

Nanomatériaux

Anaël Lemaître

Plan du cours

- Top-down: éléments de thermodynamique
 - Cristallisation
 - Équilibre thermodynamique d'un alliage
 - Décomposition spinodale
- Bottom-up:
 - Interactions élémentaires et cohésion des solides
 - Méthodes numériques
- Mécanismes élémentaires de la déformation
 - Élasticité
 - Plasticité/fluage

Question

Pouvez-vous imaginer un
objet millimétrique:

Qui se déplace à 10 m/s

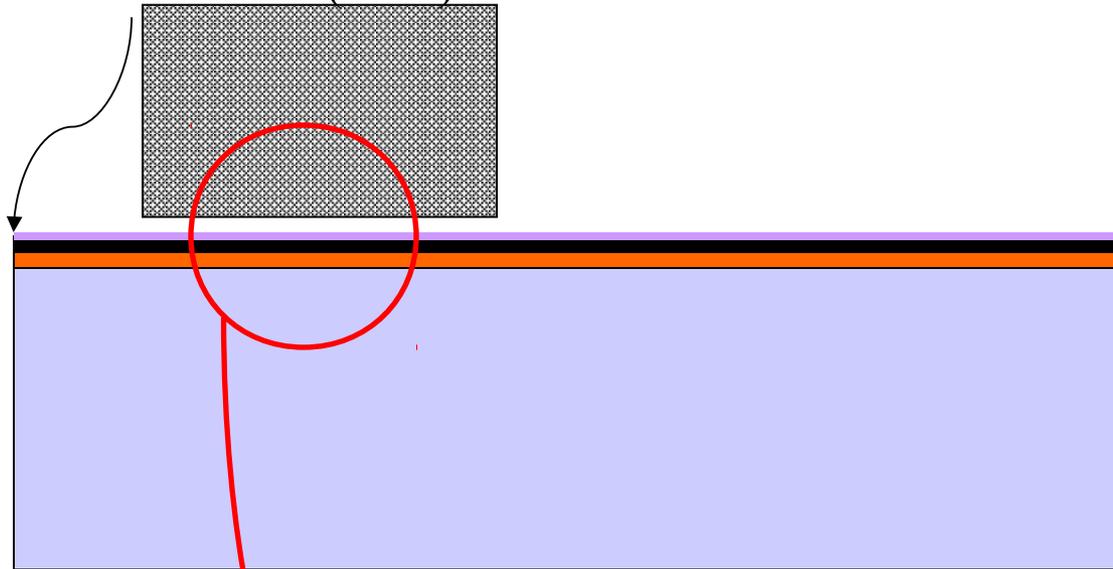


En restant à 10 nm
d'une surface



Le disque dur

Lubrifiant solide (1nm)



Couche de carbone <15nm

Couche d'oxyde de Fe (30nm)

Substrat: verre ou Al?

Le problème:

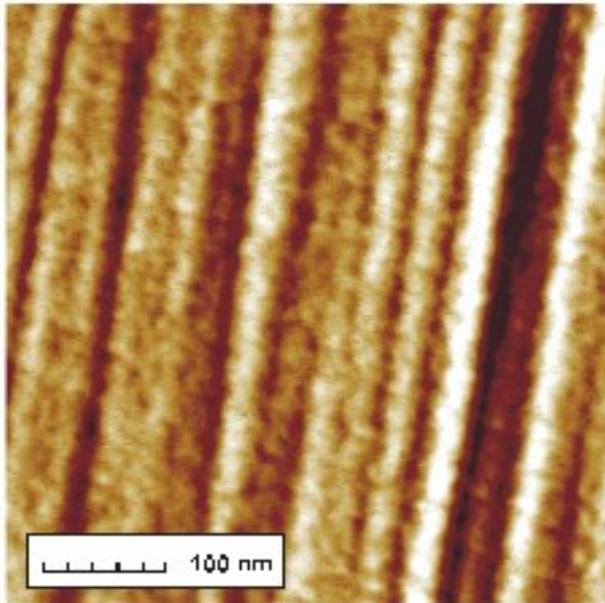
1. La surface est rugueuse
2. Pour augmenter la densité de bits, il faut se rapprocher
3. Cela augmente le risque de chocs avec le substrat

Le disque dur

Polishing of PC Hard Disc

Polycrystalline
synthetic diamond 250 nm

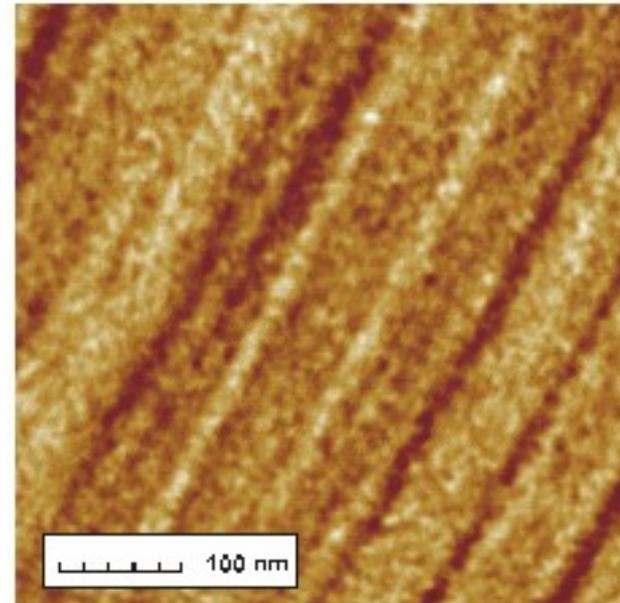
500 x 500 nm²



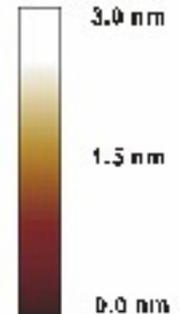
Rz = 2.0 nm

Polishing suspension on basis
NanoDiamond PL-D-01

500 x 500 nm²



Rz = 0.9 nm

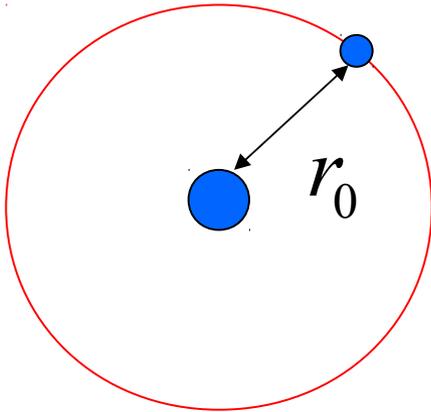


Question

Quel est le module d'Young du diamant?

Pourriez-vous l'estimer en utilisant: $h = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$
 $m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Rutherford & Perrin (1911)



Electron orbitant
autour d'un proton

Interaction électrostatique:

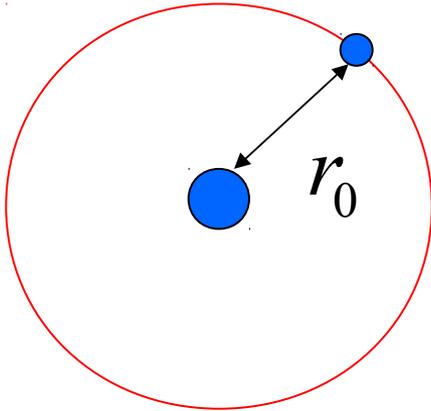
$$w(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sim 0.05\text{nm}$$

$$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$$

Exercice: calculer l'énergie potentielle de l'électron

$$E_p \approx 14.4\text{eV}$$

Rutherford & Perrin (1911)



Electron orbitant
autour d'un proton

Bilan mécanique

$$\frac{m_e v^2}{r} = \frac{dV(r)}{dr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \begin{array}{l} m_e = 9 \times 10^{-31} \text{ kg} \\ m_n \approx 2000 m_e \approx 10^{-27} \text{ kg} \end{array}$$

$$E = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} < 0$$

Qu'est ce qui fixe la taille de l'atome r_0 ?

1. Aucune combinaison des grandeurs disponibles ne permet de construire une longueur !
2. L'électron a un mouvement accéléré => il rayonne de l'énergie
L'atome est instable !

=> **Mécanique Quantique:**

Principe d'Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq h = 10^{-34} \text{ Js}$

Calcul de r_0 et E_0



Qu'est ce qui fixe la taille de l'atome r_0 ?

Principe d'Heisenberg: $\Delta p \Delta x \geq h \approx 10^{-34}$ Js

Minimisation par rapport à r de $E = \frac{1}{2} m_e v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

$$p = \Delta p, r = \Delta r \text{ et } \Delta p \cdot \Delta r = h$$

$$\Rightarrow E = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \approx \frac{h^2}{2m_e r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\Rightarrow -\frac{h^2}{m_e r^3} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = 0$$

Qu'est ce qui fixe la taille de l'atome r_0 ?

Principe d'Heisenberg:

$$\Delta p \Delta x \geq h \approx 10^{-34} \text{ Js}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{m_e e^2} h^2 \approx 0,5 \text{ \AA} \\ E_0 = -\frac{1}{2} m_e \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{h^2} \approx -13,6 \text{ eV} \end{array} \right.$$



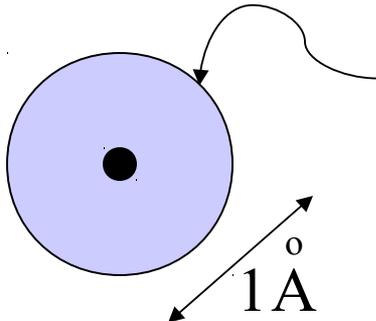
Atome de Bohr

Énergie cinétique

Éléments de mécanique quantique:

Le principe d'Heisenberg: $\Delta p \Delta x = \hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$



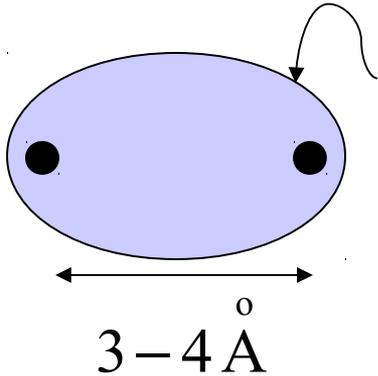
Volume occupé par un électron autour du noyau

Un électron occupant une orbitale atomique est « localisé » dans une région de dimension $\sim 1 \text{ \AA}$

Exercice: quelle est son énergie cinétique?

$$E_c = \frac{(\Delta p)^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e \left(1 \overset{\circ}{\text{Å}}\right)^2} = 3.8 \text{ eV}$$

La liaison covalente

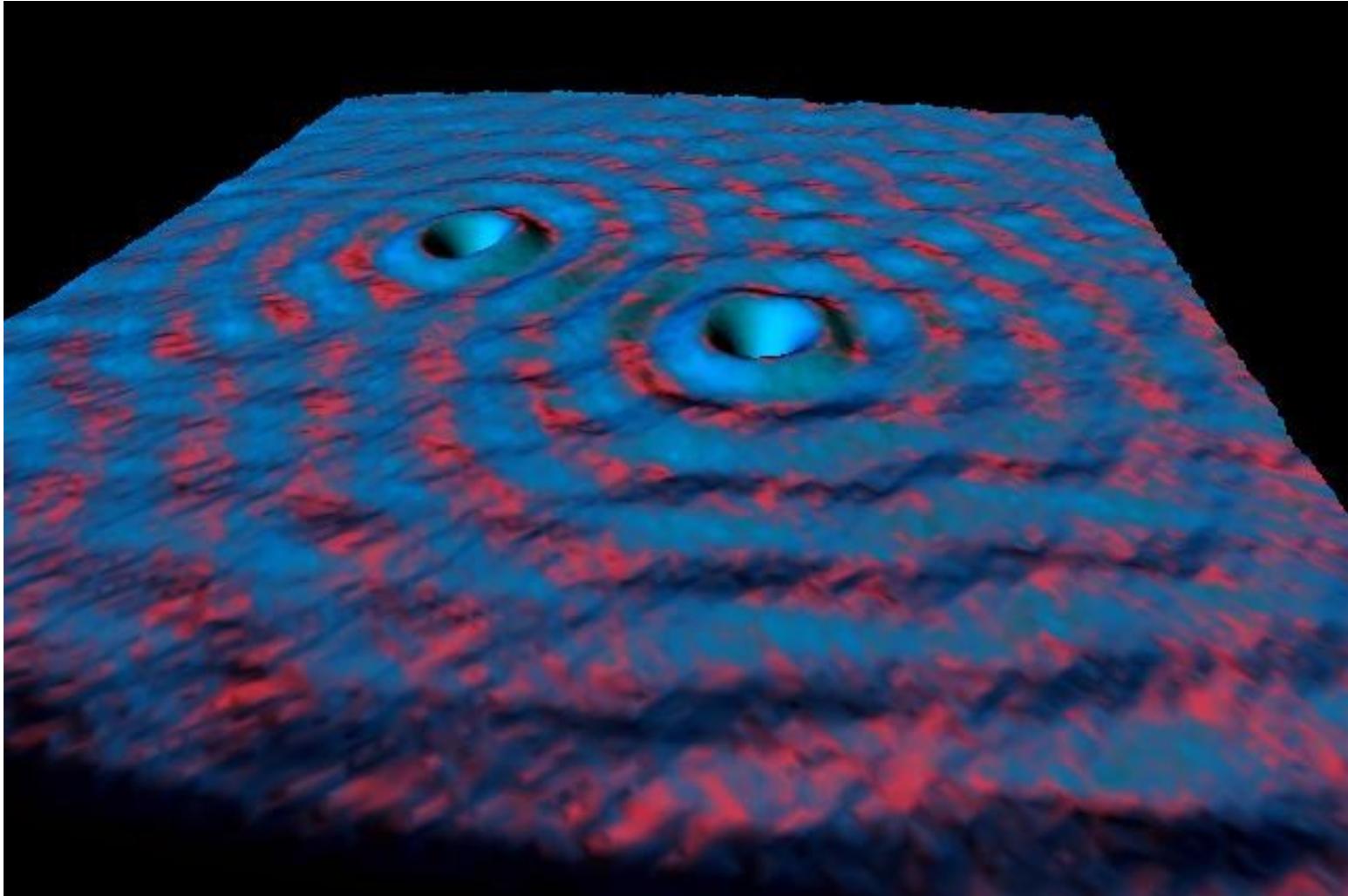


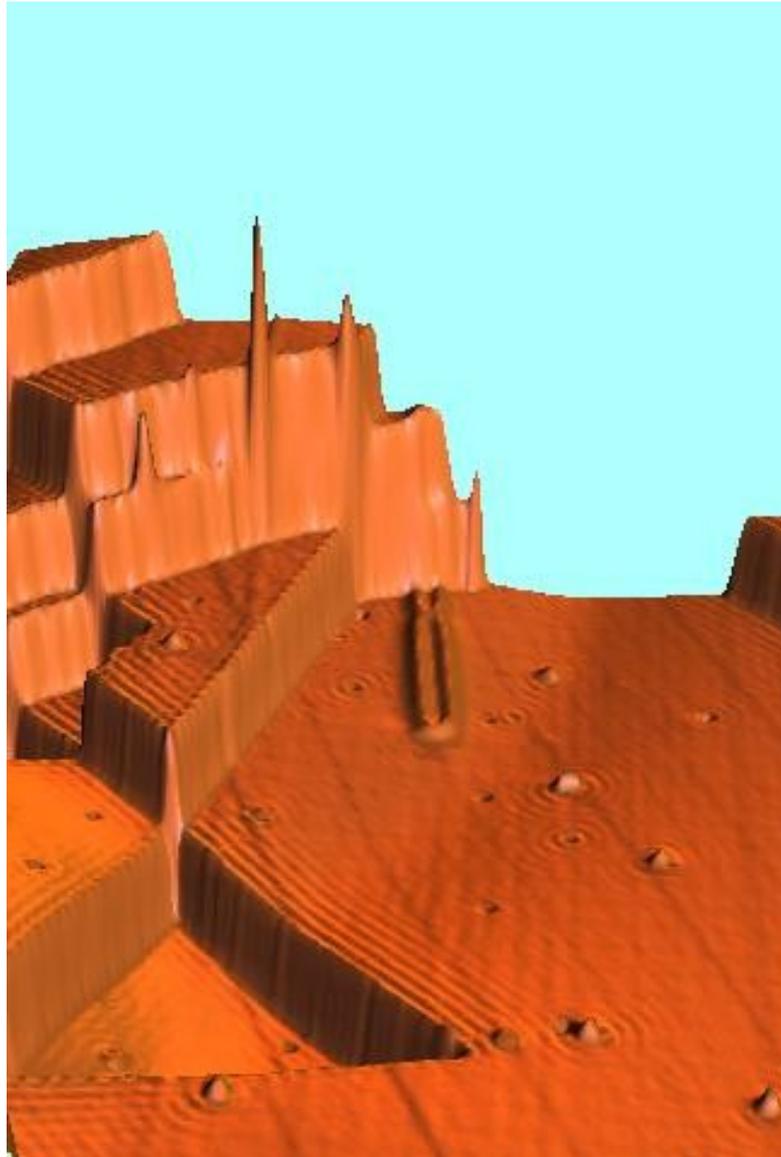
On approche un autre atome

L'électron peut se délocaliser en utilisant une orbitale hybride

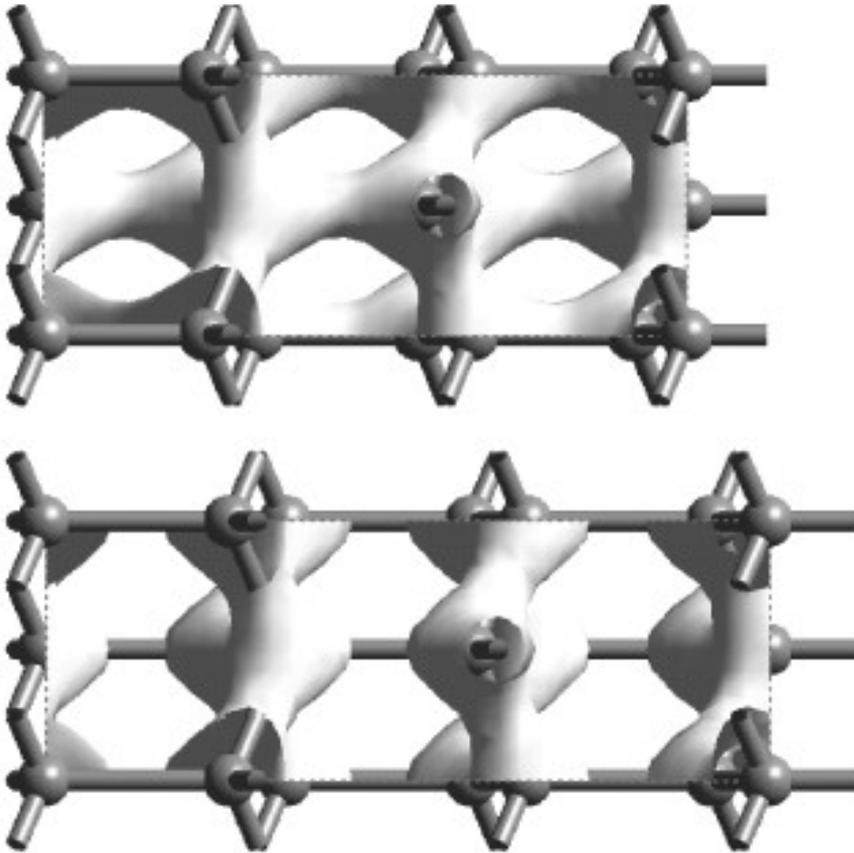
E_c] de 1 à qqes eV

La liaison métallique





Simulations ab initio



On voudrait directement simuler l'équation de Schrödinger pour les électrons (voire pour les noyaux).

