

Chimie des matériaux

CHM506

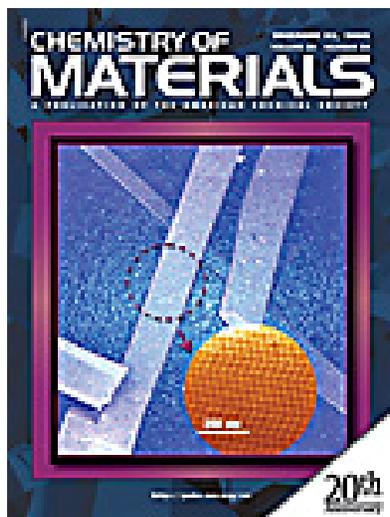
Yue Zhao

“Properties of Materials” – Mary Anne White

Qu'est-ce qui est dans la chimie des matériaux?



CHEMISTRY OF MATERIALS



[Current Issue](#)

Covers solid-state chemistry, both inorganic and organic, and polymer chemistry, especially as directed to the development of materials with novel and/or useful optical, electrical, magnetic, catalytic, and mechanical properties.

Editor-in-Chief: [Leonard V. Interrante](#)

Partie I: Introduction

Chapitre 1 Science des matériaux

La science des matériaux représente un des domaines les plus excitants dans les sciences et les technologies interdisciplinaires. Elle intègre la physique, la chimie, la biologie et le génie à un ensemble innovateur.

La science des matériaux est aujourd'hui largement reconnue comme une des trois technologies en croissance rapide (avec la biotechnologie et la technologie informatique) qui jouent un rôle majeur dans la croissance économique mondiale et seront cruciales au développement future de la société.

Traduit de l'éditorial de la revue *Nature Materials*
(numéro de lancement, septembre 2002)

Propriétés de matériaux

But:

- Introduire les principes de la science des matériaux à travers une approche atomique et moléculaire.
- Présenter les principes moléculaires qui gouvernent les diverses propriétés de matériaux.

Présentation:

- Types de propriétés: *optique, thermique, électrique, magnétique, mécanique.*
- Types de matériaux: *métaux, semi-conducteurs, isolants, verres, cristaux, cristaux liquides, fullerènes, colloïdes, films Langmuir-Blodgett...*

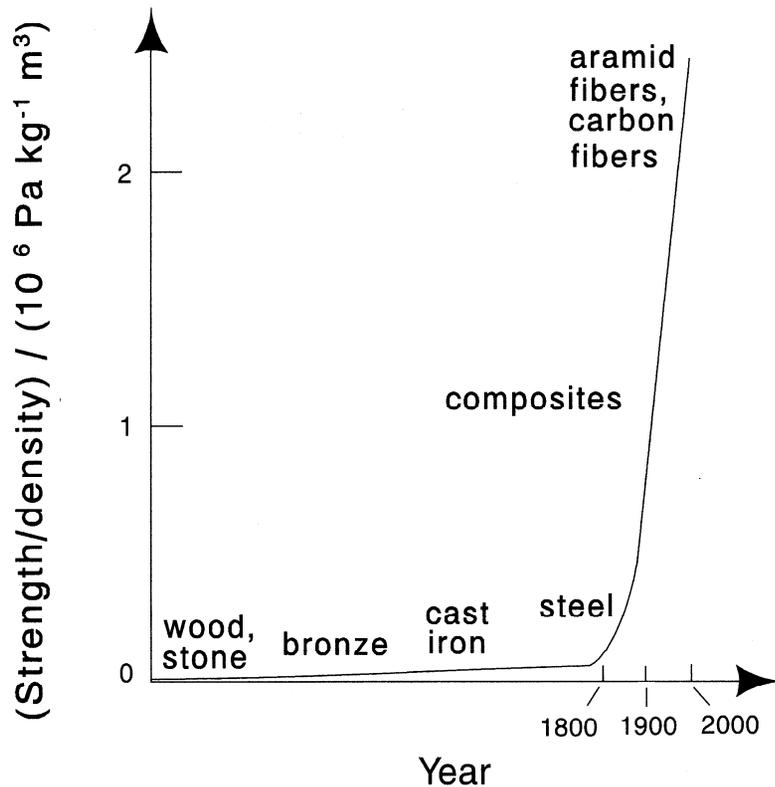


Figure 1.2. The dramatic progress in the strength-to-density ratio of materials has allowed a wide variety of new products, from dental materials to tennis racquets.

Historique: l'Âge de pierre (il y a environ 2 millions années), de bronze (~ 5000) et de fer (~ 3000-3500)

Changement majeur: la compréhension des propriétés et la capacité conséquente de développer et préparer des matériaux pour une application particulière.

