

Chapitre n°6. Matériaux - Concepts élémentaires - Partie 2

La matière dont est formé l'univers qui nous entoure revêt des formes très diverses :

- elle peut être condensée : solides, liquides ;
- elle peut être diluée, à des degrés divers et avec des natures diverses : vapeurs, gaz, plasmas (physiques, géophysiques ou astrophysiques).

Dans le cadre de ce cours, nous considérons les **solides**, relevant du domaine de l'électronique et de la photonique (circuits intégrés, capteurs, transducteurs, diodes électroluminescentes, etc.). Un solide est un édifice cristallin construit à partir d'éléments constitutifs, les briques de base étant des atomes, des ions ou des molécules. Dans ce chapitre nous allons tenter de répondre à trois questions clés :

1. **Comment bâtir l'édifice cristallin ?** Nous allons voir des notions de cristallographie, qui est l'étude des cristaux à l'échelle atomique. Les propriétés physiques d'un cristal sont étroitement liées à l'arrangement spatial des atomes dans la matière.
2. **Comment consolider l'édifice cristallin ?** Il s'agit de comprendre comment la cohésion s'effectue entre les atomes, ions ou molécules. Nous verrons en particulier le rôle crucial joué par les électrons périphériques (électrons de valence) des atomes dans l'établissement des liaisons entre atomes d'un solide.
3. **Comment modéliser le comportement des électrons dans le cristal ?** Il s'agit d'expliquer les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons de valence à l'intérieur du cristal.

2. Consolider l'édifice cristallin

La cohésion cristalline s'effectue grâce aux électrons des couches les plus externes des atomes. Afin de comprendre sa mise en œuvre nous allons commencer par un bref panorama historique des grandes découvertes de la physique du XX^{ème} siècle qui ont conduit à une description quantique du comportement des électrons au sein des atomes. Puis nous définirons les liaisons primaires (liaisons d'énergie élevée) permettant la cohésion des solides cristallins.

2.1 Théorie quantique

2.1.1 Le modèle de l'atome de Bohr

À partir de 1912-1913, Niels Bohr (Danois, prix Nobel de physique en 1922) propose un modèle de l'atome dans lequel les électrons circulent sur des orbites définies par leur niveau d'énergie. Ces orbites sont stables et de rayon bien déterminé. Selon le modèle de Bohr, l'énergie mécanique en électronvolt (eV) d'un électron sur l'orbite n est donnée par :

$$E_n(\text{eV}) = -\frac{13,6}{n^2}. \quad (6.5)$$

Bohr introduit dans son modèle la notion d'**état stationnaire**, état déterminé dans lequel l'électron qui orbite autour du noyau atomique n'émet ou n'absorbe aucune quantité d'énergie.

Mais si on excite l'atome avec un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux niveaux $n_1 \rightarrow n_2$, on remarque que l'électron « saute » de l'orbite basse n_1 (état fondamental) à l'orbite haute n_2 (état excité) : il y a **absorption** par l'électron de l'énergie du photon (Figure 6.11, en haut) ;

Inversement, lorsque l'électron « saute » d'une orbite haute n_2 à une orbite basse n_1 , il y a **émission** sous la forme d'un photon possédant une quantité d'énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux (Figure 6.11, en bas). La variation d'énergie entre les deux orbites $n_2 \rightarrow n_1$ est donc :

$$\Delta E_{(eV)} = -\frac{13,6}{n_1^2} + \frac{13,6}{n_2^2} \quad (6.6)$$

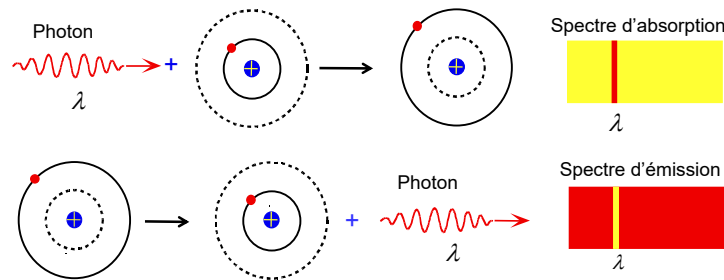


Figure 6.11. En haut : Excitation d'un atome d'hydrogène avec un photon d'énergie $h\nu$, suffisante pour faire passer l'électron de l'état fondamental à un état excité. On observe une raie d'absorption sur le spectre.

En bas : L'atome d'hydrogène n'étant plus excité, l'électron retombe dans l'état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu$ équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux. On observe une raie d'émission sur le spectre.

On rappelle qu'une énergie E (exprimée en joule) est équivalente à une température T (en kelvin) et se traduit donc par un rayonnement électromagnétique de fréquence ν (en hertz) ou de longueur d'onde λ (en mètre), selon la relation suivante :

$$E_{(J)} = h\nu_{(Hz)} = \frac{hc}{\lambda_{(m)}} = k_B T_{(K)} \quad (6.7)$$

où $h \approx 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$: constante de Planck
 $c \approx 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$: vitesse de la lumière dans le vide
 $k_B \approx 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$: constante de Boltzman

2.1.2 La dualité onde-corpuscule

Max Planck (Allemand, prix Nobel de physique en 1918) puis Albert Einstein (Allemand naturalisé Américain, prix Nobel de physique en 1921) ont postulé que le rayonnement électromagnétique ne se comporte pas seulement comme une onde mais aussi comme un flux de particules appelées **photons**. Planck étudie en particulier le rayonnement électromagnétique émis par des objets chauffés, et il postule que ce rayonnement est **quantifié** : l'énergie est toujours émise en multiples entiers du quantum d'énergie $h\nu$.