Souvent, on peut se restreindre à des approximations faisant intervenir les électrons de plus haute énergie.

Exercice: échelles d'énergie

1eV par molécule = combien de kJ par mole? $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

1eV par atome = quelle densité d'énergie en considérant qu'il y a 1 atome par angström cube?

En quelle autre unité pourrait-on écrire une densité d'énergie?

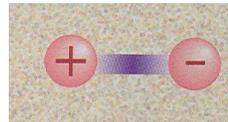
À 273K, 1kT par molécule = combien de kJ par mole?

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Forces entre atomes

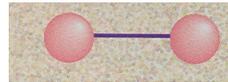
Interaction électrostatique

Liaison ionique



Effets quantiques

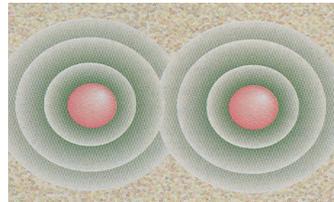
Liaison covalente



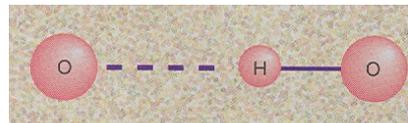
Liaison métallique

Polarisation

van der Waals



Hydrogène



Energie de liaison

Fort

Fort

Moyen

Faible

Faible

> 1 eV

0,1 à 1 eV

Classification des Matériaux

Liaisons interatomiques

Liaisons Fortes

-Ioniques

-Covalentes

-Métalliques

T_c 1000 à 5000°K

Energie de liaison >50kJ/mole

Liaisons Secondaires

-Van der Waals

-Hydrogène

T_c 100 à 500°K

Energie de liaison 4 à 50kJ/mole

Energy required to form separated neutral atoms in their ground electronic state from the solid at 0 K at 1 atm. The data were supplied by Prof. Leo Brewer in units kcal per mole, revised to May 4, 1977, after LBL Report 3720 Rev.												B	C	N	O	F	Ne																																																								
Li 158 1.63 37.7	Be 320. 3.32 76.5											561 5.81 134	711. 7.37 170.	474. 4.92 113.4	251. 2.60 60.03	81.0 0.84 19.37	1.92 0.020 0.46																																																								
Na 107. 1.113 25.67	Mg 145. 1.51 34.7											Al 327 3.39 78.1	Si 446. 4.63 106.7	P 331. 3.43 79.16	S 275. 2.85 65.75	Cl 135. 1.40 32.2	Ar 7.74 0.080 1.85																																																								
												←————— kJ/mol —————→																																																													
												←————— eV/atom —————→																																																													
												←————— kcal/mol —————→																																																													
K 90.1 0.934 21.54	Ca 178. 1.84 42.5	Sc 376 3.90 89.9	Ti 468 4.85 111.8	V 512 5.31 122.4	Cr 395. 4.10 94.5	Mn 292. 2.92 67.4	Fe 413. 4.28 98.7	Co 424. 4.39 101.3	Ni 428. 4.44 102.4	Cu 336. 3.49 80.4	Zn 130 1.35 31.04	Ga 271 2.81 64.8	Ge 372. 3.85 88.8	As 285.3 2.96 68.2	Se 237 2.46 56.7	Br 118. 1.22 28.18	Kr 11.2 0.116 2.68																																																								
Rb 82.2 0.852 19.64	Sr 166. 1.72 39.7	Y 422. 4.37 100.8	Zr 603. 6.25 144.2	Nb 730. 7.57 174.5	Mo 658. 6.82 157.2	Tc 661. 6.85 158.	Ru 650. 6.74 155.4	Rh 554. 5.75 132.5	Pd 376. 3.89 89.8	Ag 284. 2.95 68.0	Cd 112. 1.16 26.73	In 243 2.52 58.1	Sn 303 3.14 72.4	Sb 265. 2.75 63.4	Te 211 2.19 50.34	I 107. 1.11 25.62	Xe 15.9 0.16 3.80																																																								
Cs 77.6 0.804 18.54	Ba 183. 1.90 43.7	La 431. 4.47 103.1	Hf 621. 6.44 148.4	Ta 782. 8.10 186.9	W 859. 8.90 205.2	Re 775. 8.03 185.2	Os 788. 8.17 188.4	Ir 670. 6.94 160.1	Pt 564. 5.84 134.7	Au 368. 3.81 87.96	Hg 65. 0.67 15.5	Tl 182. 1.88 43.4	Pb 196. 2.03 46.78	Bi 210. 2.18 50.2	Po 144. 1.50 34.5	At — — —	Rn 19.5 0.202 4.66																																																								
Fr — — —	Ra 160. 1.66 38.2	Ac 410. 4.25 98.	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Ce</th> <th>Pr</th> <th>Nd</th> <th>Pm</th> <th>Sm</th> <th>Eu</th> <th>Gd</th> <th>Tb</th> <th>Dy</th> <th>Ho</th> <th>Er</th> <th>Tm</th> <th>Yb</th> <th>Lu</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>417. 4.32 99.7</td> <td>357. 3.70 85.3</td> <td>328. 3.40 78.5</td> <td>— — —</td> <td>206. 2.14 49.3</td> <td>179. 1.86 42.8</td> <td>400. 4.14 95.5</td> <td>391. 4.05 93.4</td> <td>294. 3.04 70.2</td> <td>302. 3.14 72.3</td> <td>317. 3.29 75.8</td> <td>233. 2.42 55.8</td> <td>154. 1.60 37.1</td> <td>428. 4.43 102.2</td> </tr> <tr> <th>Th</th> <th>Pa</th> <th>U</th> <th>Np</th> <th>Pu</th> <th>Am</th> <th>Cm</th> <th>Bk</th> <th>Cf</th> <th>Es</th> <th>Fm</th> <th>Md</th> <th>No</th> <th>Lr</th> </tr> <tr> <td>598. 6.20 142.9</td> <td>— — —</td> <td>536. 5.55 126.</td> <td>456. 4.73 109.</td> <td>347. 3.60 83.0</td> <td>264. 2.73 63.</td> <td>385. 3.99 92.1</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> <td>— — —</td> </tr> </tbody> </table>															Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	417. 4.32 99.7	357. 3.70 85.3	328. 3.40 78.5	— — —	206. 2.14 49.3	179. 1.86 42.8	400. 4.14 95.5	391. 4.05 93.4	294. 3.04 70.2	302. 3.14 72.3	317. 3.29 75.8	233. 2.42 55.8	154. 1.60 37.1	428. 4.43 102.2	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	598. 6.20 142.9	— — —	536. 5.55 126.	456. 4.73 109.	347. 3.60 83.0	264. 2.73 63.	385. 3.99 92.1	— — —						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																												
417. 4.32 99.7	357. 3.70 85.3	328. 3.40 78.5	— — —	206. 2.14 49.3	179. 1.86 42.8	400. 4.14 95.5	391. 4.05 93.4	294. 3.04 70.2	302. 3.14 72.3	317. 3.29 75.8	233. 2.42 55.8	154. 1.60 37.1	428. 4.43 102.2																																																												
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																												
598. 6.20 142.9	— — —	536. 5.55 126.	456. 4.73 109.	347. 3.60 83.0	264. 2.73 63.	385. 3.99 92.1	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —																																																												

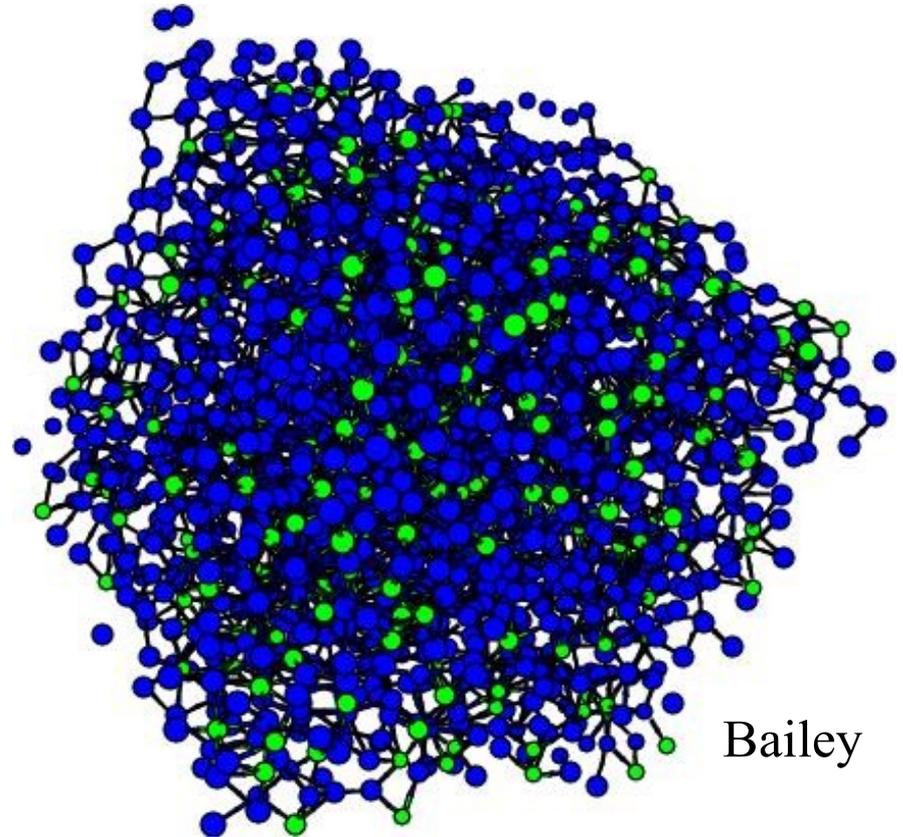
Dynamique moléculaire

Simulations de **mécanique classique**,
en utilisant des potentiels effectifs
d'interaction

$$U\left(\left\{r_i^{\mathbf{u}}\right\}_{i=1\text{K} N}\right)$$

$$m_i \frac{d^2 r_i^{\mathbf{u}}}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial r_i^{\mathbf{u}}}$$

Qu'il faut coupler à un bain
thermique.



Interactions élémentaires

Expression typique: $w(r) = -\frac{C}{r^n}$

Mais il y a une contrainte:

Taille d'une région occupée par un corps

$$\text{Énergie totale} = \int_{\sigma}^L w(r) \rho 4\pi r^2 dr$$

Taille de la molécule

Densité de molécules

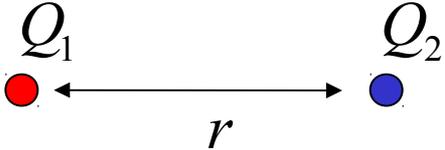
Intégrable quand $L \rightarrow \infty \Rightarrow n > 3$

Question: Connaissez-vous une interaction qui ne soit pas intégrable?

La liaison ionique

Forces électrostatiques:

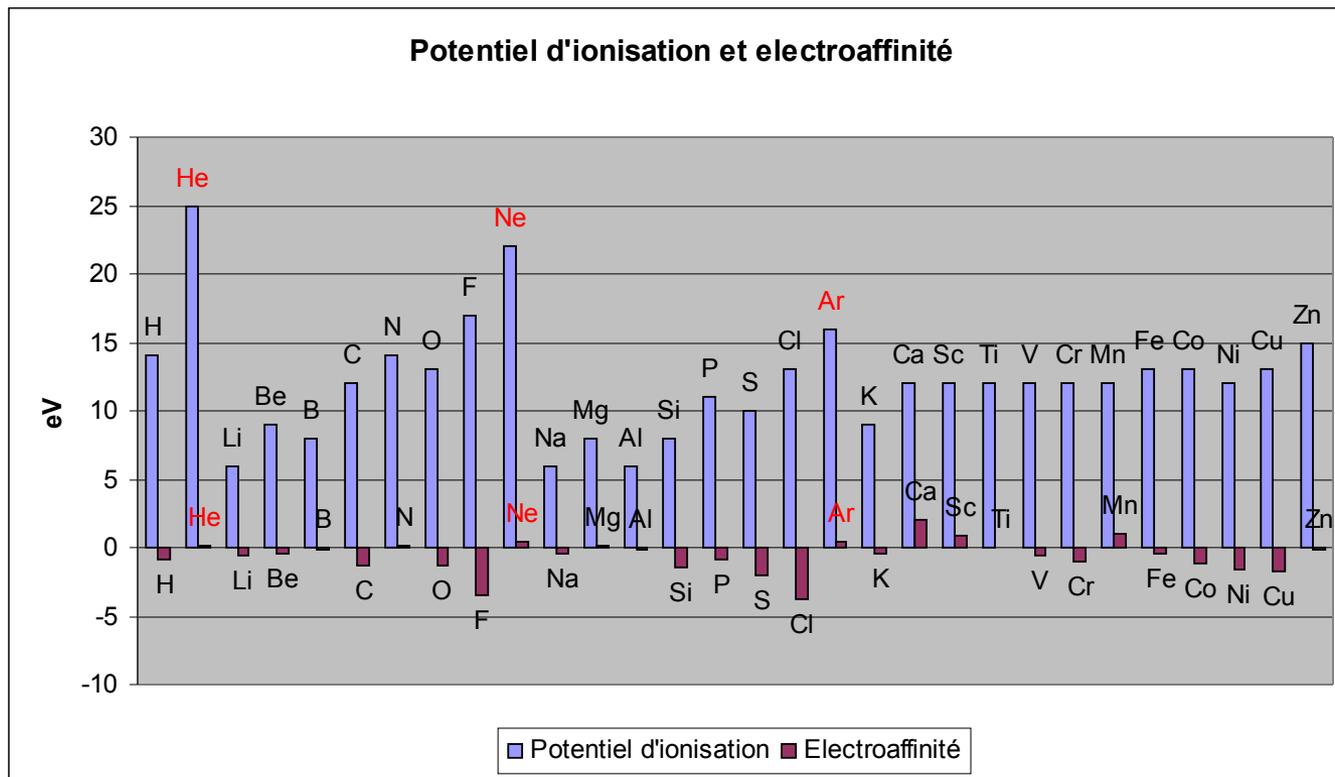
Charge-charge


$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ex: quelle est l'énergie électrostatique de deux ions Na^+ et Cl^-
 $r = 0.276\text{nm}$

$$w(r) \approx -5.2\text{eV}$$

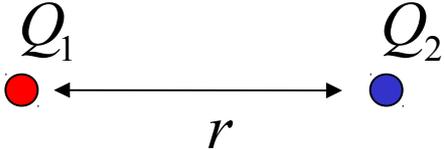
Variation du potentiel d'ionisation (perte d'un électron) et de l'électroaffinité (gain d'un électron)
 Pour les premiers éléments du tableau périodique
 Les valeurs négatives correspondent à des effets exothermiques



La liaison ionique

Forces électrostatiques:

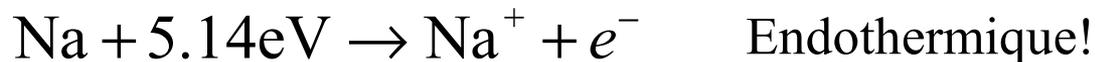
Charge-charge


$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Ex: quelle est l'énergie électrostatique de deux ions Na^+ et Cl^-
 $r = 0.276\text{nm}$

$$w(r) \approx -5.2\text{eV}$$

Note: pour former une paire Na^+Cl^- il faut d'abord ioniser les atome Na et Cl:



Bilan:

$$5.12 - 4.02 - 5.2 = -4.08\text{eV}$$

Le cristal de NaCl

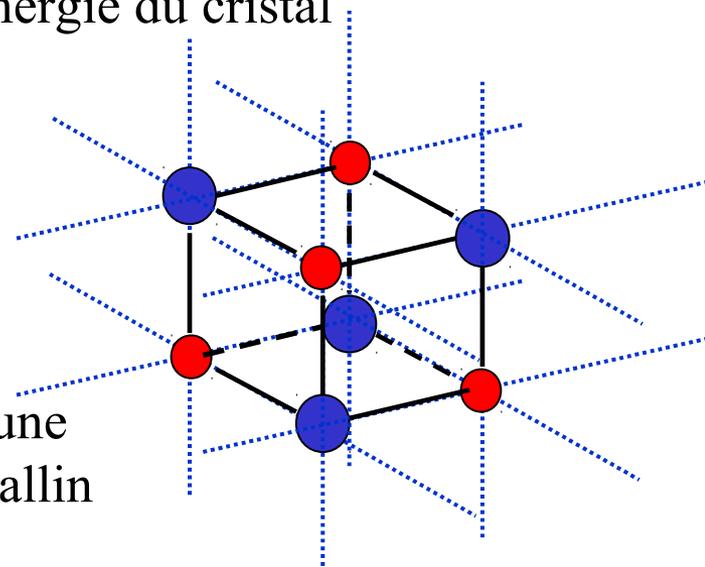
Énergie de cohésion = énergie des atomes libres – énergie du cristal