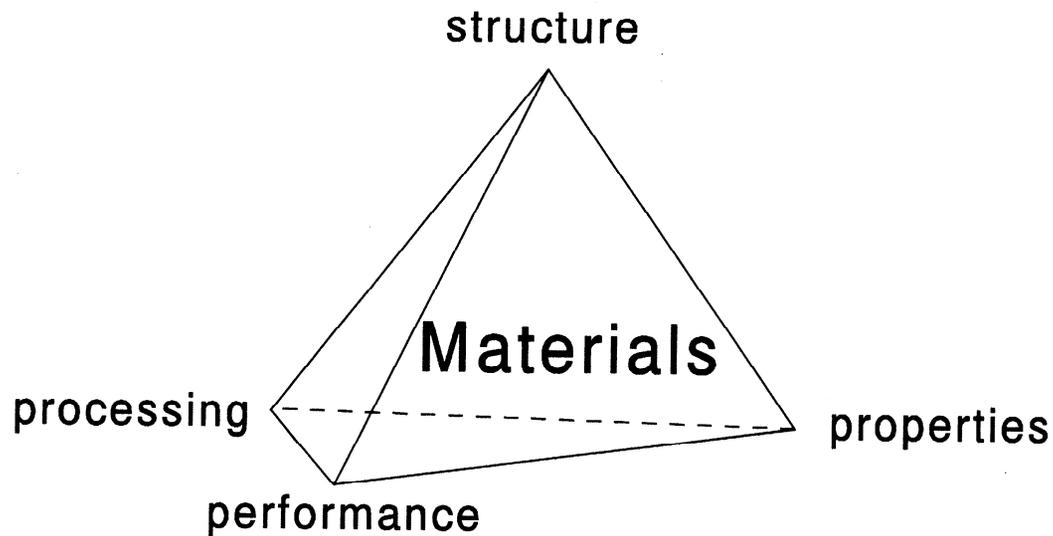


Figure 1.1. Materials science is the investigation of the relationships among structure, properties, processing, and performance of materials.

Science des matériaux:

Relations entre la structure, les propriétés,

la mise en oeuvre et la performance des matériaux

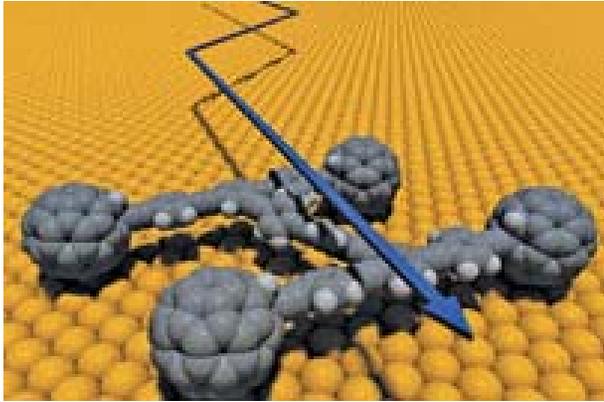
Intérêts d'actualité:

Nano et Nature (bio)

Future:

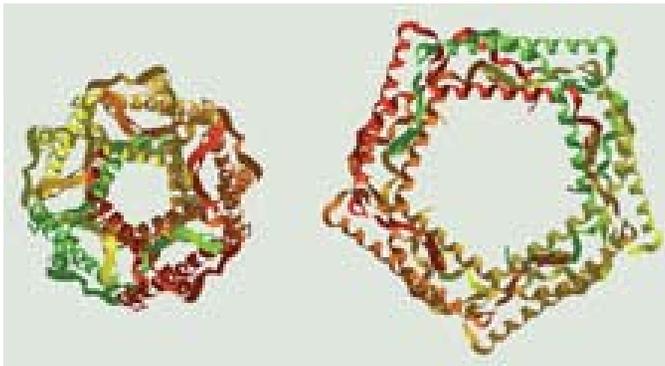
Faire vos prédictions et attendre
les inimaginables!!!

Première nanovoiture construite avec une molécule



Nano Letter 2005, 5, 2330

Nanovalve de protéine contrôlée par la lumière



Science 2005, 309, 755

Partie II: La couleur et les propriétés optiques

- Qu'est-ce qui cause la couleur d'un matériau?
- Absorption, émission, diffusion, réfraction, réflexion, transmission, diffraction, interférence
- Transparence, indice de réfraction, biréfringence propriétés d'optique non-linéaire