Par ailleurs, en 1924, Louis de Broglie (Français, prix Nobel de physique en 1929) développe le concept révolutionnaire de **dualité onde-corpuscule** : si l'énergie (ou le rayonnement électromagnétique comme la lumière) peut dans certaines circonstances se comporter comme des photons, alors des particules qui constituent la matière telles que les électrons peuvent, sous certaines conditions, présenter des propriétés ondulatoires : ainsi énergie et matière ne sont pas des entités distinctes.

Le caractère ondulatoire des électrons a été mis en évidence par deux expériences indépendantes en 1927 (Clinton Davisson aux États-Unis et George Paget Thomson en Écosse ; ils partagent le prix Nobel de physique en 1937). En dirigeant un faisceau d'électrons (particules) à travers un mince morceau de feuille d'or, Thomson obtient un ensemble d'anneaux concentriques sur un écran, similaire au diagramme de diffraction observé lorsque des rayons X (ondes) sont utilisés. La figure 6.12 montre les spectres de diffraction des rayons X et des électrons pour l'aluminium.

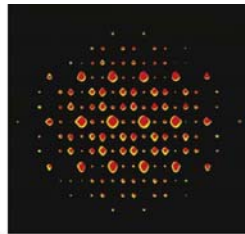
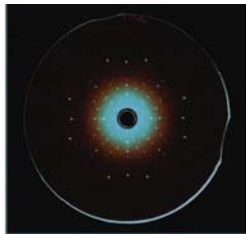


Figure 6.12. Spectre de diffraction des rayons X (à gauche) et spectre de diffraction des électrons (à droite) de composés au titane. La similitude des deux spectres montre que les électrons (qui sont des particules) peuvent aussi se comporter comme une onde (telle que les rayons X) et en présenter ainsi les caractéristiques.

À gauche : © Omikron / Science Source; À droite : © Dr David Wexler, colorié par le Dr Jeremy Burgess / Science Source

Le modèle de l'atome de Bohr permet d'interpréter les données expérimentales du spectre de raies pour l'hydrogène (Figure 6.11) mais échoue à expliquer le spectre pour des atomes contenant plus d'un électron. En effet, les électrons semblent se comporter comme des particules dans certaines circonstances et comme des ondes dans d'autres. Aucune des deux descriptions ne peut donc expliquer complètement le comportement (et la localisation) des électrons dans les atomes.

2.1.3 Le principe d'incertitude

Pour décrire le problème de la localisation d'un électron qui se comporte aussi comme une onde, Werner Heisenberg (Allemand, prix Nobel de physique en 1932) a formulé en 1927 ce que l'on appelle maintenant le **principe d'incertitude de Heisenberg**, qui s'exprime de la façon suivante : il est impossible de connaître avec certitude simultanément la position x et la vitesse v d'une particule de masse m , ce qui s'écrit mathématiquement,

$$\Delta x \cdot m \Delta v \geq \frac{h}{4\pi}, \quad (6.8)$$

où Δx et Δv sont les incertitudes de mesures de la position et de la vitesse de la particule, respectivement.

Le signe \geq présente la signification suivante :

- Si les incertitudes mesurées sur la position et la vitesse sont grandes (par exemple, dans une expérience brute), leur produit peut être sensiblement plus grand que $\frac{h}{4\pi}$ (d'où le signe $>$).
- Même dans des conditions favorables de mesures de la position et de la vitesse, le produit des incertitudes ne peut jamais être inférieur à $\frac{h}{4\pi}$ (d'où le signe $=$).

Ainsi, faire une mesure plus précise de la vitesse d'une particule (Δv est petit) signifie que la position devient moins précise (Δx est donc plus grand). De même, si la position de la particule est connue plus précisément, la mesure de sa vitesse est forcément moins précise.

Si le principe d'incertitude de Heisenberg est appliqué à l'atome d'hydrogène, nous constatons que l'électron ne peut pas graviter autour du noyau selon une orbite bien définie comme le pensait Bohr. Si c'était le cas, nous pourrions déterminer avec précision la position de l'électron (à partir du rayon de l'orbite) et sa vitesse (à partir de son énergie cinétique) simultanément. Cela violerait le principe d'incertitude.

2.1.4 L'équation de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger (Autrichien, prix Nobel de physique en 1933), en utilisant une technique mathématique complexe, a formulé une équation qui décrit le comportement et les énergies de particules telles que l'électron, et qui est analogue aux lois du mouvement de Newton pour les objets macroscopiques. L'**équation de Schrödinger** incorpore à la fois le comportement des particules en termes de masse m , et le comportement ondulatoire en termes de **fonction d'onde** ψ (« psi »), qui dépend de l'emplacement dans l'espace du système (tel qu'un électron dans un atome).

La probabilité de trouver un électron dans une certaine région de l'espace est proportionnelle au carré de la fonction d'onde $|\psi|^2$. L'idée de relier $|\psi|^2$ à la probabilité découle d'une analogie avec la théorie des ondes, selon laquelle l'intensité de la lumière est proportionnelle au carré de l'amplitude de l'onde : ainsi

l'endroit le plus probable pour trouver un photon est celui où l'intensité est la plus élevée. Un argument similaire associe donc $|\psi|^2$ à la probabilité de trouver un électron dans des régions orbitant autour du noyau. L'équation de Schrödinger a lancé un tout nouveau champ d'étude appelé **mécanique quantique**.