Énergie d'un atome dans NaCl

$$\mu^i = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\underbrace{6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + L}_{\text{Constante de Madelung}} \right)$$

Constante de Madelung: c'est une propriété de l'empilement cristallin

$$\mu^i \approx -1.748 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = -9.1 \text{ eV}$$

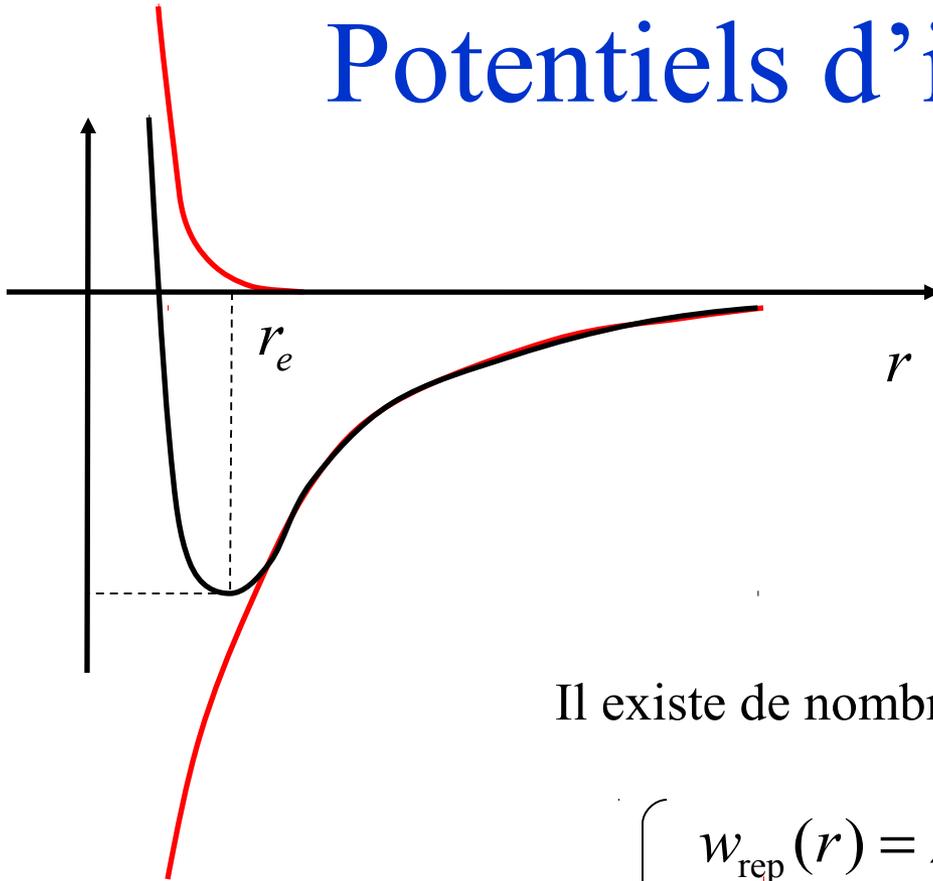


Énergie de cohésion molaire: $U = -N_A \mu^i \approx 880 \text{ kJ/mol}$

Question: c'est 15% plus grand que les valeurs mesurées, pourquoi?

Question: pourquoi NaCl se dissout-il dans l'eau?

Potentiels d'interaction



$$w(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^m}$$

Partie attractive

Partie répulsive

Il existe de nombreuses formes d'interaction:

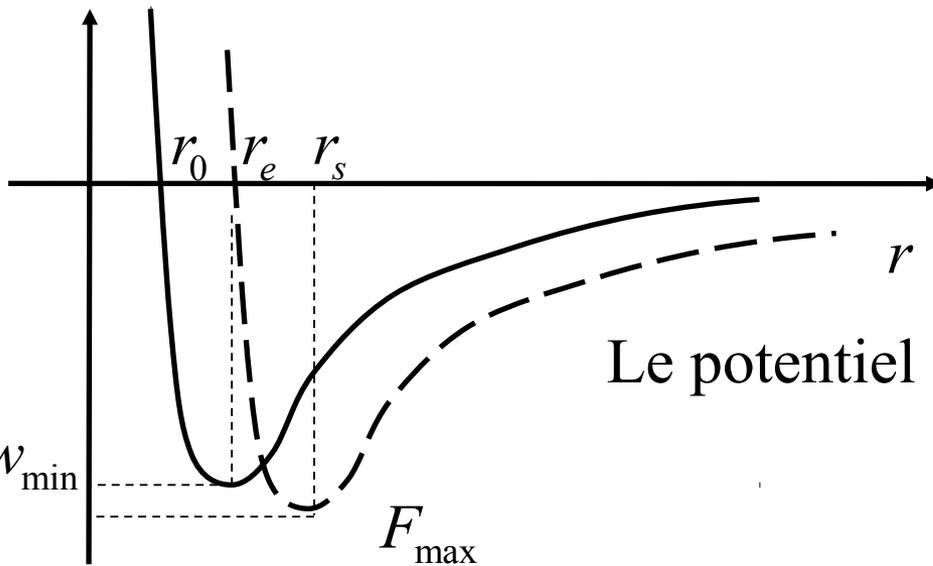
Pour la partie répulsive:

$$\left\{ \begin{array}{l} w_{\text{rep}}(r) = \lambda \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \quad \text{Born-Mayer} \\ w_{\text{rep}}(r) = \frac{B}{r^m} \quad \text{Lennard-Jones} \end{array} \right.$$

Le potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel de Mie (1903): $w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$

Partie attractive Partie répulsive



Le potentiel de Lennard-Jones:

$$w(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

Exercice: $A = 10^{-77} \text{ Jm}^6$
 $B = 10^{-134} \text{ Jm}^{12}$

Calculez: r_0 r_e r_s

$w_{\min} (kT)$

F_{\max}

Échelles de temps en dynamique moléculaire

Dans une simulation de dynamique moléculaire, on utilise un potentiel de paire de la forme:

$$w(r) = w \times f\left(\frac{r}{r_0}\right)$$

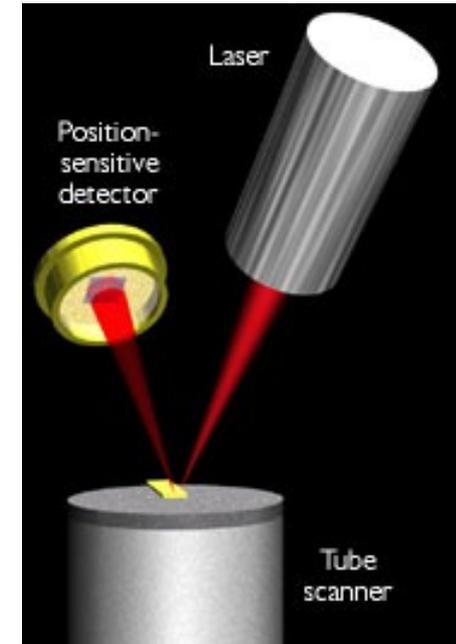
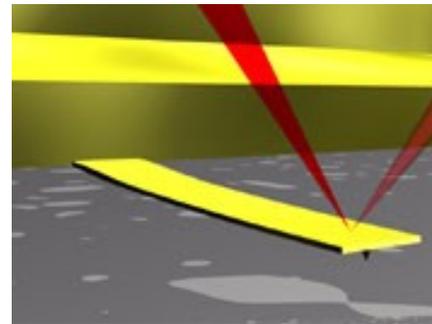
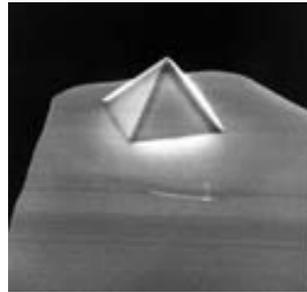
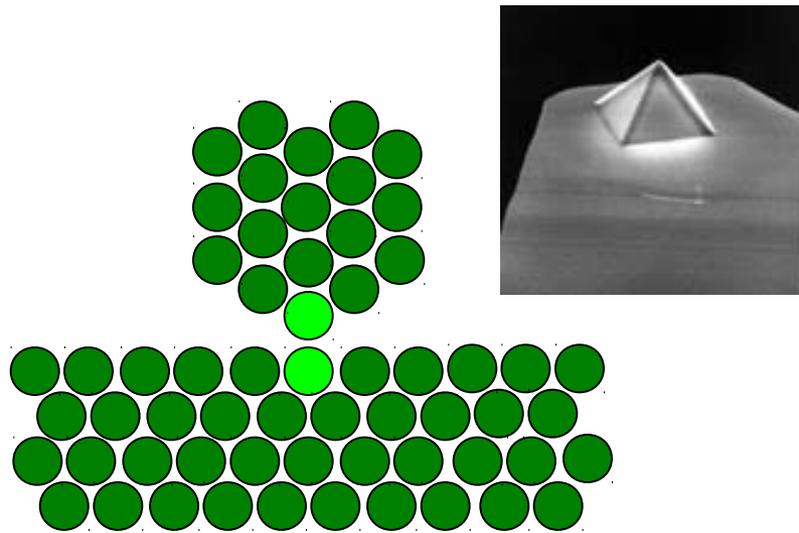
Échelle d'énergie \swarrow \searrow Échelle de longueur

On construit une simulation numérique à partir des équations de Newton:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i}$$

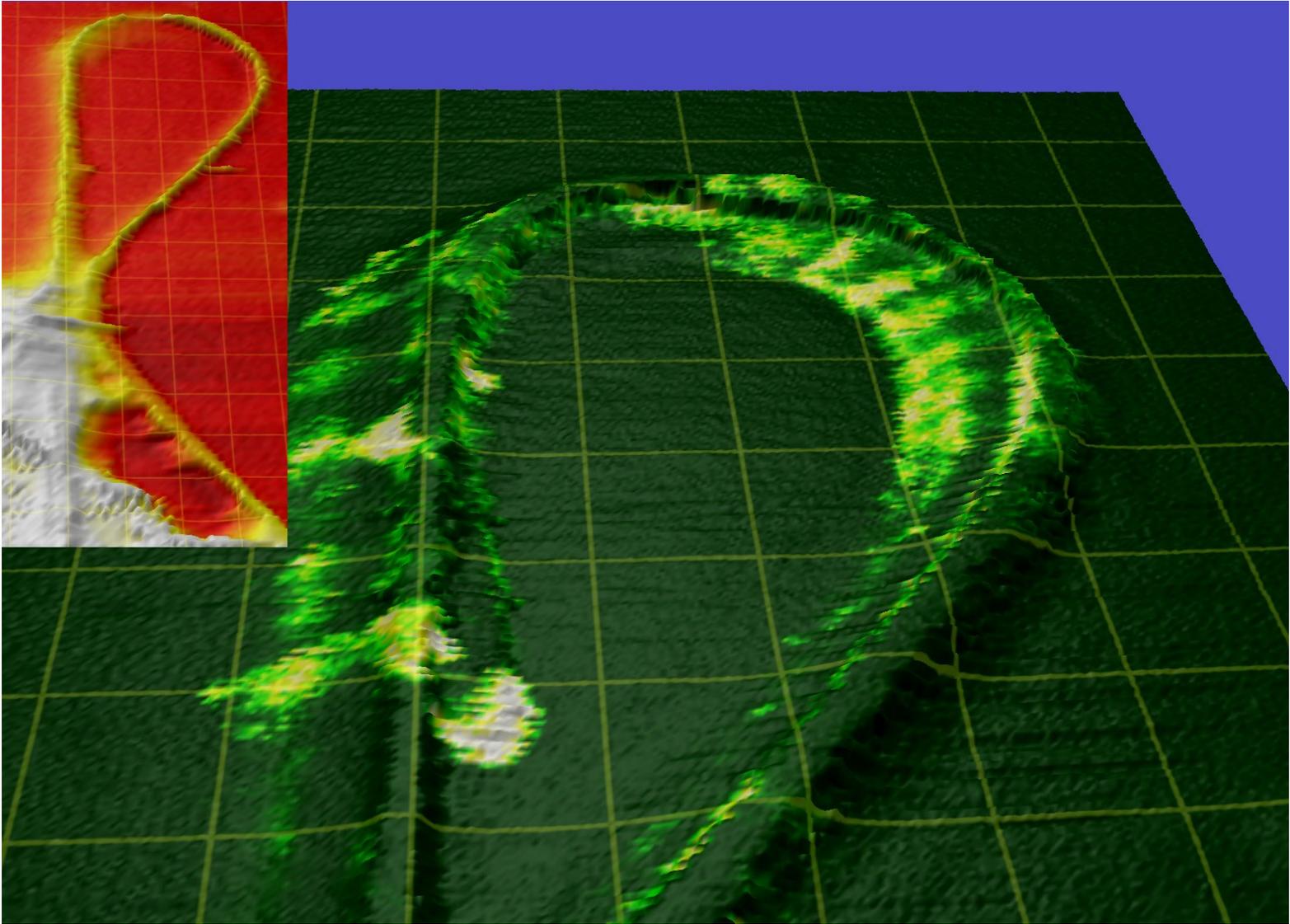
Montrez que l'on peut adimensionner les équations du mouvement en introduisant une seule échelle de temps. Quel est son ordre de grandeur? Quelle conclusion en tirer?

Le microscope à force atomique



Exercice: Pour modéliser une pointe d'AFM, on considère que seulement deux atomes interagissent par LJ: un atome du solide, supposé fixe; un atome de la pointe supposé relié à un ressort de raideur 0.1N/m .

Lors d'une approche lente, **calculez** la distance à laquelle la pointe saute brusquement pour entrer au contact du solide. L'AFM présente-t-il aussi une instabilité au retrait?



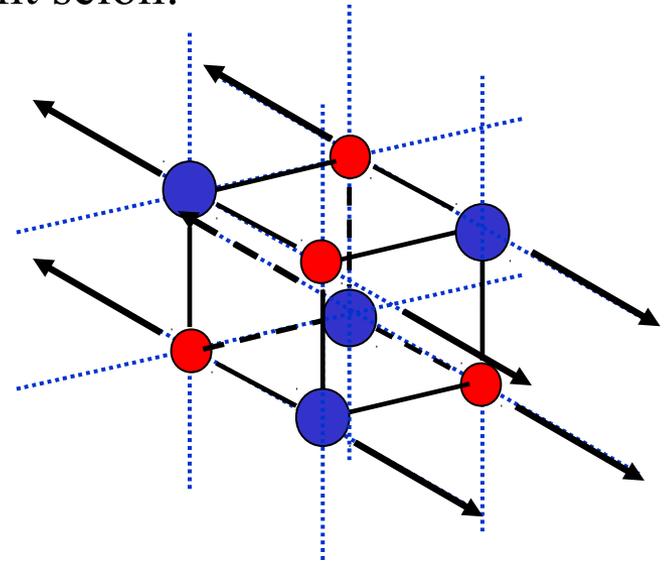
Stadermann

Module d'Young à 0K

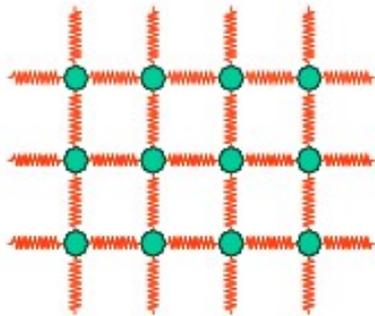
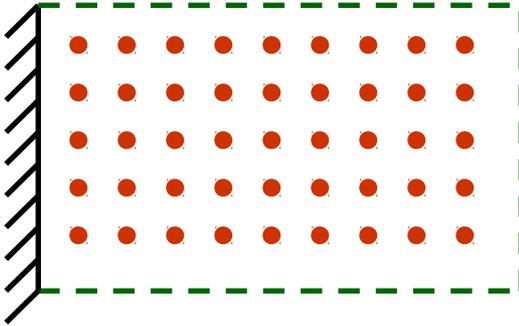
On considère un cristal dont les atomes interagissent selon:

$$w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

On tire:

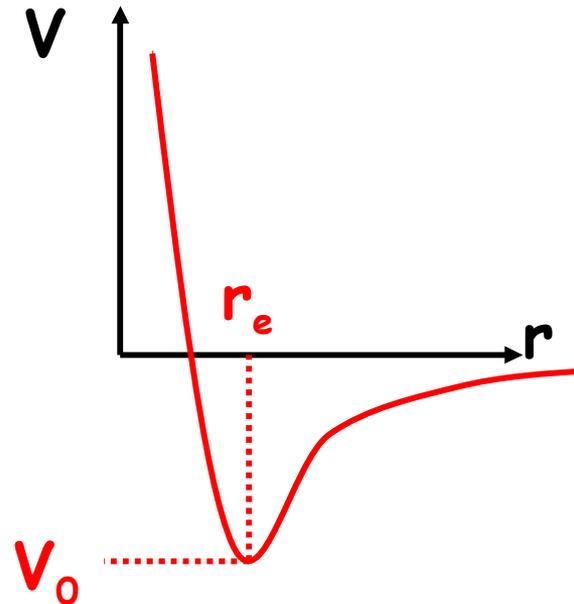


Solide cristallin



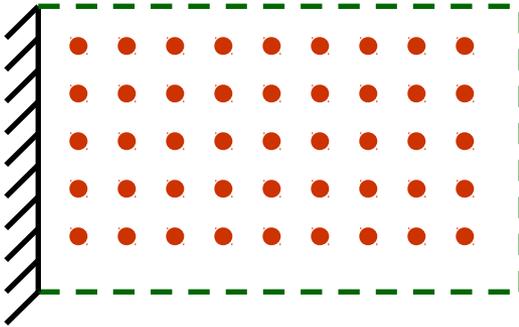
N atomes
 z voisins

Potentiel interatomique



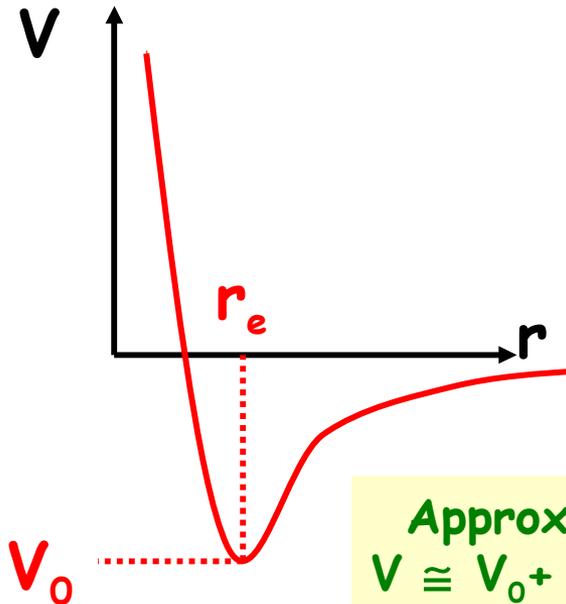
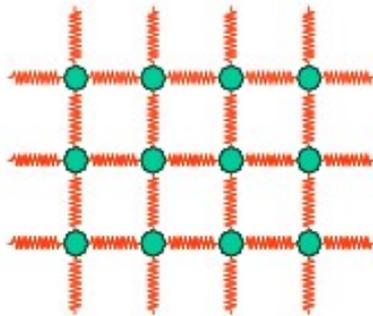
Distance interatomique à l'équilibre r_e
Minimum du potentiel V_0