Chapitre 2

Origines atomiques et moléculaires de la couleur

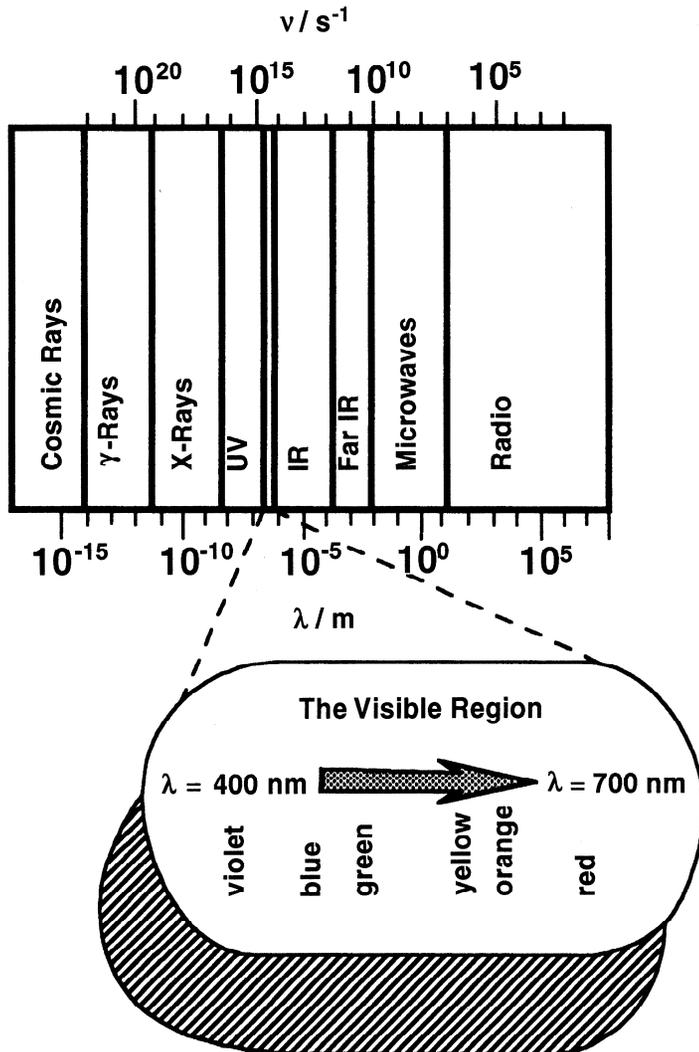
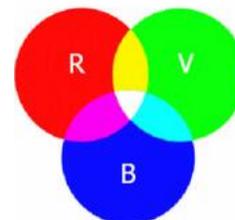


Figure 2.1. The electromagnetic spectrum. Note that the boundaries between regions are not sharp, and the spacing of the visible colors is not even.

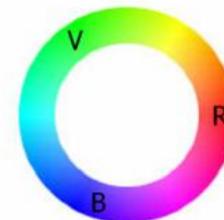
Couleur: la perception physiologique par l'œil (la rétine) des ondes de lumière.

La couleur est causée par l'interaction de la lumière avec le matériau.

La couleur perçue est déterminée par les contributions relatives des photons ayant de différentes longueurs d'onde.



Primary colors



Chromatic wheel

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

E : énergie

h : constante de Planck (6.626×10^{-34} Js)

ν : fréquence

c : vitesse de lumière (299792458 ms $^{-1}$)

λ : longueur d'onde

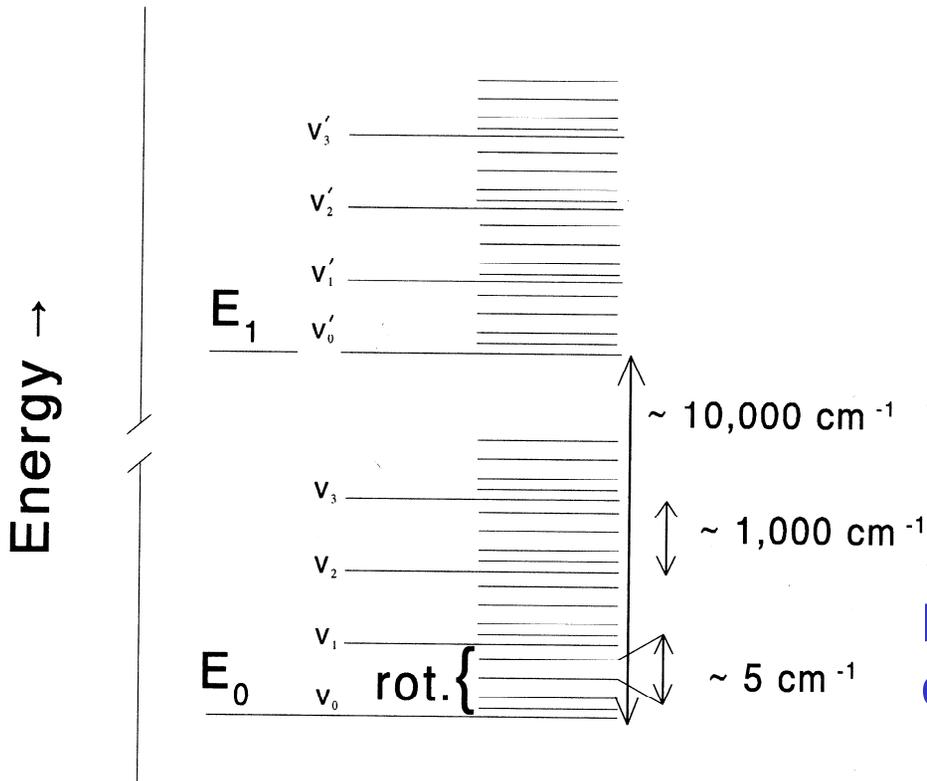
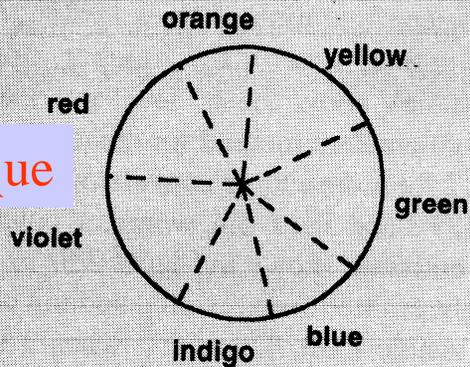