2.1.5 La description de l'atome d'hydrogène du point de vue de la mécanique quantique

L'équation de Schrödinger spécifie les états d'énergie possibles que l'électron peut occuper dans un atome d'hydrogène et identifie les fonctions d'onde correspondantes (ψ). Le concept de **densité électronique** donne la probabilité qu'un électron se trouve dans une certaine région de l'atome. Le carré de la fonction d'onde $|\psi|^2$ définit la distribution de la densité électronique dans l'espace tridimensionnel autour du noyau. Les régions à haute densité électronique représentent une forte probabilité de localiser l'électron (Figure 6.13).

On parle ainsi non plus d'orbite de l'électron autour du noyau mais **d'orbitale de l'électron au sein de l'atome** (soit plus simplement **orbitale atomique**), qui peut être considérée comme la fonction d'onde d'un électron dans un atome. Un électron sur une orbitale donnée signifie que la probabilité de localiser l'électron dans l'espace est décrite par le carré de la fonction d'onde associée à cette orbitale.

Ces états énergétiques et les fonctions d'onde sont caractérisés par un ensemble de **nombres quantiques**, permettant de construire un modèle complet de l'atome d'hydrogène en particulier et de tous les autres atomes.

2.1.6 Nombres quantiques

En mécanique quantique, **trois nombres quantiques** sont nécessaires pour décrire la distribution de la densité électronique dans un atome. Ces nombres sont dérivés de la solution mathématique de l'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène. On les appelle :

- **nombre quantique principal n ,**
- **nombre quantique orbital (ou de moment cinétique) ℓ ,**
- **et nombre quantique magnétique m_ℓ .**

L'orbitale atomique est caractérisée par un ensemble unique de ces trois nombres quantiques. Un quatrième nombre quantique, le **spin électronique σ** , permet, quant à lui, de **décrire un électron occupant une orbitale donnée**.

a) Nombre quantique principal n

Le nombre quantique principal n désigne **la taille de l'orbitale**. Plus n est grand, plus la distance moyenne d'un électron sur l'orbitale par rapport au noyau est grande, et donc l'orbitale est d'autant plus grande. Le nombre quantique principal ne peut prendre que des valeurs entières (1, 2, 3, etc.).

b) Nombre quantique orbital (ou de moment cinétique) ℓ

Le nombre quantique orbital ℓ décrit **la forme de l'orbitale**. Les valeurs de ℓ sont des entiers qui dépendent de la valeur du nombre n . Pour une valeur donnée de n , les valeurs possibles de ℓ vont de 0 à $(n - 1)$:

- si $n = 1$, il n'y a qu'une seule valeur possible de ℓ : 0 ;
- si $n = 2$, il y a deux valeurs possibles de ℓ : 0 et 1 ;
- si $n = 3$, il y a trois valeurs possibles de ℓ : 0, 1 et 2 ;
- etc.

La valeur de ℓ est désignée par des lettres :

- s pour $\ell = 0$: on dit qu'il s'agit d'une orbitale s .
- p pour $\ell = 1$: on dit qu'il s'agit d'une orbitale p .
- d pour $\ell = 2$: on dit qu'il s'agit d'une orbitale d .
- etc.

Un ensemble d'orbitales avec la même valeur de n est souvent appelé **couche**. Une orbitale ou plusieurs orbitales avec les mêmes valeurs de n et ℓ sont appelées **sous-couche**.

Par exemple, la couche désignée par $n = 2$ est composée de deux sous-couches : $\ell = 0$ et $\ell = 1$. Ces sous-couches sont appelées sous-couches $2s$ et $2p$ où 2 désigne la valeur de n , et s et p désignent les valeurs de ℓ .

c) Nombre quantique magnétique m_ℓ

Le nombre quantique magnétique m_ℓ décrit l'**orientation de l'orbitale** dans l'espace. Dans une sous-couche, la valeur de m_ℓ dépend de la valeur de ℓ . Pour une certaine valeur de ℓ , il y a $(2\ell + 1)$ valeurs intégrales de m_ℓ comme suit : $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$.

- si $\ell = 0$, il n'y a qu'une seule valeur possible de m_ℓ : 0 ;
- si $\ell = 1$, il y a trois valeurs possibles de m_ℓ : $-1, 0$ et $+1$;
- si $\ell = 2$, il y a cinq valeurs possibles de m_ℓ : $-2, -1, 0, +1$ et $+2$;

Le nombre de valeurs de m_ℓ indique le nombre d'orbitales dans une sous-couche avec une valeur de ℓ donnée ; c'est-à-dire que chaque valeur de m_ℓ fait référence à une orbitale différente.

La figure 6.13 illustre schématiquement comment les valeurs autorisées des trois nombres quantiques donnent lieu au nombre de sous-couches et d'orbitales dans chaque couche d'un atome.

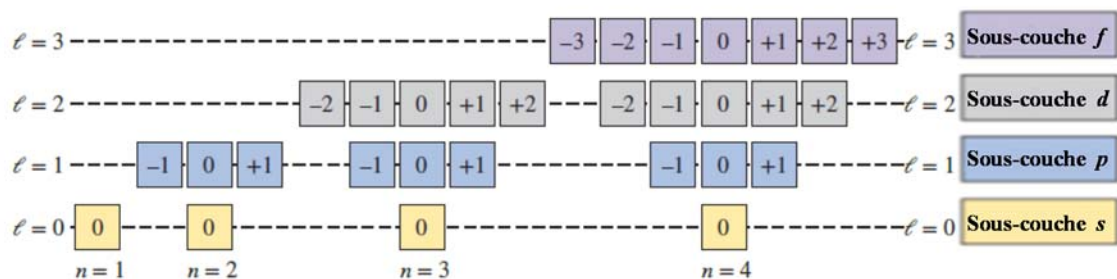


Figure 6.13. Illustration des nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ , pour la désignation des couches (n), des sous-couches (ℓ) et des orbitales (chiffres dans les cases correspondant aux valeurs de m_ℓ).

d) Nombre quantique de spin électronique σ

Alors que trois nombres quantiques suffisent pour décrire une orbitale atomique, un nombre quantique supplémentaire devient nécessaire pour décrire un **électron qui occupe l'orbitale**. Il s'agit du nombre quantique de spin électronique, encore appelé directement spin σ .