Solide cristallin



N atomes
 z voisins

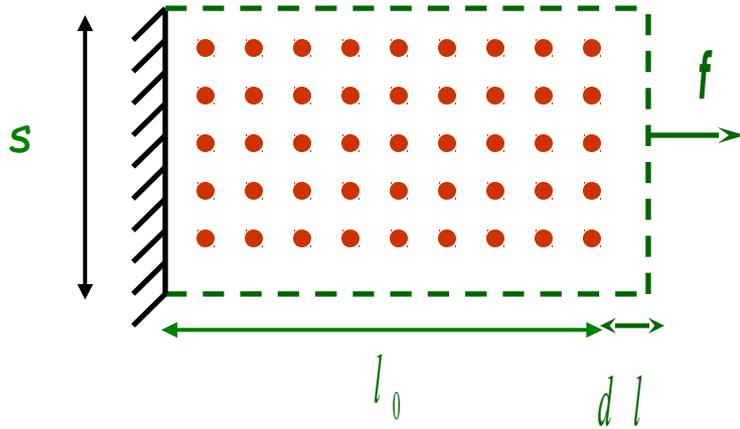
Potentiel interatomique



$$E_0 = \frac{NzV_0}{2}$$

Distance interatomique à l'équilibre r_e
Minimum du potentiel V_0

Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

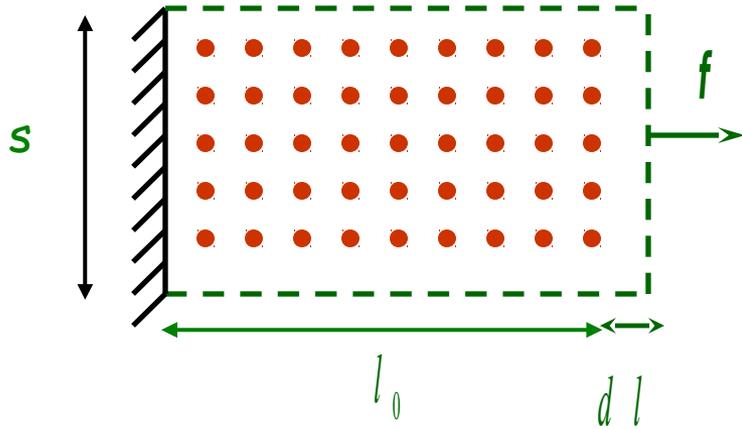
Hypothèse de déformation homogène:

Toutes les liaisons selon f (1/3) se déforment de ε

Toutes les liaisons transverses (2/3) se raccourcissent de ε'

Que vaut ε' moyennant l'incompressibilité du solide ?

Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

Hypothèse de déformation homogène:

Toutes les liaisons selon f (1/3) se déforment de ε

Toutes les liaisons transverses (2/3) se raccourcissent de ε'

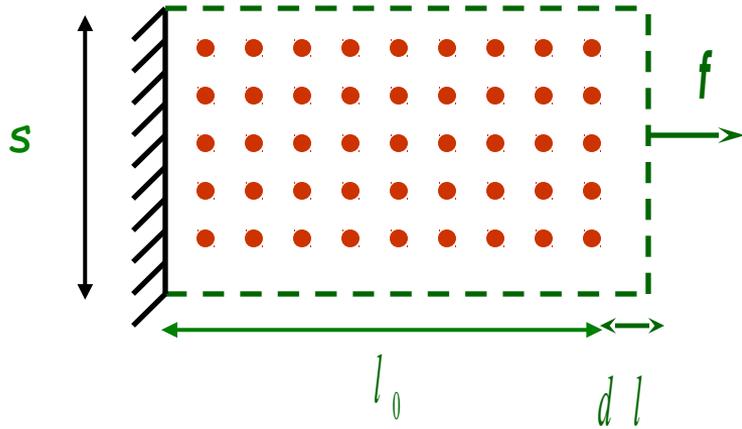
Que vaut ε' moyennant l'incompressibilité du solide ?

$$r_e^3 (1 + \varepsilon)(1 - \varepsilon')^2 = r_e^3$$

$$\Rightarrow \varepsilon' = \frac{\varepsilon}{2}$$

($\nu = \frac{1}{2}$ = coefficient de Poisson)

Elasticité d'un solide cristallin

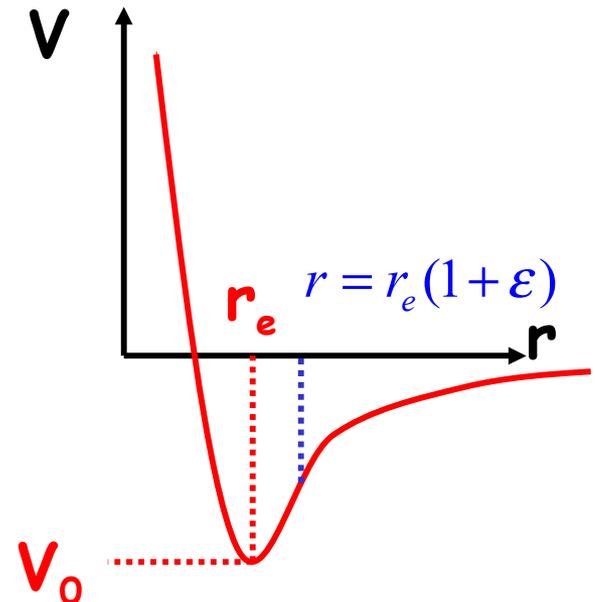


déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

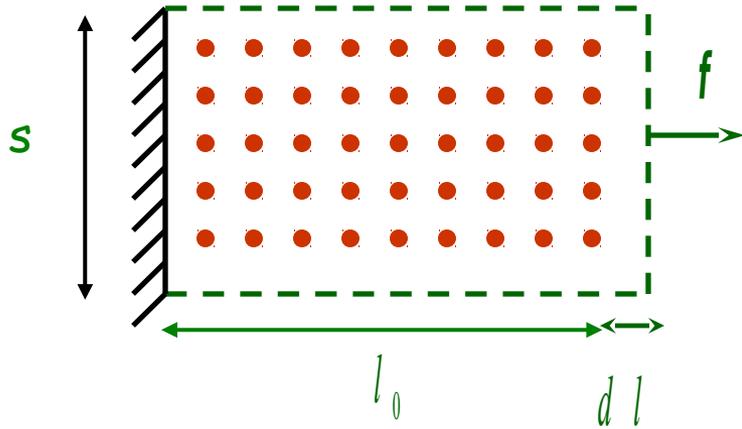
contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

Que vaut l'énergie $E(\varepsilon)$ du solide déformé ?



Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

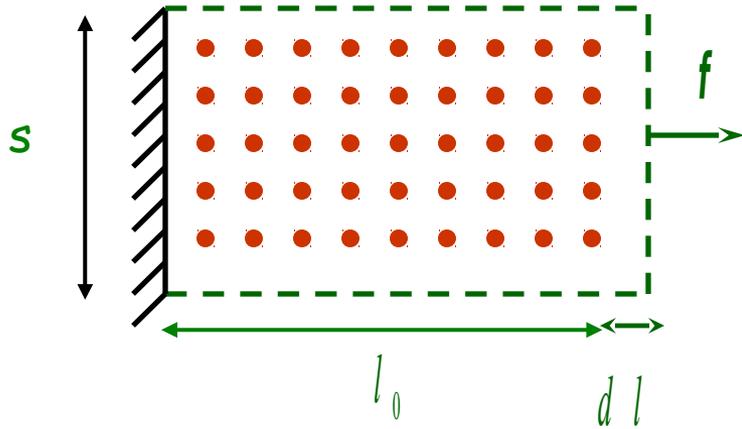
module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

Que vaut l'énergie $E(\varepsilon)$ du solide déformé ?

$$E(\varepsilon) = \frac{1}{3} \frac{Nz}{2} \left(V_0 + Kr_e^2 \varepsilon^2 \right) + \frac{2}{3} \frac{Nz}{2} \left(V_0 + Kr_e^2 \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2 \right)$$

$$= \frac{Nz}{2} \left(V_0 + \frac{Kr_e^2 \varepsilon^2}{2} \right)$$

Elasticité d'un solide cristallin



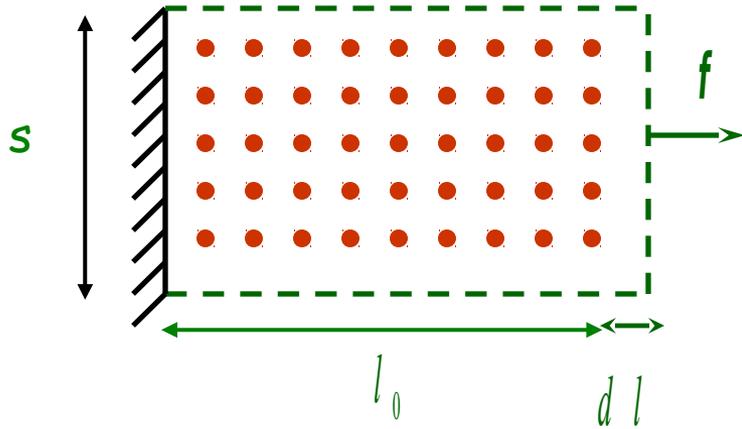
déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

En déduire la force f puis la contrainte σ et enfin le module E_Y

Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

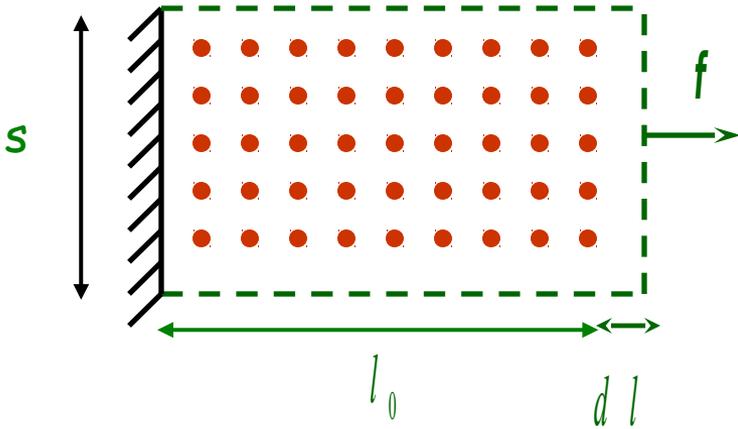
contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

En déduire la force f puis la contrainte σ et enfin le module E_Y

$$\left. \begin{array}{l} f = \frac{dE}{dl} \\ l = l_0(1 + \varepsilon) \end{array} \right\} \Rightarrow f = \frac{NzKr_e^2}{2l_0} \varepsilon$$

Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

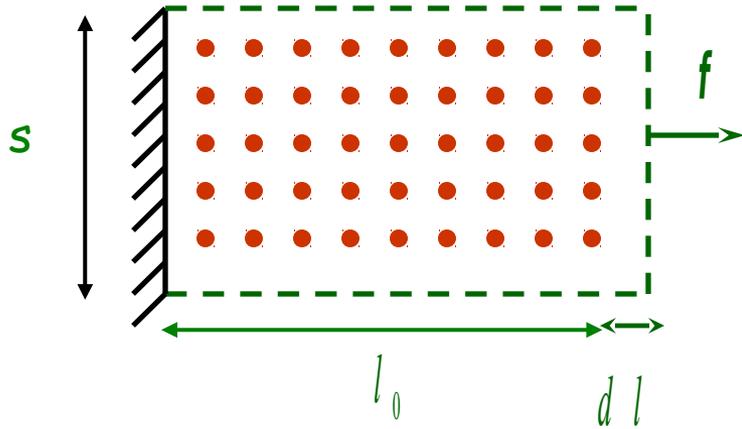
contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

En déduire la force f puis la contrainte σ et enfin le module E_Y

$$\left. \begin{array}{l} \sigma = \frac{f}{s} \\ V = ls = Nr_e^3 \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma = \frac{NzKr_e^2}{2l_0s} \varepsilon = \frac{VzK}{2l_0r_e s} \varepsilon = \frac{l}{l_0} \frac{zK}{2r_e} \varepsilon \approx \frac{zK}{2r_e} \varepsilon$$

Elasticité d'un solide cristallin



déformation : $\varepsilon = \frac{dl}{l_0}$

contrainte : $\sigma = \frac{f}{s}$

module d'Young : $\sigma = E_Y \varepsilon$

En déduire la force f puis la contrainte σ et enfin le module E_Y

$$E_Y = \frac{zK}{2r_e}$$

Elasticité d'un solide cristallin

Autre manière de mener le calcul: analyse locale

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= -\frac{1}{r_e^2} \frac{dV}{dr} \\ \varepsilon &= \frac{r-r_e}{r_e} \Rightarrow d\varepsilon = \frac{dr}{r_e} \end{aligned} \right\} E_Y = \frac{1}{r_e} \frac{d^2V}{dr^2}(r_e) = \frac{2K}{r_e}$$

Elasticité d'un solide cristallin

Autre manière de mener le calcul: analyse locale

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= -\frac{1}{r_e^2} \frac{dV}{dr} \\ \varepsilon &= \frac{r - r_e}{r_e} \Rightarrow d\varepsilon = \frac{dr}{r_e} \end{aligned} \right\} E_Y = \frac{1}{r_e} \frac{d^2V}{dr^2}(r_e) = \frac{2K}{r_e}$$

$$E_Y \approx \frac{K}{r_e} \quad \Rightarrow \quad E_Y \approx \frac{V_0}{r_e^3}$$

=> densité d'énergie par unité de volume

Unité : eV/Å³ ou J/m³ ou Pa

Elasticité d'un solide cristallin

Application au cristal NaCl

$$V(r) = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^n}$$

$$\Rightarrow E_Y = \frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_e^4} (n-1)$$

$$r_e = 2,8 \text{ \AA}$$

$$n = 8$$

$$\Rightarrow E_Y \approx 45 \text{ GPa}$$

Module d'Young à 0K

On considère un cristal dont les atomes interagissent selon:

$$w(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

On note r_e la séparation entre les ions

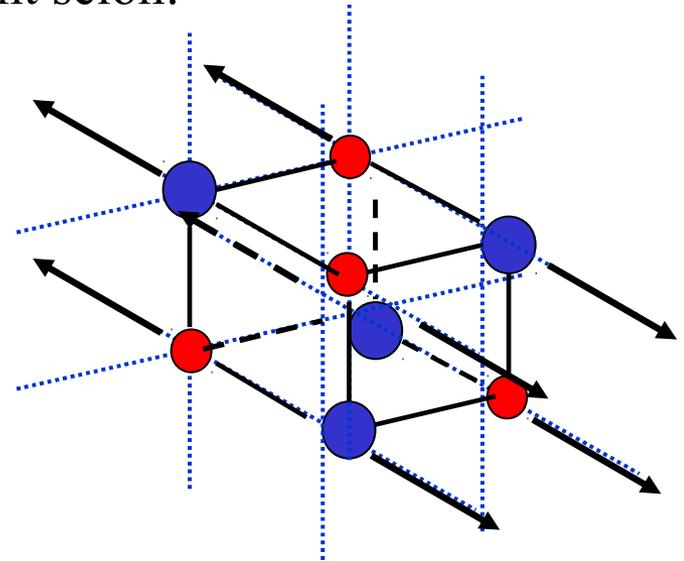
La contrainte peut s'écrire:

$$\sigma = -\frac{1}{r_e^2} \frac{dw}{dr}$$

La déformation appliquée est $d\varepsilon = \frac{dr}{r_e}$

$$E = \frac{1}{r_e} \frac{d^2w}{dr^2}$$

On tire:



En sachant que pour NaCl $E = 30\text{GPa}$, **calculez** m

$$A = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \approx 4 \times 10^{-28} \quad r_e = 0.282\text{nm}$$

Module de compression à 0K

Il vaut mieux calculer le module de compression:

