b \rangle = \varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b)$$

Cette approximation nous permettra de décrire les fonctions d'onde de plus basse énergie mais aucunement les autres fonctions d'onde $2s$, $2p$ etc..

Si on néglige le recouvrement¹ entre les deux fonctions d'ondes $\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_a)$ et $\varphi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_b)$ soit $\langle a|b \rangle = 0$, alors on montre que l'équation de Schrödinger se ramène à la diagonalisation d'une matrice 2×2 :

$$\begin{pmatrix} E_0 + \alpha & \beta \\ \beta & E_0 + \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Où α et β sont donnés par :

$$\alpha = \langle a|V_b|\varphi_1 \rangle \quad ; \quad \beta = \langle a|V_a|b \rangle$$

α (< 0) est une grandeur électrostatique "classique" qui peut-être vue comme le gain d'énergie électrostatique dû à l'influence du potentiel électrostatique V_b ($\propto 1/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_b|$) du proton b sur l'électron situé "autour" du proton a . Le terme β (< 0) est un terme purement quantique appelé intégrale de saut, qui caractérise la faculté de l'électron de passer d'un proton à l'autre.

Les deux fonctions d'ondes solution sont :

$$|\Psi_l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle + |b\rangle) \quad ; \quad |\Psi_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle - |b\rangle)$$

$|\Psi_l\rangle$ et $|\Psi_a\rangle$ étant la fonction liante et anti-liante respectivement dont les énergies sont :

$$E_l = E_0 + \alpha + \beta \quad ; \quad E_a = E_0 + \alpha - \beta \quad ; \quad E_l < E_a$$

L'écart entre le niveau liant et anti-liant est égal à $2|\beta|$. Les valeurs typiques pour cet écart sont de l'ordre de quelques eV.

Enfin l'énergie totale du système est obtenue en rajoutant la répulsion électrostatique proton-proton. Le calcul montre que seule l'énergie totale de l'état liant présente un minimum, tandis que l'énergie totale de l'état anti-liant est purement répulsive.

3.4 Molécule H_2

Le cas de la molécule H_2 est en principe beaucoup plus compliqué car même en effectuant l'approximation de Born-Oppenheimer il reste à résoudre un problème à deux électrons dont il n'existe pas de solution exacte. Si on néglige les effets de corrélation on peut se ramener à

1. Pour un traitement prenant en compte le recouvrement se référer au TD no2

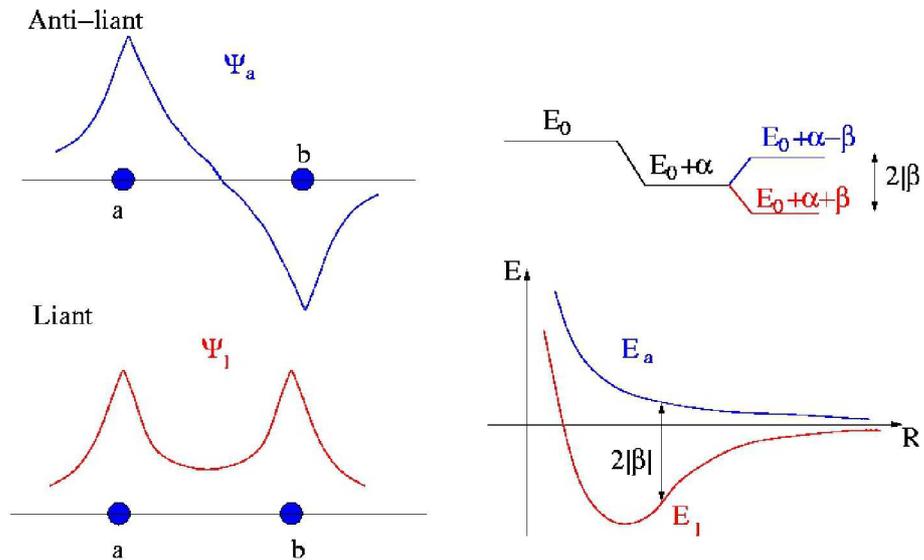


Figure I.10 – Représentation schématique des états liants et anti-liants (gauche) de la molécule H_2^+ ainsi que son spectre énergétique et son énergie totale.

un problème mono-électronique en introduisant un potentiel effectif qui prend en compte en moyenne l'effet d'un électron sur l'autre. Ce potentiel effectif peut être obtenu par diverses méthodes selon le degré d'approximation : Hartree, Hartree-Fock, fonctionnelle de la densité etc.. En supposant connu ce potentiel, on est ramené à l'étude du Hamiltonien suivant :

$$H = T + V_a + V_b$$

V_a et V_b étant les composantes du potentiel sur l'atome a et b . On peut procéder comme pour la molécule H_2^+ , par combinaison linéaire d'orbitales atomiques. On obtient une orbitale liante et anti-liante. Etant donné qu'il y'a maintenant 2 électrons le principe de Pauli nous autorise à "placer" deux électrons de spin opposé dans l'orbitale liante. Le gain d'énergie par rapport à deux atomes d'hydrogène séparés est de l'ordre de 4.7eV. La distance d'équilibre autour de 0.75Å. Il s'agit d'une distance interatomique extrêmement faible par rapport aux distances moyennes entre atomes (2Å).