Les électrons agissent comme de minuscules aimants tournant sur leurs axes propres. Selon la théorie électromagnétique, une charge en rotation produit un champ magnétique ; c'est ce mouvement qui fait qu'un électron se comporte comme un aimant. La figure 6.14 montre les deux mouvements de rotation possibles d'un électron, l'un dans le sens des aiguilles d'une montre et l'autre dans le sens antihoraire.

Puisqu'il y a deux directions de spin possibles, opposées l'une à l'autre, σ a deux valeurs possibles : $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. Deux électrons sur la même orbitale avec des spins opposés sont dits appariés.

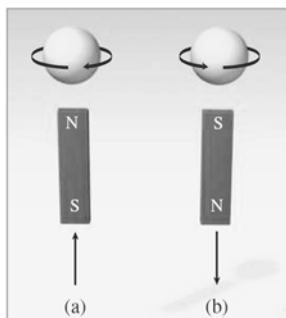


Figure 6.14 Spin d'un électron (a) dans le sens des aiguilles d'une montre et (b) dans le sens antihoraire. Les champs magnétiques produits par ces deux mouvements de rotation sont analogues à ceux produits par deux aimants. Les flèches orientées vers le haut et vers le bas sont utilisées pour désigner le sens de rotation.

© McGraw-Hill 2009

2.1.7 Orbitales atomiques

À proprement parler, une orbitale atomique n'a pas de forme bien définie car la fonction d'onde caractérisant l'orbitale s'étend du noyau à l'infini. En ce sens, il est difficile de dire à quoi ressemble une orbitale. D'un autre côté, il est utile de penser aux orbitales comme ayant des formes spécifiques. Être capable de visualiser les orbitales atomiques est essentiel pour comprendre la formation des liaisons interatomiques. Dans cette section, nous examinons les orbitales s et p successivement.

a) Orbitales s

Pour toute valeur de n , la valeur 0 pour ℓ correspond à une sous-couche s . De plus, lorsque $\ell = 0$, m_ℓ n'a qu'une seule valeur possible, 0, correspondant à une orbitale s . Par conséquent, il y a une sous-couche s dans chaque couche, et chaque sous-couche ne contient qu'une seule orbitale s .

La figure 6.15 illustre trois façons de représenter la distribution des électrons :

- la densité de probabilité (Figure 6.15.a) ;
- la distribution de probabilité radiale qui peut être vue comme une cartographie des régions où l'électron passe le plus de temps (Figure 6.15.b) ;
- le diagramme de surface aux limites (avec variation de couleurs pour une cartographie en relief, Figure 6.15.c).

La distribution de probabilité radiale pour l'orbitale $1s$ (Figure 6.15.b, à gauche) présente un maximum à une distance de $0,529 \text{ \AA}$ du noyau (il s'agit du **rayon de Bohr**). Les tracés de distribution de probabilité radiale pour les orbitales $2s$ et $3s$ présentent respectivement deux et trois maxima, la plus grande probabilité se produisant à une plus grande distance du noyau lorsque n augmente. Entre les deux maxima pour l'orbitale $2s$, il y a un point où la probabilité tombe à zéro. Cela correspond à un **nœud** dans la densité électronique (l'onde stationnaire a une amplitude nulle). Il y a deux nœuds dans le tracé de distribution de probabilité radiale de l'orbitale $3s$.

Les caractéristiques les plus importantes des orbitales atomiques dans le cadre de ce cours sont leurs formes générales et tailles relatives. Ces caractéristiques sont correctement représentées par des diagrammes de surface aux limites (représentation sphérique, Figure 6.15.c). La surface limite est une manière courante de représenter les orbitales atomiques, incorporant le volume dans lequel il y a environ 90% de probabilité de trouver l'électron à un moment donné. C'est donc celle que nous adopterons.

Nous retiendrons ici que **toutes les orbitales s sont de forme sphérique mais elles diffèrent en taille, celle-ci augmentant avec la valeur du nombre quantique principal n .**

b) Orbitales p

Lorsque n est égal ou supérieur à 2, ℓ peut aussi prendre la valeur 1, correspondant à une sous-couche p . Quand $\ell = 1$, m_ℓ a trois valeurs possibles : -1 , 0 et $+1$, chacune correspondant à une orbitale p .

Ainsi, il existe une sous-couche p dans chaque couche de valeur $n \geq 2$, et chaque sous-couche p contient trois orbitales p . Ces trois orbitales p sont étiquetées p_x , p_y et p_z (Figure 6.16), avec les lettres en indice indiquant l'axe le long duquel chaque orbitale est orientée.