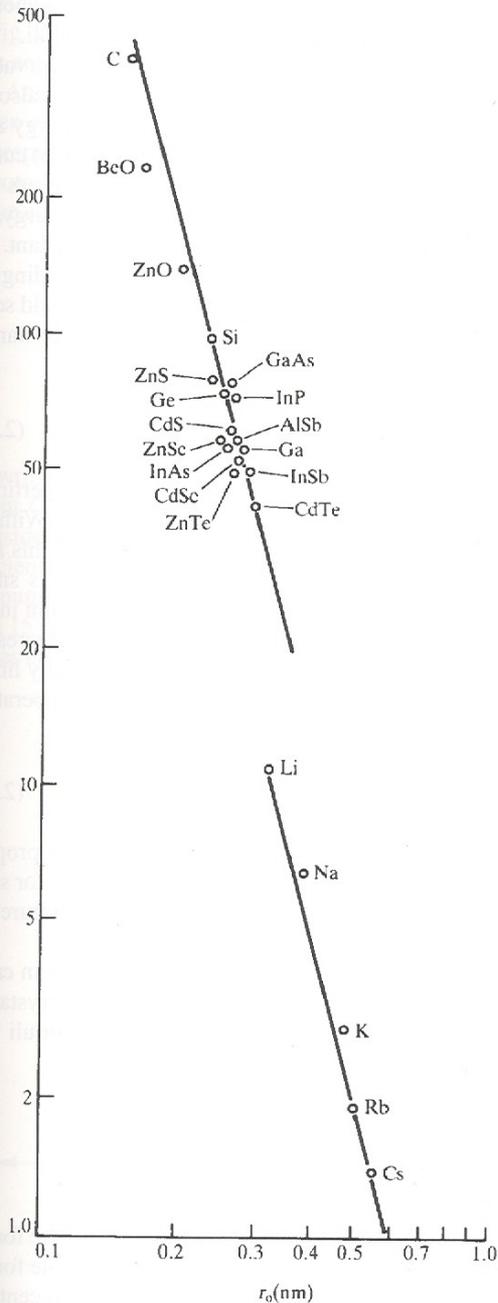
$$K = -\frac{dp}{dV/V}$$

Pour un cristal de N atome, on écrit: **volume total** = cNr_e^3

$$\frac{K}{V_0} = -N \left(\frac{d^2w}{dV^2} \right)_{V=V_0} = -\frac{1}{9c^2Nr_e^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r^2} \frac{dw}{dr} \right)$$

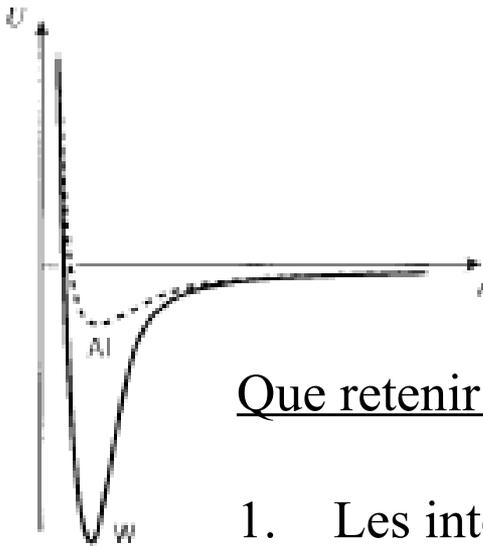
À P=0: $K = \frac{1}{9cr_e} \frac{d^2w}{dr^2}$ **Calculez** m en sachant que $c=2$ et $K=24\text{GPa}$

Quelques données



Material	E GPa (Mpsi)	T_m °C	ΔH kJ/mol	α_L $\times 10^{-6}, ^\circ \text{C}^{-1}$
Pb	14 (2)	327	5.4	29
Al	69 (10)	660	10.5	22
Cu	117 (17)	1084	13.5	17
Fe	207 (30)	1538	15.3	12
W	407 (59)	3410	32	4.2

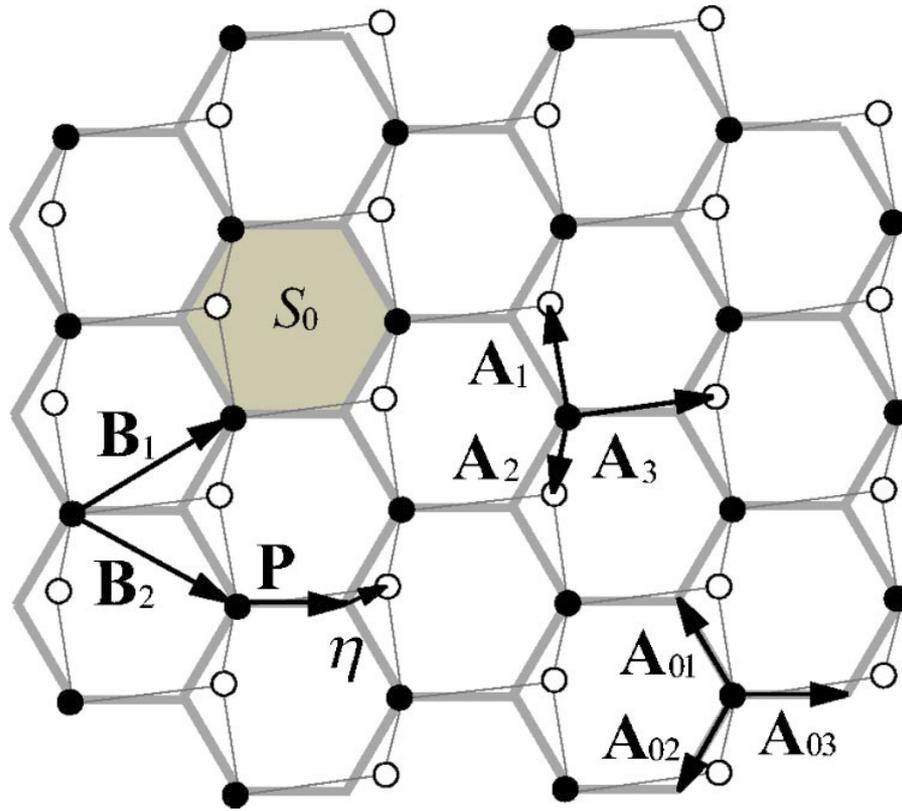
Bilan

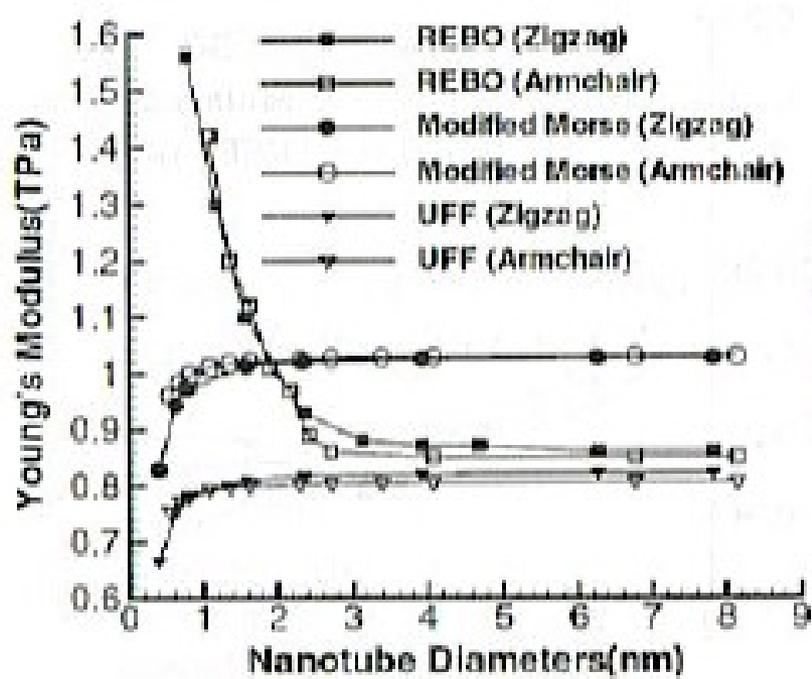


Que retenir de cette zoologie?

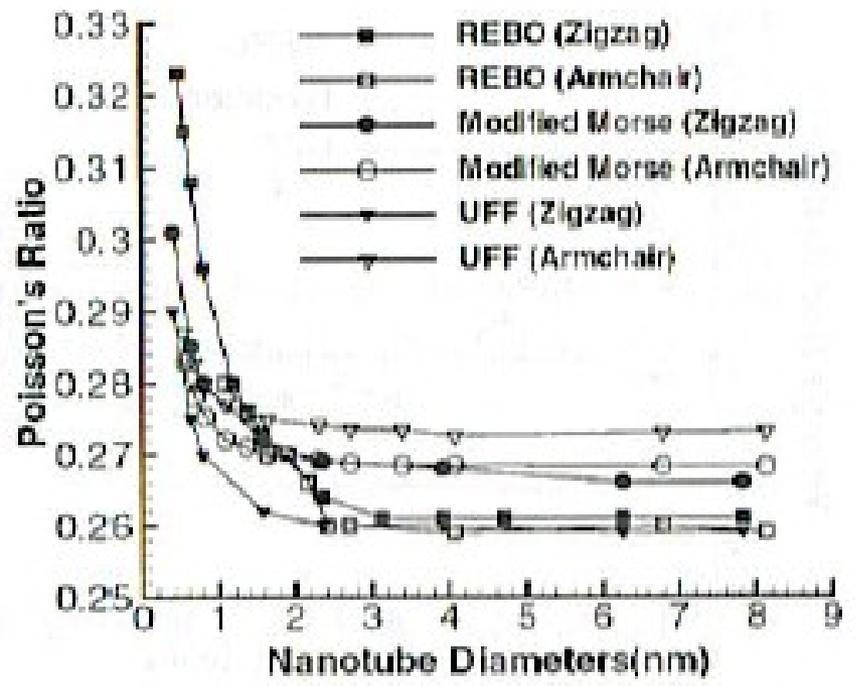
1. Les interactions entre atomes et molécules présentent une grande variété de formes. C'est d'autant plus remarquable que ce foisonnement est issu d'une seule interaction: **l'interaction électrostatique**
2. On est capable de relier les détails des interactions microscopiques à des propriétés importantes des solides: **module d'élasticité**, température de fusion, dilatation thermique
3. Même si en pratique, ce lien peut être difficile à établir—quand il fait appel à des calculs élaborés de mécanique quantique, par exemple—il ne pose pas de problème de principe

Élasticité d'un feuillet de graphène





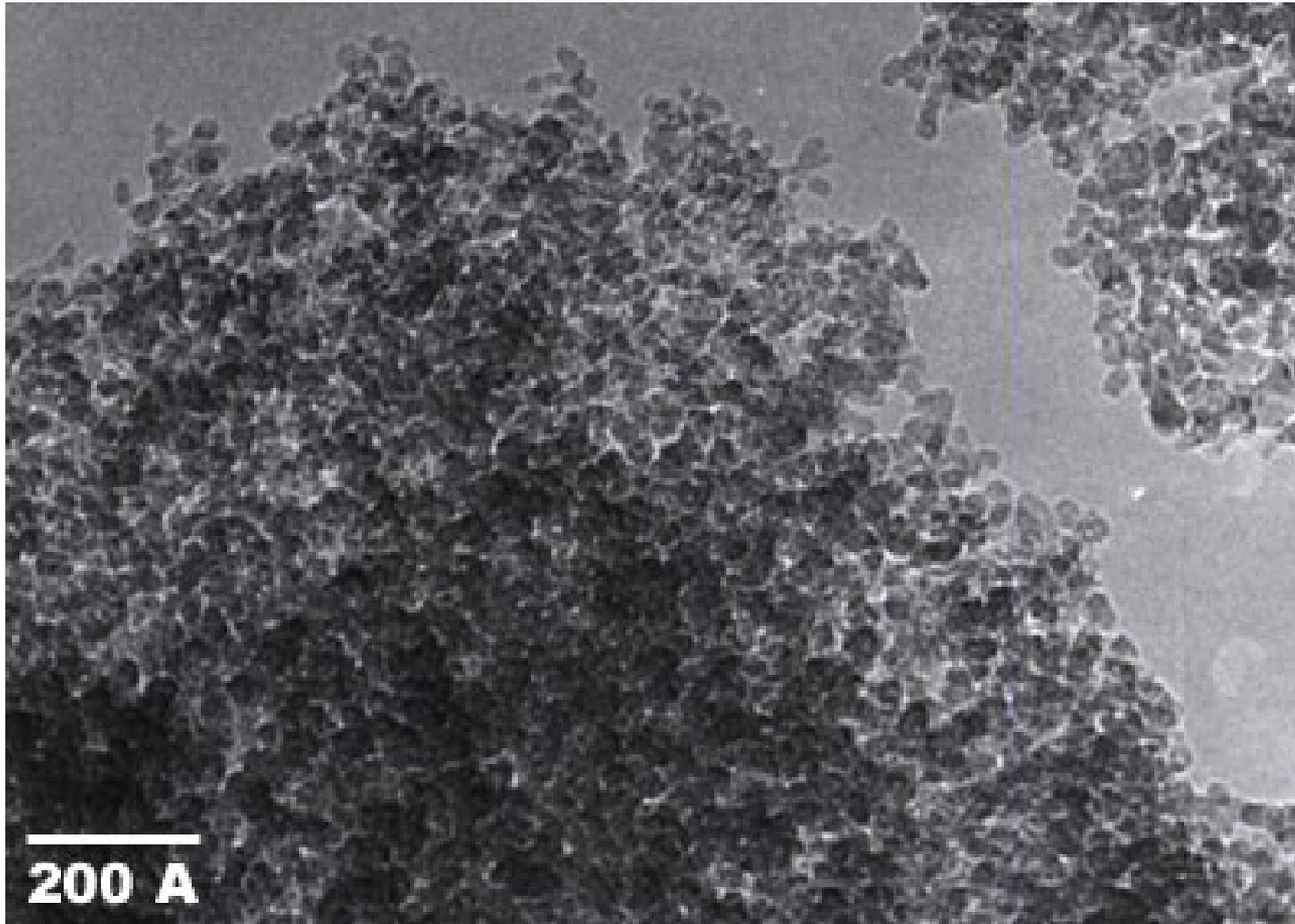
(a) Young's modulus



(b) Poisson's ratio



Nano-diamant



PlasmaChem, GmbH

Modules élastiques à T fini

Une petite note pour indication

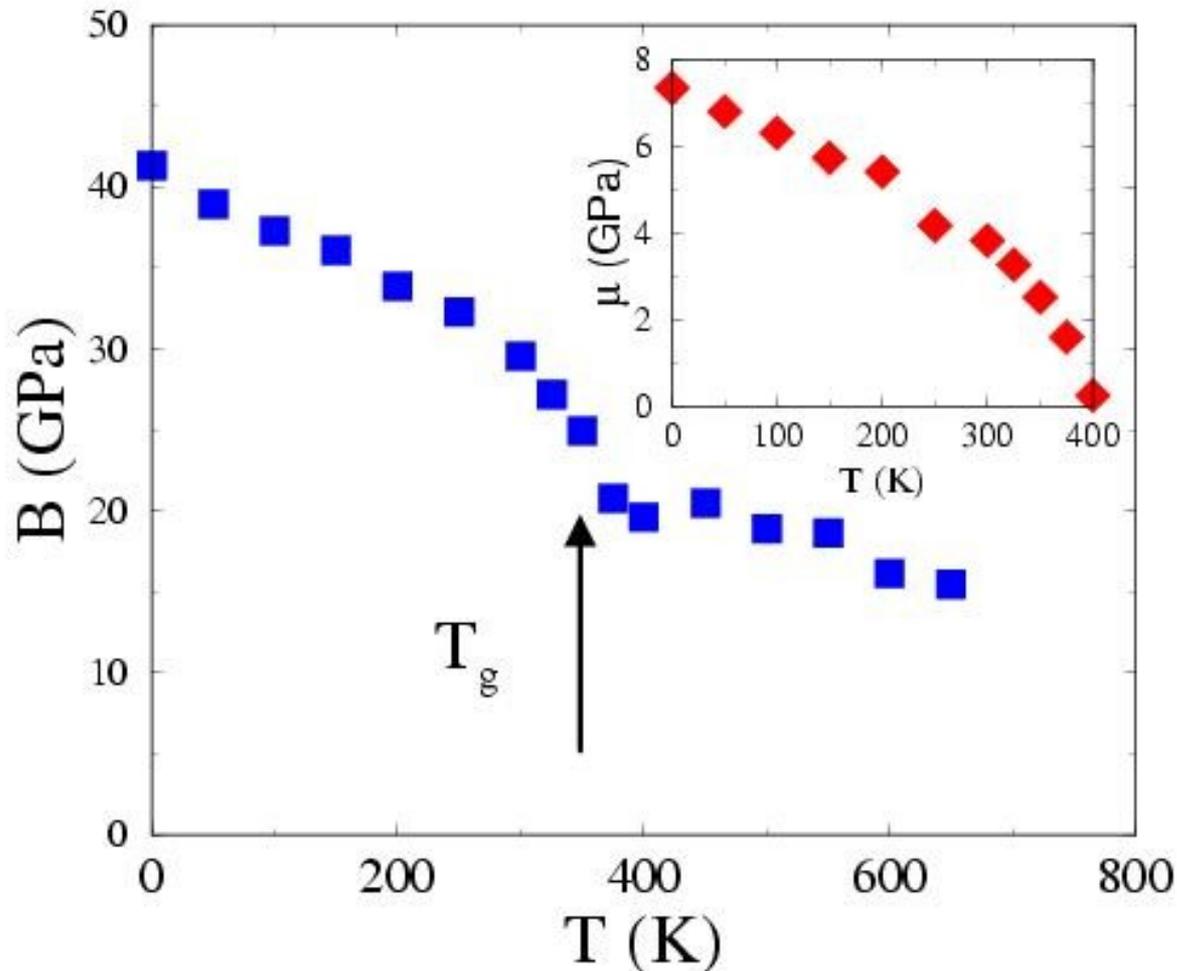
On peut écrire tout cela encore à température finie, pour une collection d'atomes:

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + W\left(\left\{\begin{array}{c} \mathbf{r} \\ r_i \end{array}\right\}\right)$$