Ces trois orbitales p sont identiques en taille, forme et énergie ; elles ne diffèrent les unes des autres que par l'orientation. Notons, cependant, qu'il n'y a pas de relation simple entre les valeurs de m_ℓ et les directions x , y et z . Pour ce cours, vous retiendrez donc : **parce ce qu'il y a trois valeurs possibles de m_ℓ , il y a alors trois orbitales p avec des orientations différentes.**

Les diagrammes de surface aux limites des orbitales p de la figure 6.16 montrent que la forme de chaque orbitale p correspond à deux **lobes** alignés le long d'un axe et orientés en sens opposés. Comme les orbitales s , les orbitales p augmentent en taille de $2p$ à $3p$ à $4p$ et ainsi de suite.

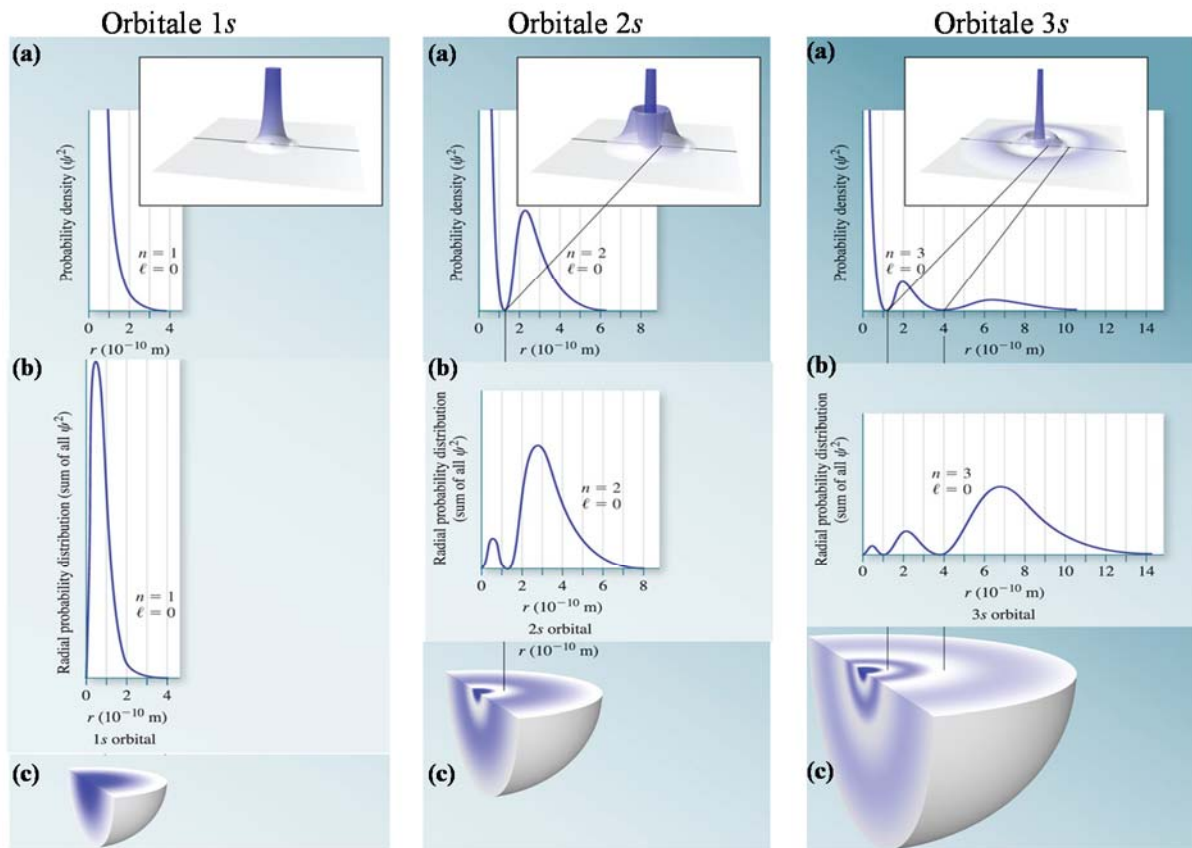


Figure 6.15. (a) Densité de probabilité ; (b) distribution de probabilité radiale et (c) diagramme de surface aux limites des orbitales 1s (à gauche), 2s (au centre) et 3s (à droite).
© McGraw-Hill 2009

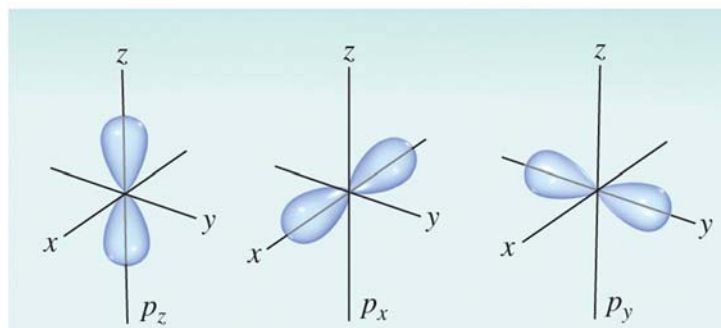


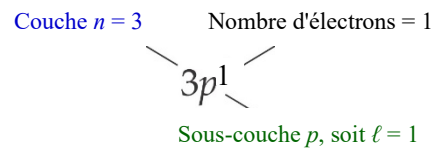
Figure 6.16. Diagrammes de surface aux limites des orbitales p_z (à gauche), p_x (au centre) et p_y (à droite).
© McGraw-Hill 2009

2.1.8 Configuration électronique

Selon le **principe d'exclusion** défini par Wolfgang Pauli (Autrichien, prix Nobel de physique en 1945), **deux électrons dans le même atome ne peuvent avoir les mêmes valeurs de leurs quatre nombres quantiques n , ℓ , m_ℓ et σ** . Si deux électrons dans un atome ont les mêmes valeurs de n , ℓ et m_ℓ (ce qui signifie qu'ils occupent la même orbitale), alors ils doivent présenter des valeurs de σ différentes, c'est-à-dire que l'un des deux électrons présente un spin de valeur $+\frac{1}{2}$ et l'autre un spin de valeur $-\frac{1}{2}$.

Nous pouvons indiquer la disposition des électrons dans les orbitales atomiques selon la notation $n\ell$ qui identifie chaque couche, chaque sous-couche ou orbitale et le nombre d'électrons qu'elle contient (Figure 6.17). Ainsi, l'atome d'hydrogène est décrit à l'état fondamental selon : $1s^1$.

Figure 6.17. Notation $n\ell$ des états électroniques. La configuration électronique de l'aluminium dont le numéro atomique est $Z = 13$ (soit 13 électrons au total) s'écrit de la façon suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Par exemple, $3p^1$ (ou encore $3p$) signifie qu'il y a 1 électron sur la sous-couche p de la couche $n = 3$.



Les électrons sur les sous-couches s et p de la couche extérieure sont les plus éloignés du noyau. Ce sont eux qui jouent le rôle le plus important dans les interactions atomiques, car ils sont les premiers à interagir avec les électrons des couches extérieures des atomes voisins. Ils sont appelés **électrons de valence** : ils déterminent donc la **valence de l'atome**. Par exemple, l'aluminium (Figure 6.17) est de valence 3 : la couche extérieure $n = 3$ compte 2 électrons sur la sous-couche s et 1 électron sur la sous-couche p , soit au total 3 électrons de valence.

Nous retiendrons ici :

- Le nombre maximal d'électrons sur la couche n est de $2n^2$.
- Le nombre maximal d'électrons sur la sous-couche ℓ est de : $2 \times (2\ell + 1)$.
- On commence par remplir la couche la plus profonde (la plus proche du noyau = couche de cœur) en allant vers la couche la plus externe (couche de valence).
- La couche de valence correspond aux électrons des sous-couches s et p de la couche extérieure et peut contenir de 1 à 8 électrons au maximum.

Exercice corrigé n°2.1. Électrons dans les atomes

Le numéro atomique du sodium Na est $Z_{\text{Na}} = 11$, celui du chlore est $Z_{\text{Cl}} = 17$.

- Donner la configuration des états électroniques (ou structure électronique) de ces atomes.
- Préciser leur valence.
- Donner les valeurs des quatre nombres quantiques des électrons appartenant à la couche de valence du chlore.
- Les ions Na^+ et Cl^- présentent chacun la même structure électronique que celle d'un gaz rare. Quels sont ces gaz rares ?

Solution :

Sodium Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow$ Valence 1

Chlore Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 \rightarrow$ Valence 7

Couche de valence du chlore : $3s^2 3p^5$

$n = 1, 2, \dots$; $\ell = 0, 1, \dots, n-1$; $m_\ell = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$; $\sigma = -1/2$ ou $+1/2$

Pour chaque valeur de n , on calcule les valeurs possibles de ℓ , et pour chaque valeur de ℓ , on calcule les valeurs possibles de m_ℓ . Pour chaque valeur de m_ℓ , il y a 1 ou 2 valeurs possibles de σ . On s'arrête dès qu'on a atteint le nombre total d'électrons dans l'atome.

$n = 3$	$\ell = 0$	$m_\ell = 0$	$\sigma = -1/2$
			$\sigma = +1/2$
	$\ell = 1$	$m_\ell = -1$	$\sigma = -1/2$
			$\sigma = +1/2$
	$\ell = 1$	$m_\ell = 0$	$\sigma = -1/2$
			$\sigma = +1/2$
	$\ell = 1$	$m_\ell = +1$	$\sigma = -1/2$, par exemple

Ion Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow$ structure électronique identique à celle du néon (Ne).

Ion Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \rightarrow$ structure électronique identique à celle de l'argon (Ar).

2.2 Liaisons cristallines

2.2.1 Généralités

La compréhension des propriétés physiques des matériaux repose sur la connaissance des forces interatomiques qui agissent entre les atomes/ions. Considérons par exemple deux atomes isolés (distance de séparation infinie), qui sont progressivement rapprochés l'un de l'autre. À grande distance, les interactions sont négligeables, car les atomes sont trop éloignés pour agir l'un sur l'autre ; à courte distance, chaque atome exerce sur l'autre des forces de deux types : attractive et répulsive. L'amplitude de ces forces dépend de la **distance interatomique** r (Figure 6.18).

- Il y a une **force attractive d'origine coulombienne**, qui domine quand la distance entre les deux atomes diminue : il s'agit de l'interaction entre les deux nuages d'électrons des atomes ainsi qu'entre chaque nuage et le noyau de l'autre atome. Pour mémoire, la force de Coulomb entre deux charges q_1 et q_2 espacées d'une distance r est donnée par : $\vec{F}_{\text{Coulomb}} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$.
- Il y a une **force répulsive d'origine quantique liée au principe d'exclusion de Pauli**, qui domine lorsque la distance entre les atomes est telle que les **nuages électroniques s'interpénètrent** (elle domine donc à de très faibles valeurs de r).
- Un équilibre est atteint lorsque la force attractive est égale en amplitude à la force répulsive, ainsi la résultante \vec{F} des forces est nulle. La distance de séparation entre les deux atomes est alors appelée **distance d'équilibre** et vaut r_0 ; elle correspond à la longueur moyenne de liaison entre les deux atomes.
- On rappelle que l'énergie potentielle d'une force conservative s'exprime selon : $W_p = - \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$.
- Sur le diagramme d'énergie (Figure 6.19), une résultante des forces nulle correspond à $F = -dW_p/dr = 0$, soit à un minimum d'énergie potentielle. **Lorsque les deux atomes sont à l'équilibre, ce système présente une énergie potentielle minimale, qui correspond en valeur absolue à l'énergie de cohésion de la molécule ainsi formée à partir des deux atomes : $|W_0| = |W_p(r = r_0)|$.**