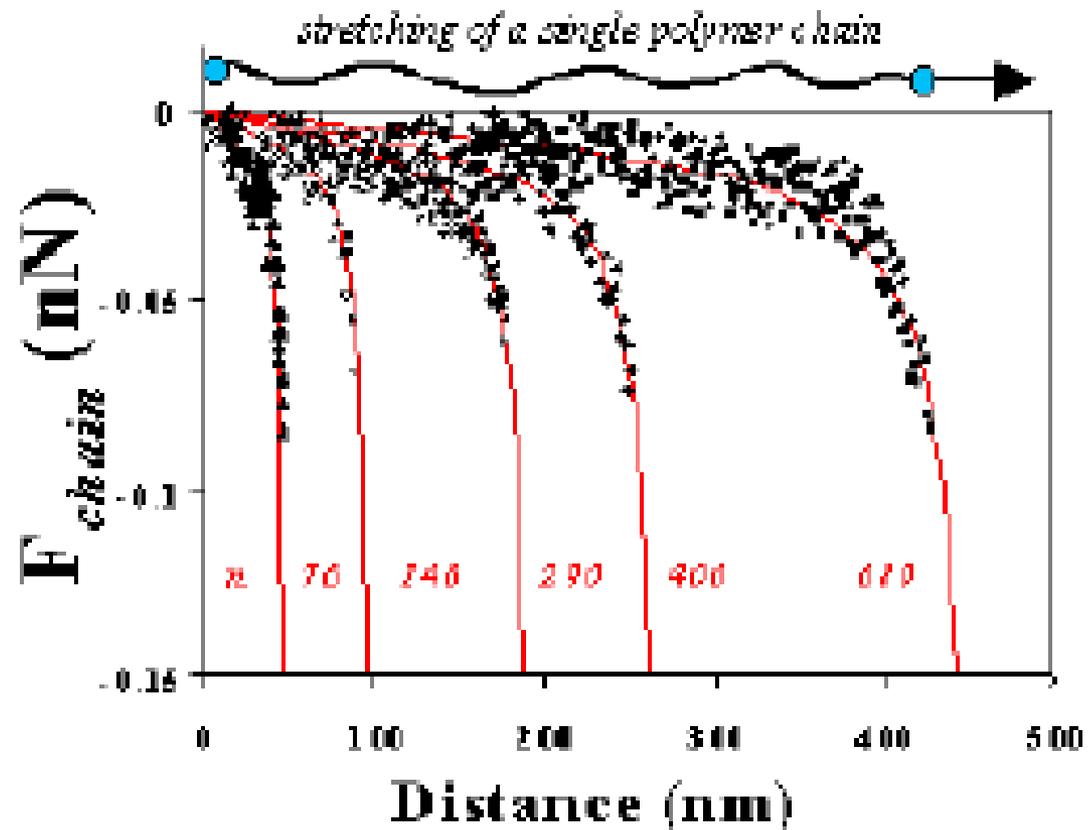
$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \int dp^{2N} dr^{3N} e^{-H/kT}$$

Élasticité des solides amorphes

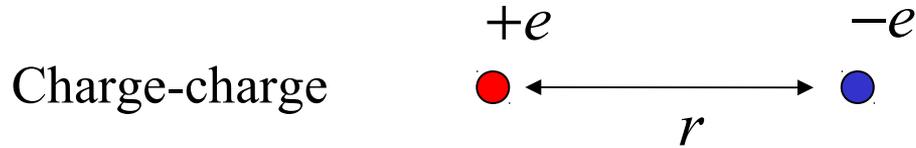
Temperature Dependence (15% Cu)



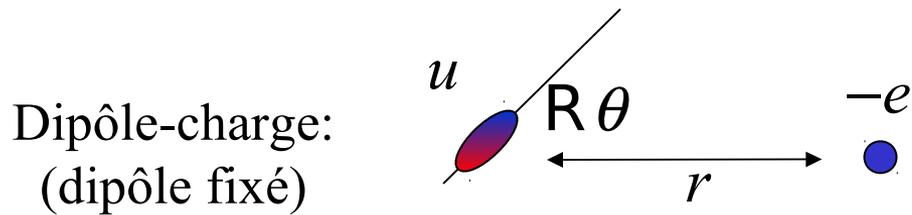
Élasticité des polymères



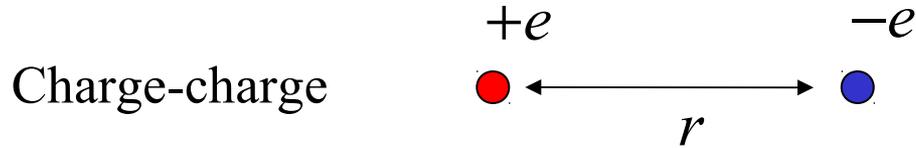
Quelques forces électrostatiques



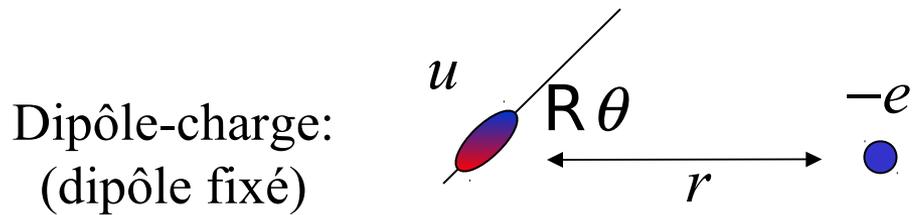
$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Quelques forces électrostatiques



$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

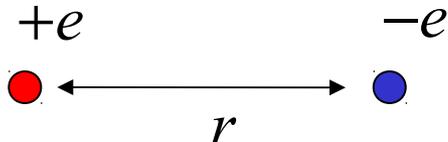


$$w(r) = -\frac{Qu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$$r_0 = r$$

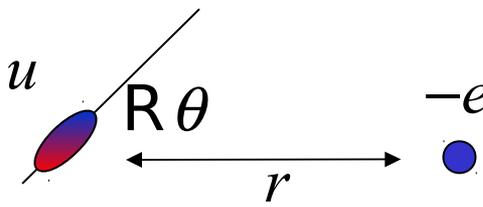
Quelques forces électrostatiques

Charge-charge



$$w(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

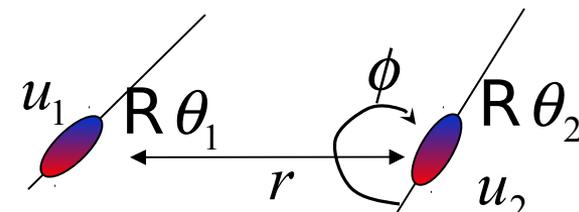
Dipôle-charge:
(dipôle fixé)



$$w(r) = -\frac{Qu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

$r_0 = r$

Dipôle-dipôle:

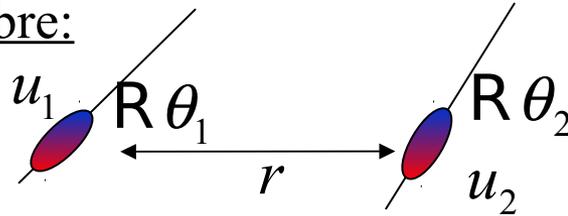


$$w(r) = -\frac{u_1 u_2 (2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \phi)}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$r_0 = r$

Les interactions de van der Waals

Dipôle libre-dipôle libre:



$$w(r, \Omega) = -\frac{u_1 u_2 A(\Omega)}{2\pi\epsilon_0 r^3}$$

On suppose maintenant que les dipôles ne sont pas fixés, mais peuvent tourner: on doit faire des moyennes sur les configurations...

Boltzmann $e^{-\frac{w(r)}{kT}} = \left\langle e^{-\frac{w(r, \Omega)}{kT}} \right\rangle$

$$1 - \frac{w(r)}{kT} : \left\langle 1 - \frac{w(r, \Omega)}{kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{w(r, \Omega)}{kT} \right)^2 + \text{L} \right\rangle$$

$$w(r) : \left\langle w(r, \Omega) - \frac{1}{2} \frac{(w(r, \Omega))^2}{kT} + \text{L} \right\rangle$$

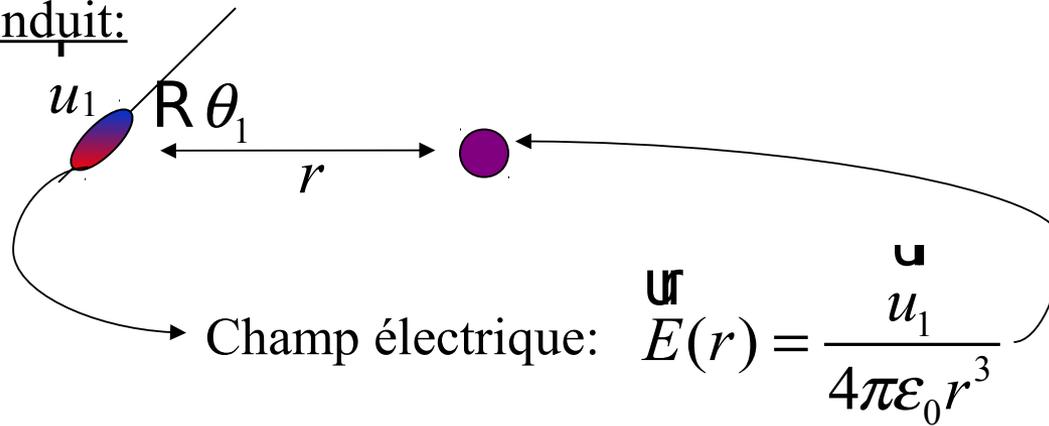
En moyenne

$$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}$$

Énergie de **Keesom**

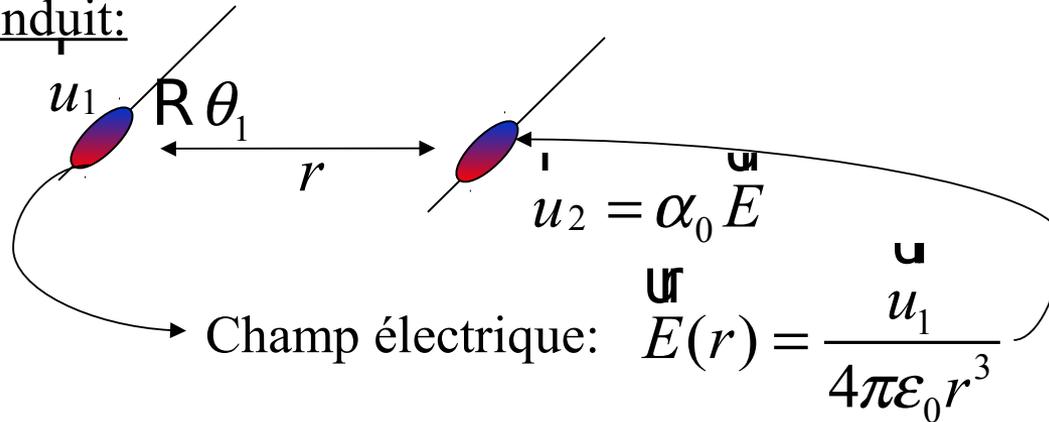
Les interactions de van der Waals

Dipôle libre-dipôle induit:



Les interactions de van der Waals

Dipôle libre-dipôle induit:



$$w(r) = -u_2 \cdot E = -\alpha_0 E^2 = -\frac{\alpha_0 u_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Énergie de Debye

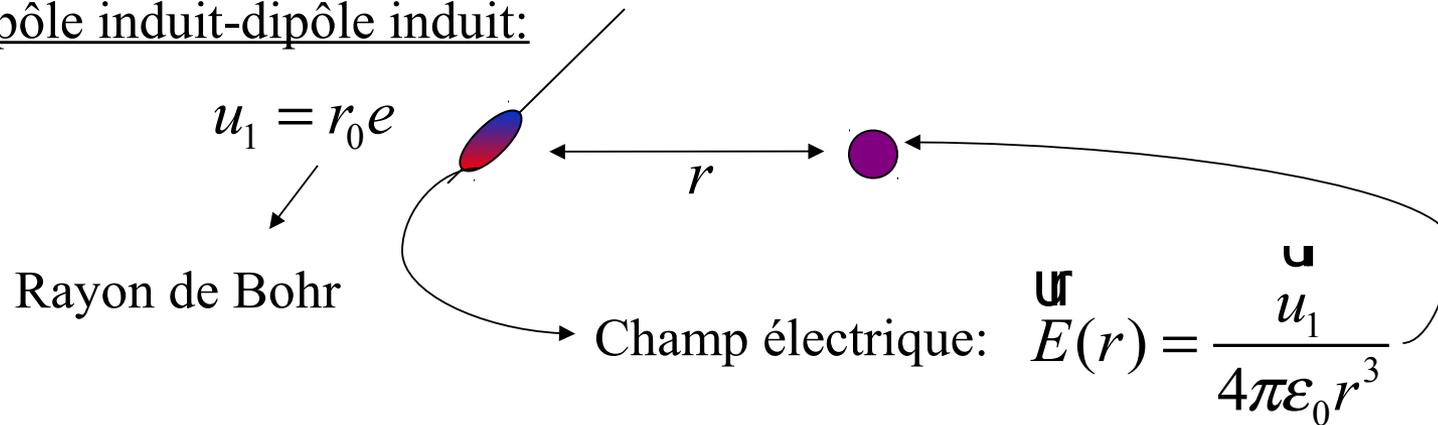
Les interactions de van der Waals

Dipôle induit-dipôle induit:



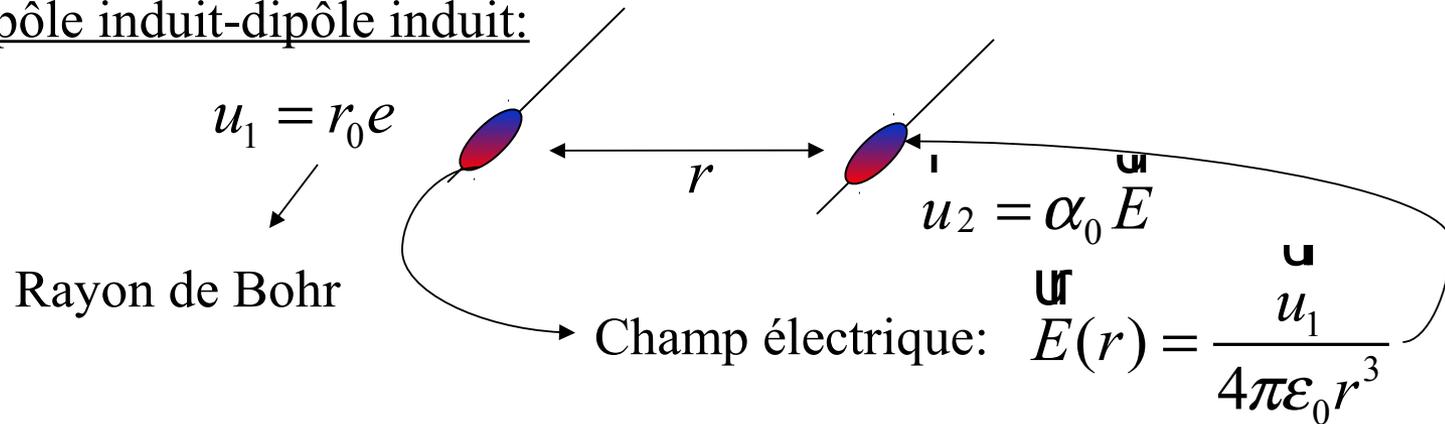
Les interactions de van der Waals

Dipôle induit-dipôle induit:



Les interactions de van der Waals

Dipôle induit-dipôle induit:



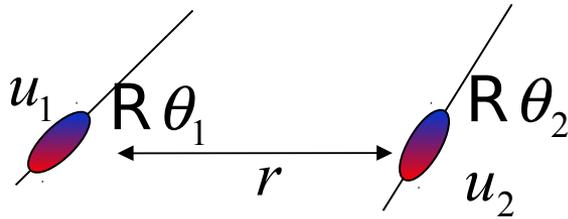
$$w(r) = -u_2 \cdot E = -\alpha_0 E^2 = -\frac{\alpha_0 u_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Énergie de **London**

Les interactions de van der Waals

Dipôle libre-dipôle libre:

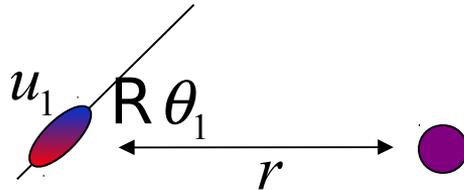
Contribution de **Keesom**



$$w(r) = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}$$

Dipôle libre-dipôle induit:

Contribution de **Debye**



$$w(r) = -\frac{\alpha_0 u_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Dipôle induit-dipôle induit:

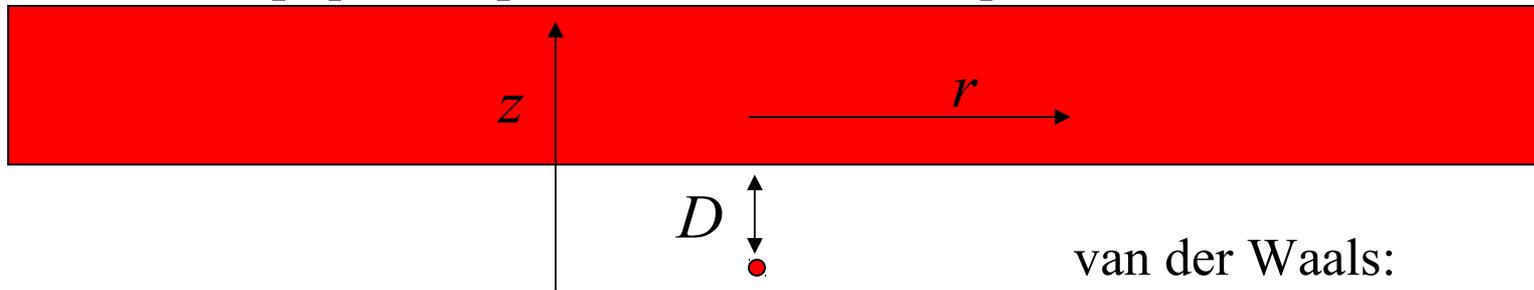
Contribution de **London**



$$w(r) = -\frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 h\nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Exercice

Question: calculer l'énergie potentielle de van der Waals entre un atome et une surface macroscopique composée d'atomes identiques.



van der Waals:

$$w(D) = -2\pi C \rho \int_D^\infty dz \int_0^\infty \frac{r dr}{(z^2 + r^2)^{n/2}}$$

$$w(D) = -\frac{\pi C \rho}{6D^3}$$

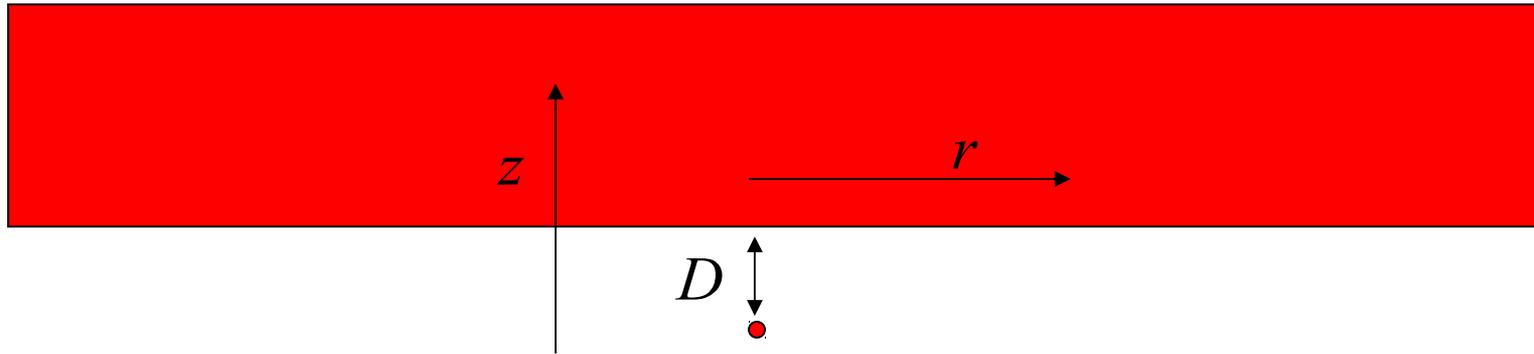
$$= -\frac{2\pi C \rho}{n-2} \int_D^\infty \frac{dz}{z^{n-2}}$$

$$= -\frac{2\pi C \rho}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{D^{n-3}}$$

La portée est augmentée!