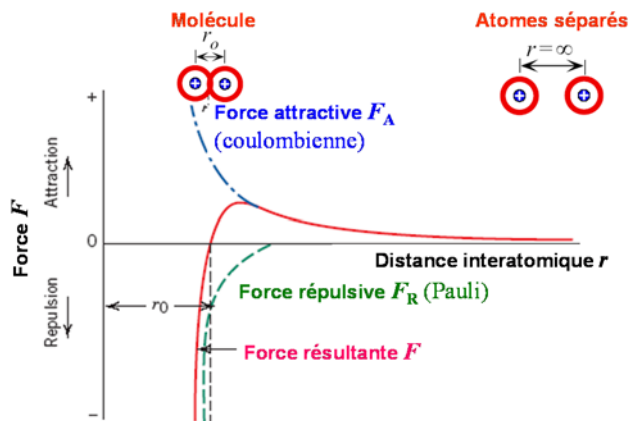


Figure 6.18. Résultante des forces entre deux atomes en fonction de la distance interatomique.

D'après D. Callister *et al.*, *Materials Science & Engineering*, © Wiley (2011).

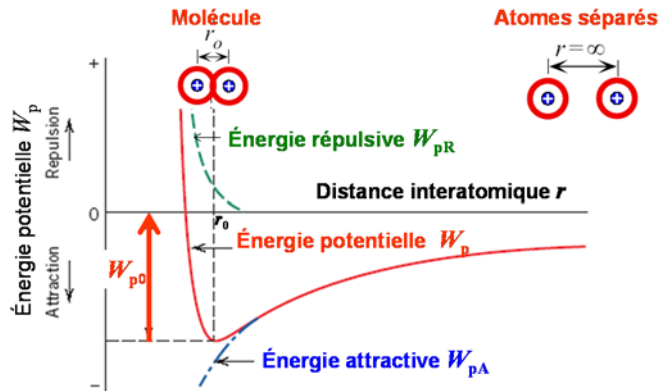


Figure 6.19. Énergie potentielle totale (somme de l'énergie potentielle attractive et de l'énergie potentielle répulsive) entre deux atomes en fonction de la distance interatomique. La valeur absolue de l'énergie potentielle totale minimale correspond à l'énergie de cohésion du cristal $|W_{p0}| = |W_p(r = r_0)|$. La distance r_0 est la distance d'équilibre du système.

D'après D. Callister *et al.*, *Materials Science & Engineering*, © Wiley (2011).

2.2.2 Liaison métallique

Dans un métal, les électrons de valence sont faiblement liés aux atomes. Un petit apport énergétique (tel que l'énergie thermique, associée à la température) suffit à les rendre libres de se déplacer entre les cœurs ioniques positifs (noyau + électrons de cœur des atomes) du cristal : ils sont donc délocalisés au sein du cristal dans lequel ils se déplacent selon le régime collisionnel (mouvement aléatoire). **Les électrons de valence sont donc libres dans le cristal métallique.**

On est ainsi en présence d'un réseau d'ions positifs, noyés dans un « gaz » d'électrons libres. C'est ce **gaz d'électrons libres qui assure la cohésion entre les cœurs ioniques du cristal**, comme une « gelée » en quelque sorte (on parle aussi de modèle du jellium, Figure 6.20). Ces électrons libres sont aussi appelés **électrons de conduction**, car ce sont eux qui sont responsables de la conduction électrique, ainsi que de la conduction thermique du métal.

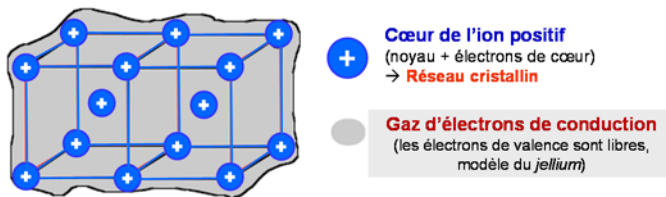


Figure 6.20. Modèle du jellium pour la description de la liaison métallique.

Les métaux correspondent à des matériaux de valence 1, 2 ou 3. On distingue deux types de métaux :

- Les métaux qualifiés de normaux ou encore de « bons » métaux. Leur sous-couche électronique située juste en dessous de la couche de valence est complètement remplie ; par exemple :
 - ✓ le sodium Na : $Z = 11 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s$
 - ✓ le magnésium Mg : $Z = 12 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
 - ✓ l'aluminium Al : $Z = 13 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
- Les métaux dits de transition, pour lesquels la sous-couche en question est (sauf exception comme le cuivre, par exemple) incomplètement remplie ; par exemple :
 - ✓ le titane Ti : $Z = 22 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
 - ✓ le fer Fe : $Z = 26 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
 - ✓ le nickel Ni : $Z = 28 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
 - ✓ le cuivre Cu : $Z = 29 ; 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ **métal normal !**

Pour les métaux normaux, l'énergie de cohésion est de l'ordre de 1 eV par atome. Cette faible valeur et le fait que les électrons soient délocalisés (liaison non dirigée) expliquent la ductilité des métaux. Pour les métaux de transition, c'est plus compliqué : la liaison métallique cohabite avec d'autres types de liaisons (covalentes, Van der Waals) d'où une énergie de cohésion plus élevée, qui varie de 4 à 8 eV par atome.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que les conducteurs métalliques conduisent bien le courant électrique en raison de la mobilité des électrons de valence au sein du réseau cristallin : les porteurs de charge sont donc dits libres.