Interaction entre deux surfaces

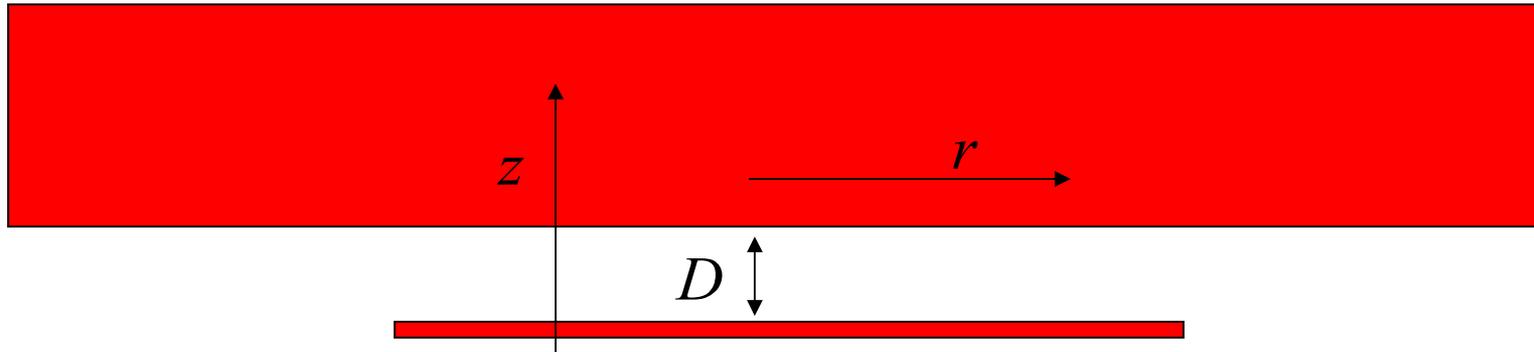
Pour un atome, on a:



$$w(D) = -\frac{2\pi C \rho}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{D^{n-3}}$$

Interaction entre deux surfaces

Pour un plan, on a:

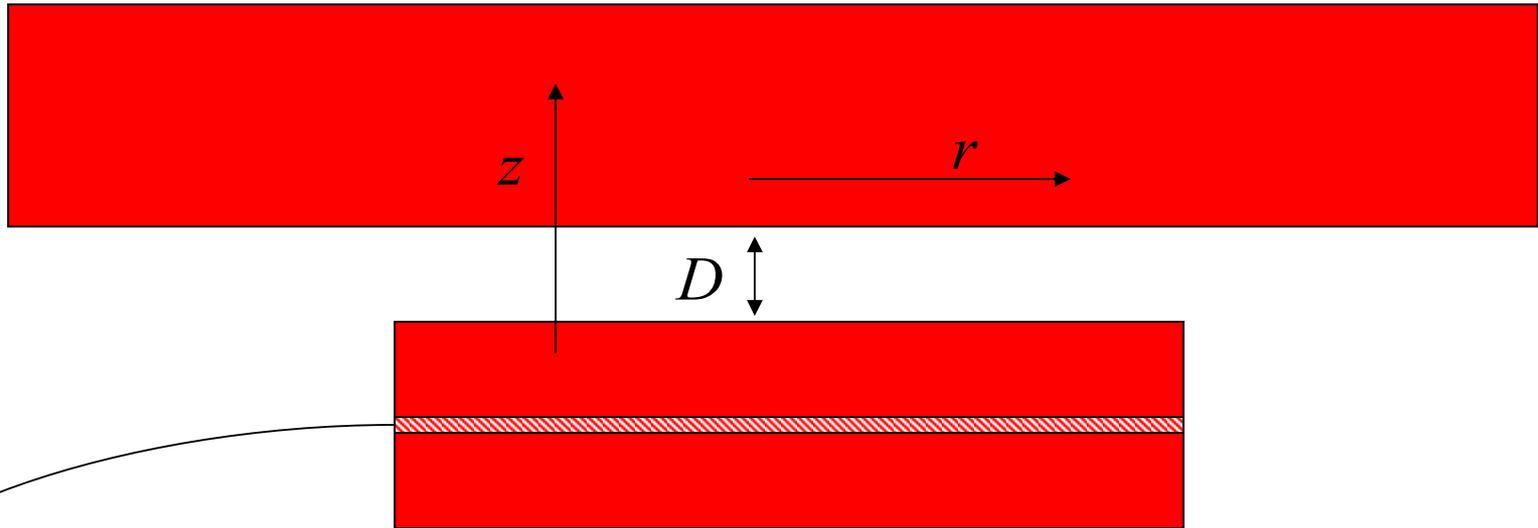


$$W(D) = - \frac{2\pi C \rho^2}{(n-2)(n-3)} \frac{1}{D^{n-3}}$$

Par unité de surface

Interaction entre deux surfaces

Maintenant, on calcule l'énergie d'interaction entre deux surfaces:



On intègre la contribution de chaque plan, par unité de surface:

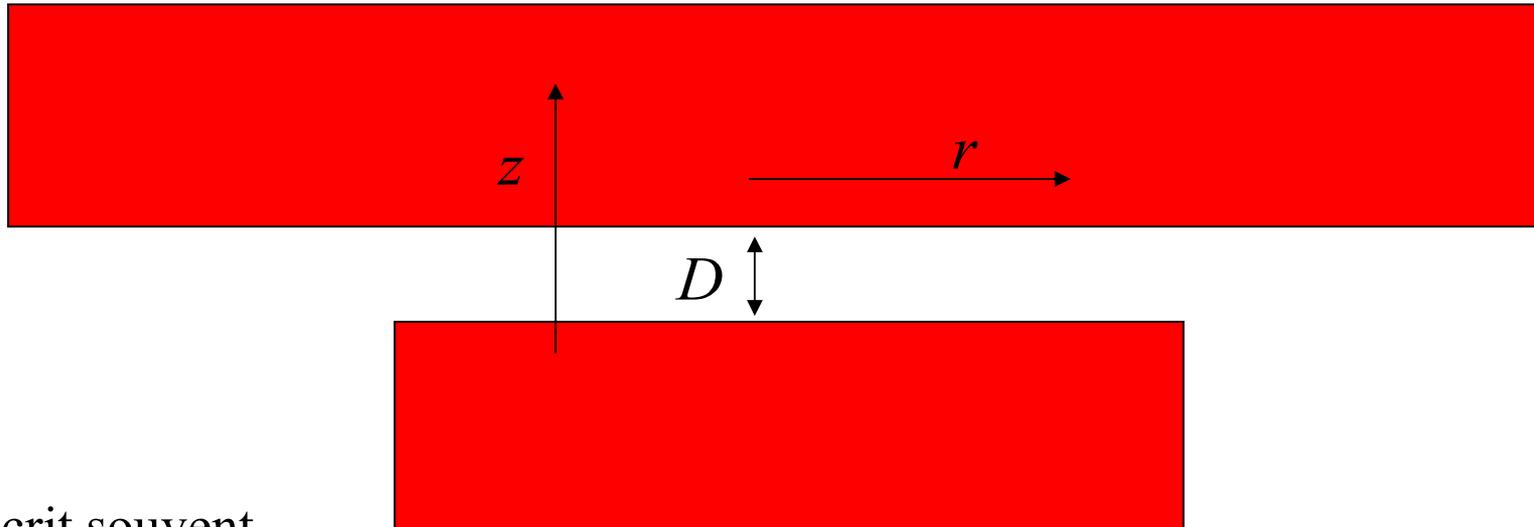
$$W(D) = -\frac{2\pi C \rho^2}{(n-2)(n-3)} \int_D^{\infty} \frac{dz}{z^{n-3}}$$

$$W(D) = -\frac{2\pi C \rho^2}{(n-2)(n-3)(n-4)} \frac{1}{D^{n-4}}$$

van der Waals: $W(D) = -\frac{\pi C \rho^2}{12D^2}$

Interaction entre deux surfaces

Maintenant, on calcule l'énergie d'interaction entre deux surfaces:



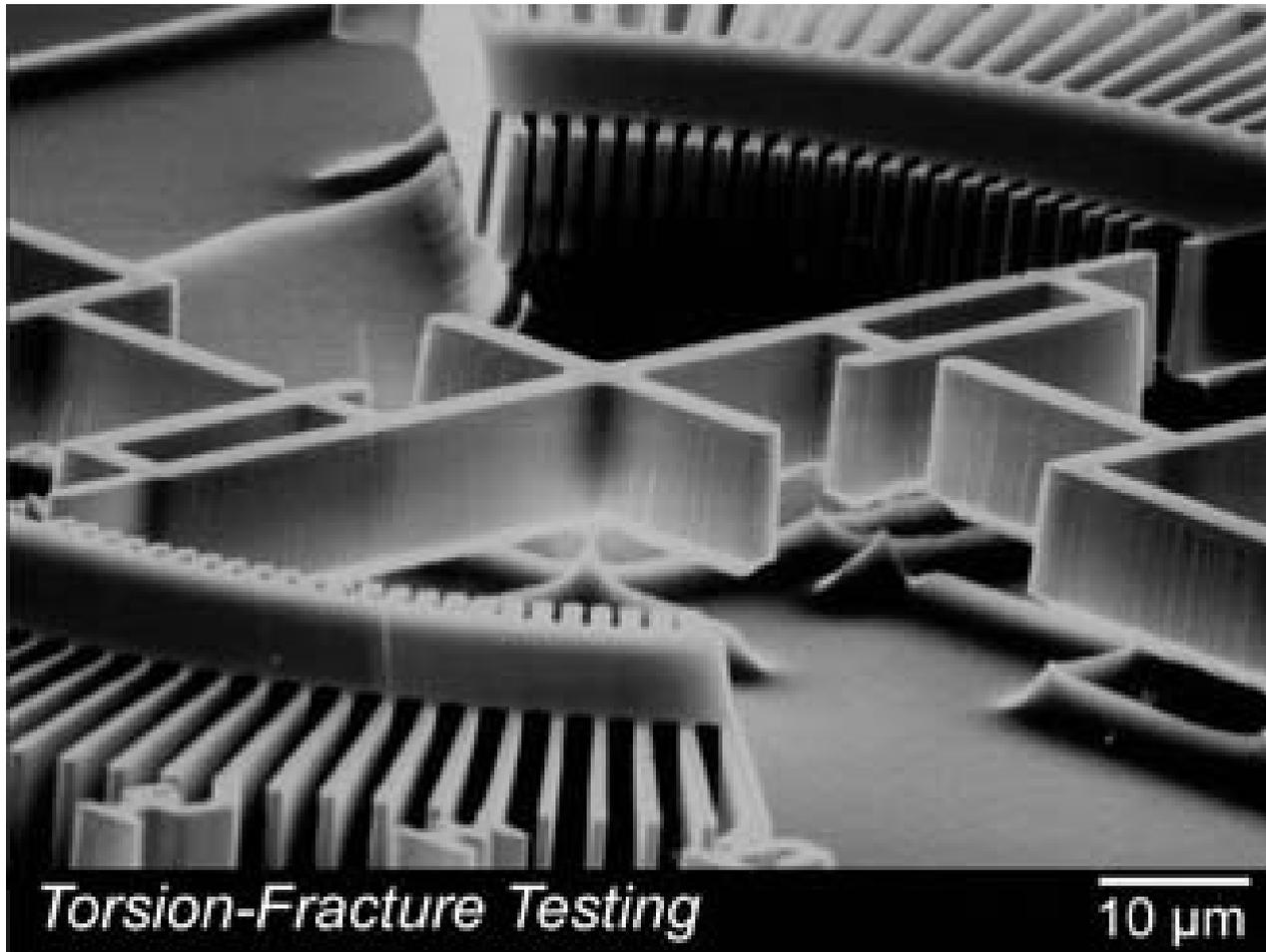
On écrit souvent

$$W(D) = -\frac{A}{12\pi D^2}$$

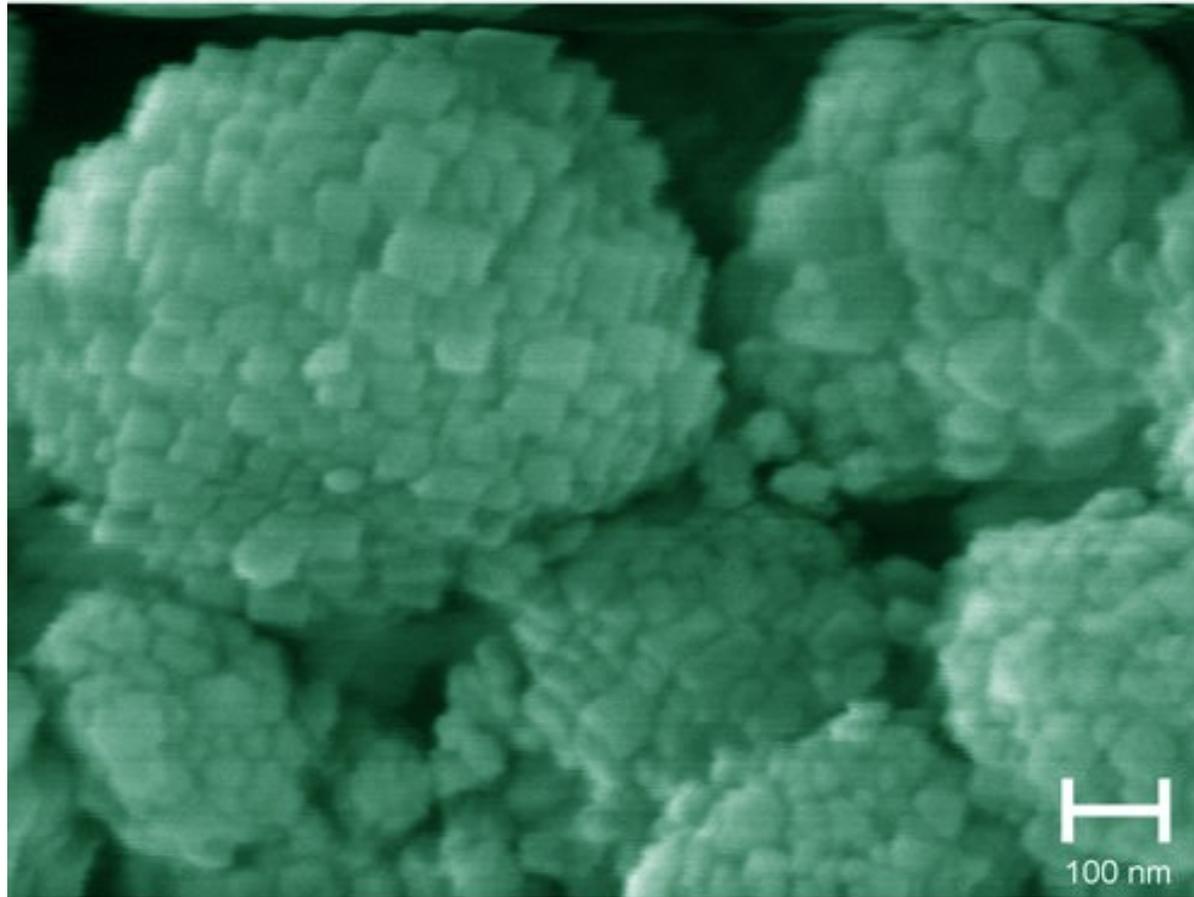
Constante de Hamaker
Valeur typique = 10^{-19} J

Question: quelle pression s'exerce entre deux surfaces en contact atomique (distance = 0.2nm)? Quelle est leur énergie de surface? Quelle est la pression s'exerçant entre deux surfaces distantes de 10nm?

MEMS



Nanopoudres



Adhésion

L'adhésion entre surfaces est très largement due à l'existence des forces de van der Waals.

Les adhésifs que nous savons fabriquer sont souvent basés sur l'existence de ces forces (typiquement, c'est le cas des chaînes de polymères).



Question : pourquoi les adhésifs sont-ils souvent inopérants sous l'eau?

Question : Pourrait-on imaginer des colles fonctionnant en milieu humide? A quoi cela pourrait s'appliquer?

Réflexion: quel usage pour une peinture légère?