Les matériaux diélectriques sont des isolants électriques : ils ne conduisent *a priori* pas l'électricité. En effet, ils ne contiennent que très peu de porteurs de charge libres : les électrons de valence sont fortement liés aux atomes du réseau cristallin. Les liaisons mises en jeu dans ces matériaux diélectriques sont typiquement de deux types : les liaisons ioniques et les liaisons covalentes (Fig. 4.1).

2.2.3 Liaison covalente

Il s'agit d'une liaison entre atomes qui **partagent leurs électrons de valence pour compléter leurs couches de valence à 8 électrons**. En s'assemblant ainsi, les atomes minimisent l'énergie potentielle totale du cristal. C'est le cas typiquement d'un certain nombre d'atomes non-métalliques de valence IV (le carbone sous forme diamant, les semi-conducteurs comme le silicium et le germanium).

Par exemple, un atome de carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$) sous forme diamant s'assemble avec quatre autres atomes de carbone pour partager ses quatre électrons de valence avec les quatre atomes voisins et compléter sa couche de valence avec un électron de chacun des quatre atomes voisins (Figure 6.21). Cela conduit à une structure tridimensionnelle (tétraèdre), constituée de bras de liaison dits **bras covalents** sur chacun desquels il y a deux électrons partagés. La structure cristalline globale est donc dirigée et ouverte. **Comme tous les électrons de valence sont engagés dans la liaison covalente, ils ne sont pas disponibles pour la conduction électrique**. Le diamant est donc un isolant électrique.

Le silicium et le germanium sont également des cristaux covalents à conduction électrique faible. On les appelle des **semi-conducteurs intrinsèques**. Pour augmenter la conductivité électrique, on utilise des techniques de dopage : ils deviennent ainsi des semi-conducteurs extrinsèques (cf. Chapitre 7).

Les cristaux covalents sont en général des matériaux non ductiles d'un point de vue mécanique. Leur énergie de cohésion est élevée (5 eV par atome).

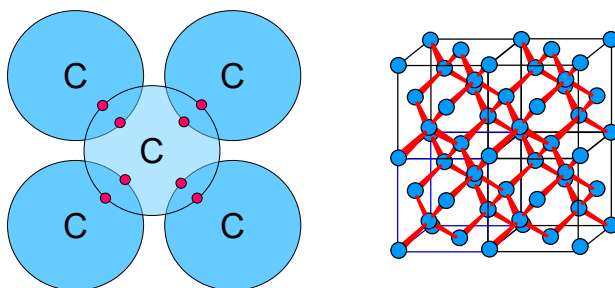


Figure 6.21. Cristal de diamant : il s'agit d'une liaison covalente (partage d'électrons entre les atomes le long des bras covalents).

2.2.4 Liaison ionique

Lorsqu'un atome de numéro atomique Z perd u électrons, on obtient un **ion positif (cation)** de charge $(+e u)$. S'il gagne v électrons, on obtient un **ion négatif (anion)** de charge $(-e v)$. Les ions de signes contraires peuvent s'assembler pour former des cristaux ioniques dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne, équilibrée par la force de répulsion de Pauli. Il existe donc une distance d'équilibre r_0 inter-ion pour laquelle l'énergie potentielle totale du cristal est minimale.

Par exemple, le cristal de chlorure de sodium (NaCl, il s'agit du sel de table) est un cristal ionique (Figure 6.22). Il résulte de l'association du cation Na^+ et de l'anion Cl^- . En effet, l'atome de sodium Na ($1s^2 2s^2 2p^6 3s$) est de valence I et l'atome de chlore Cl ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) est de valence VII. Ainsi, dans le cristal ionique Na^+Cl^- , l'atome Na perd facilement son unique électron de valence ($3s$) pour devenir l'ion Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$) au profit de l'ion Cl^- ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). La dernière couche de l'ion

Cl^- ($3s^2 3p^6$) est désormais pleine (complétée à 8 électrons) tout comme la dernière couche de l'ion Na^+ ($2s^2 2p^6$), ce qui conduit à des structures chimiquement très stables. Il y a eu **transfert d'un électron entre les deux atomes. Cet électron est engagé dans ce qu'on appelle la liaison ionique et est donc peu disponible pour la conduction électrique.** La structure cristalline est de nature compacte.

Outre leur caractère isolant électrique, les cristaux ioniques sont en général des matériaux non ductiles d'un point de vue mécanique. Leur énergie de cohésion est élevée (5 à 10 eV par paire d'ions).

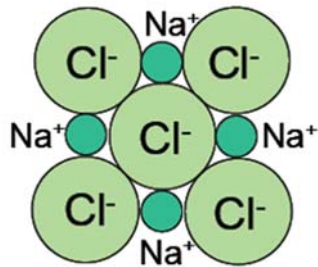


Figure 6.22. Cristal de NaCl : il s'agit d'une liaison ionique (transfert d'électrons entre les atomes qui sont ainsi ionisés).