Angle de mouillage



Maintenant on prend en compte les tensions

superficielles du substrat. $- E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$

Paramètre d'étalement

2 situations:

1. $S > 0$: mouillage total = étalement



2. $S < 0$: mouillage partiel



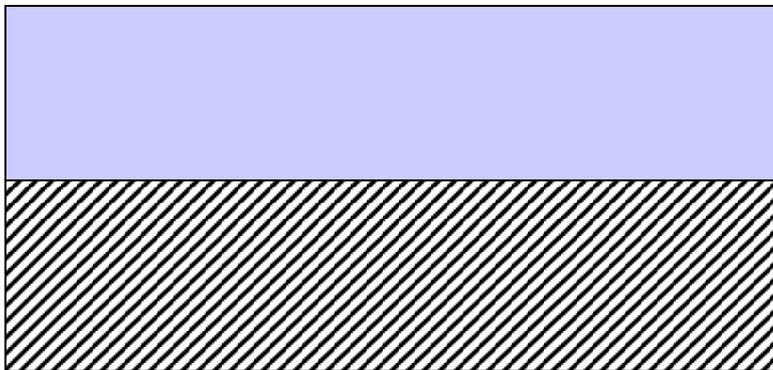
Relation de Dupré



Maintenant on prend en compte les tensions

superficielles du substrat. $-E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$

Comment relier γ_{SL} à W_{SL} ?



$$\gamma = \frac{1}{2}W$$

$$\gamma_{SG} = \frac{1}{2}W_{SS}$$

$$\gamma_{SL} = \frac{1}{2}W + \frac{1}{2}W_{SG} - W_{SL}$$

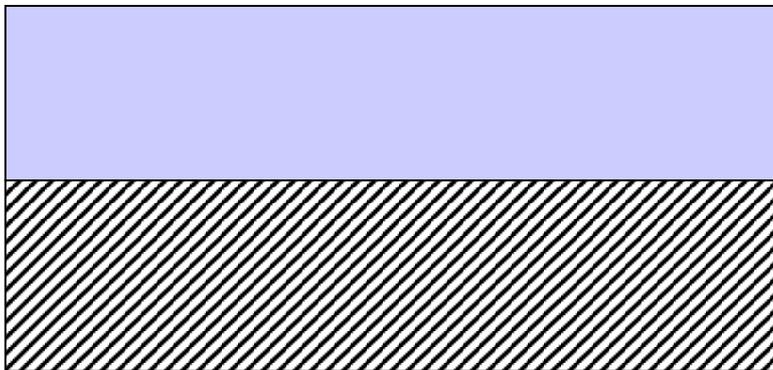
Relation de Dupré



Maintenant on prend en compte les tensions

superficielles du substrat. $-E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$

Comment relier γ_{SL} à W_{SL} ?



$$\gamma = \frac{1}{2}W$$

$$\gamma_{SG} = \frac{1}{2}W_{SS}$$

$$\gamma_{SL} = \gamma + \gamma_{SG} - W_{SL}$$

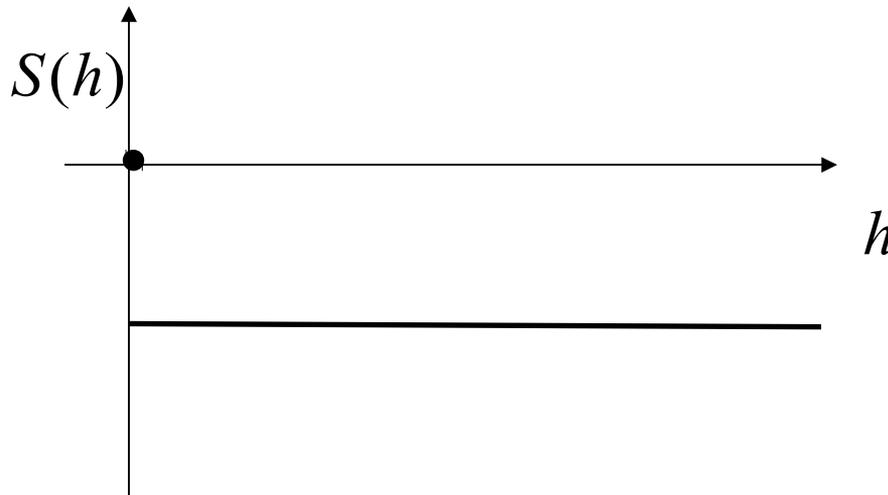
$$S = W_{SL} - W$$

Angle de mouillage



$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

Selon ce calcul, l'énergie de surface, en fonction de h est de la forme:

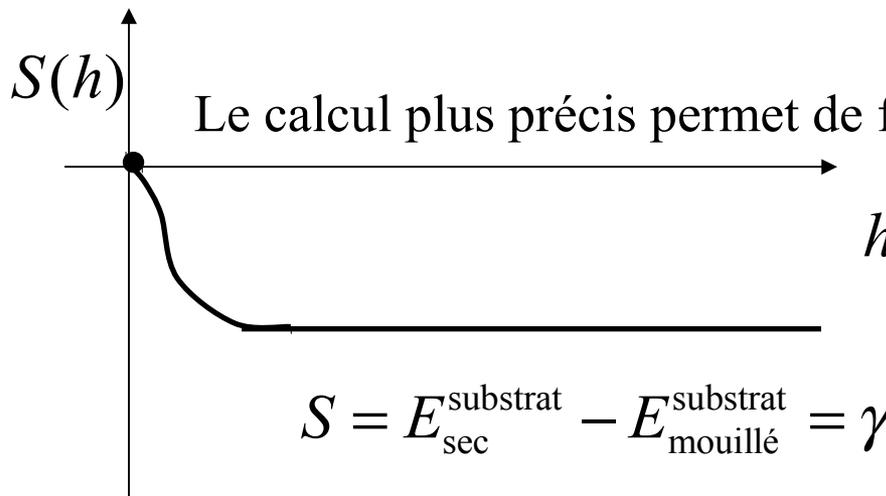


Angle de mouillage



$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL})$$

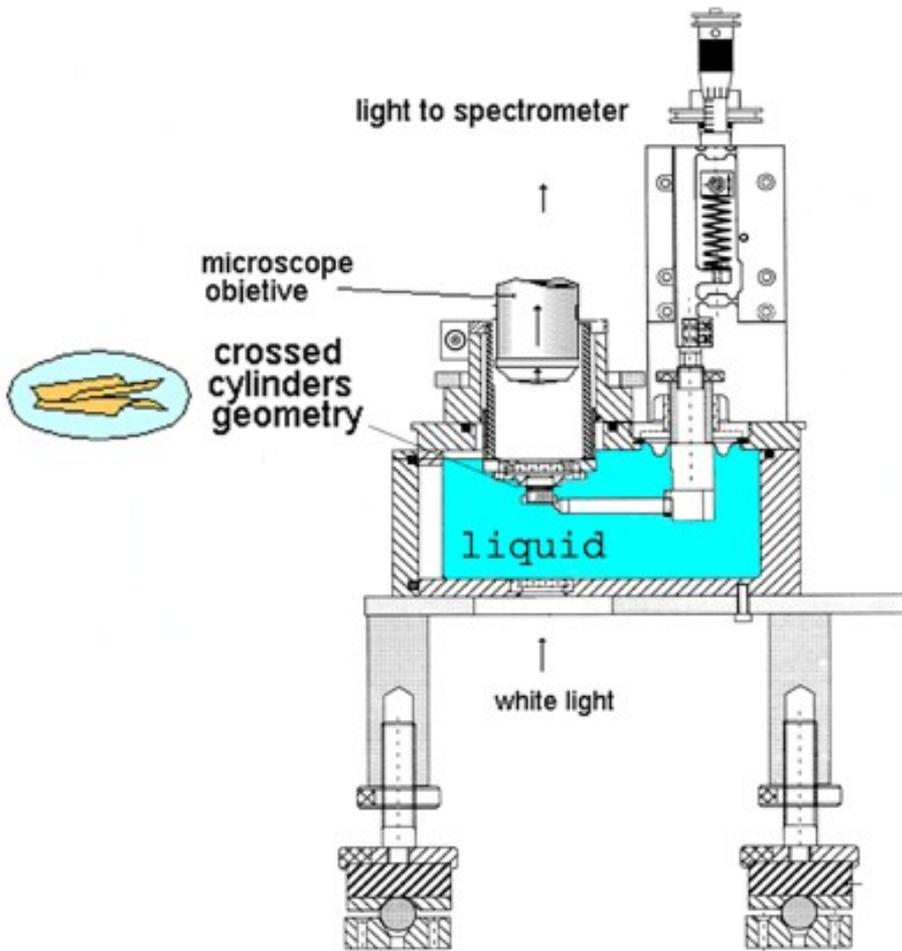
Selon ce calcul, l'énergie de surface, en fonction de h est de la forme:



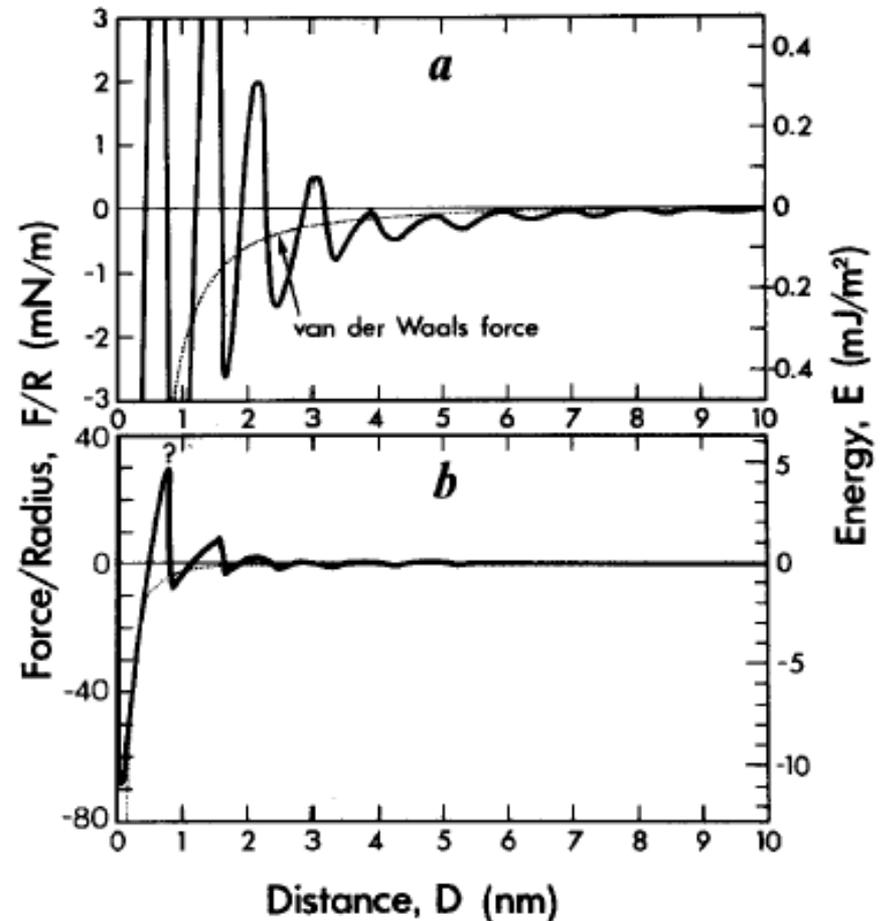
Le calcul plus précis permet de faire le lien entre les échelles:

$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} = \gamma_{SG} - (\gamma + \gamma_{SL}) + P(h)$$

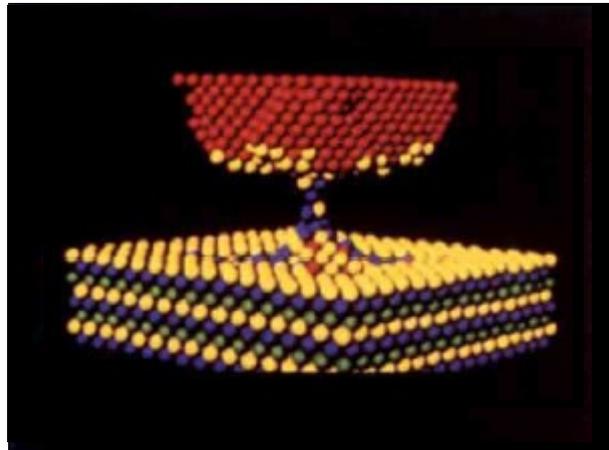
Appareil à force de surface

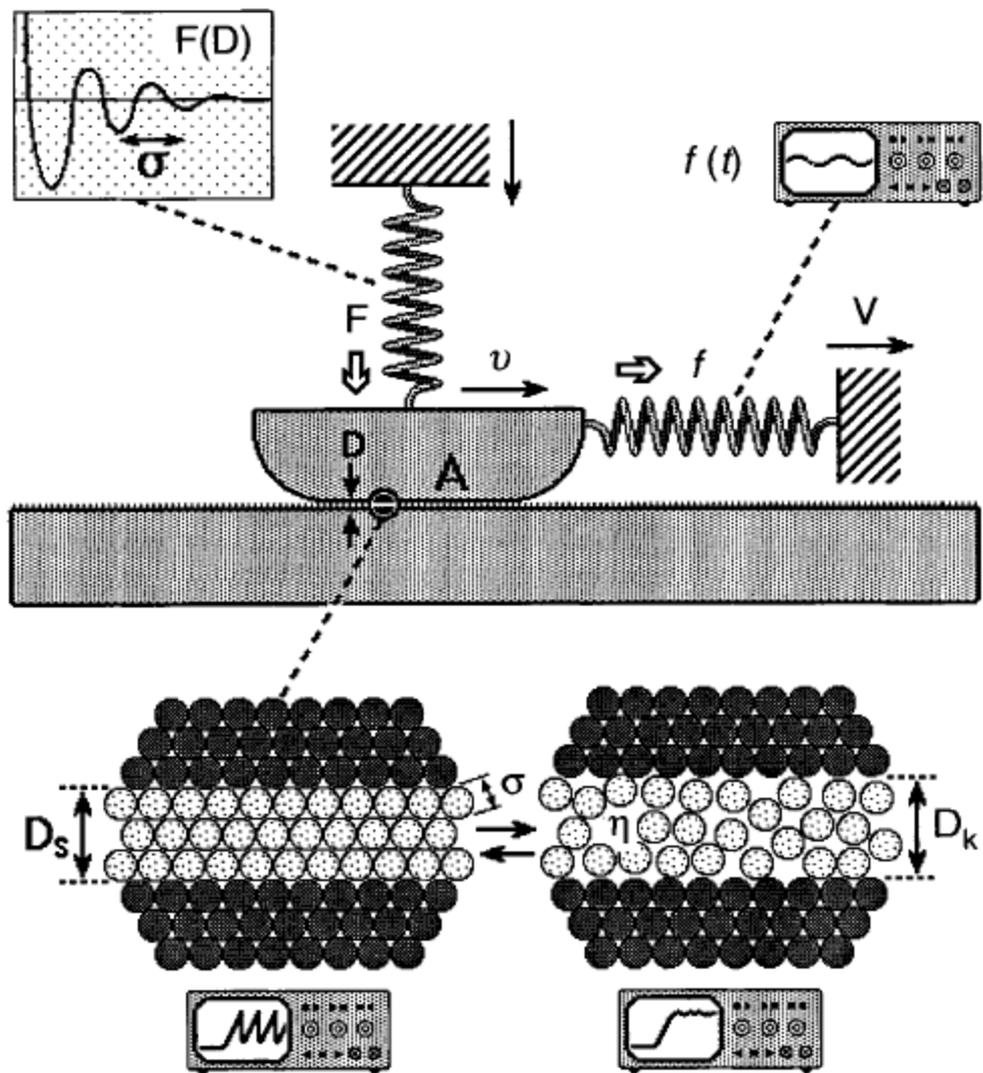


BASIC SURFACE FORCE APPARATUS MARK 4



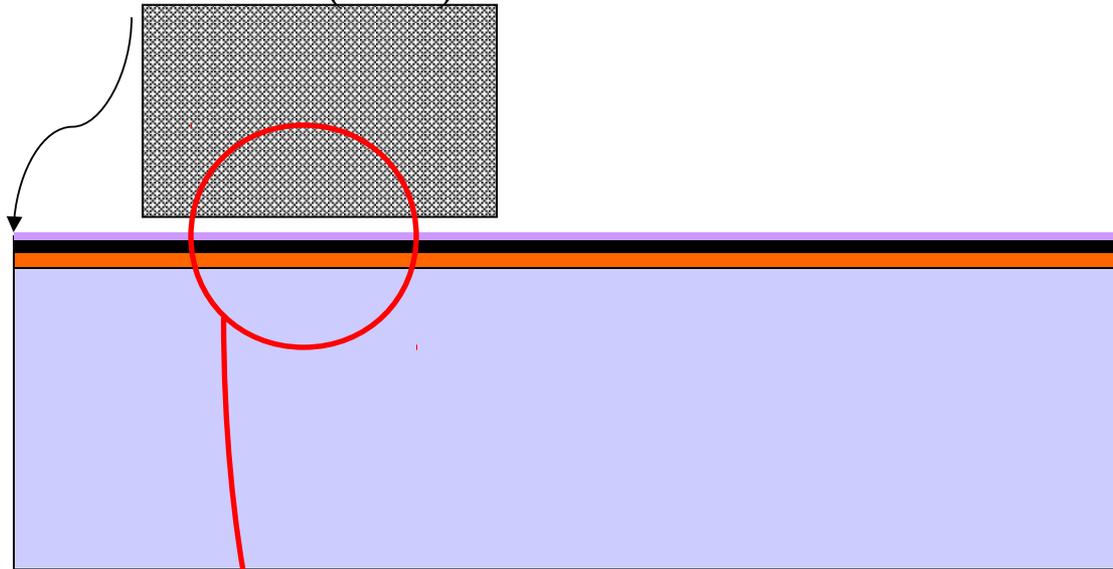
Contact





Le disque dur

Lubrifiant solide (1nm)



Couche de carbone <15nm

Couche d'oxyde de Fe (30nm)

Substrat: verre ou Al?

Le problème:

1. La surface est rugueuse
2. Pour augmenter la densité de bits, il faut se rapprocher
3. Cela augmente le risque de chocs avec le substrat