Figure 2.2. Schematic representations of the relative spacings of electronic energy levels (marked E_0 and E_1), vibrational energy levels (marked ν_0, ν_1, \dots and ν'_0, ν'_1, \dots) and rotational energy levels (marked rot.). The approximate energies are given in units of cm^{-1} , called **wavenumbers**, and abbreviated $\tilde{\nu}$, where $\tilde{\nu} = 1/\lambda$. $1 \text{ cm}^{-1} = 1.97 \times 10^{-5} \text{ eV} = 3.15 \times 10^{-24} \text{ J}$.

La couleur est souvent le résultat des transitions électroniques

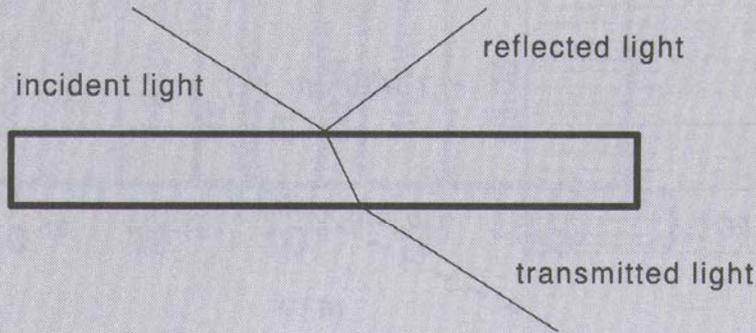
Transmission, diffusion et réflexion

Roue chromatique



Si l'absorption est la cause dominante, pour un matériau opaque, la lumière réfléchie ou diffusée a la couleur réduite des longueurs d'onde absorbées: La couleur complémentaire.

Figure 2.3. The “color wheel” of Newton. Colors opposite to each other are complementary. If one color is absorbed by a material, the material will bear the complementary color to the color absorbed.



Pour un matériau transparent, la couleur provient de la lumière transmise ou réfléchie (la même couleur ou différentes couleurs au cas où la réflectivité de surface dépend de la longueur d'onde)

Figure 2.4. Some light is reflected from a material and other light is transmitted. Surface scattering and internal scattering are omitted here.

Couleur due aux transitions électroniques d'un atome (transitions atomiques)

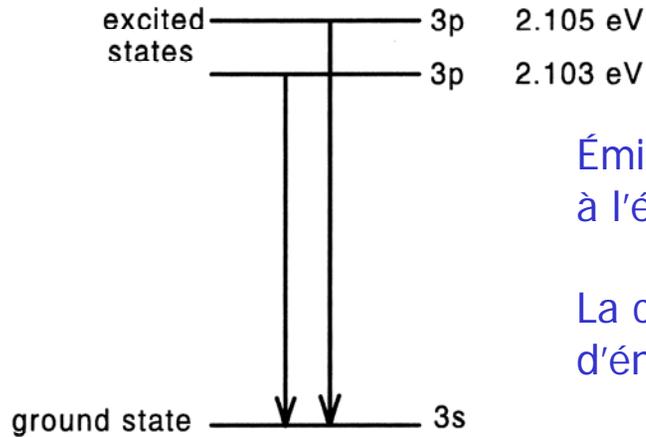
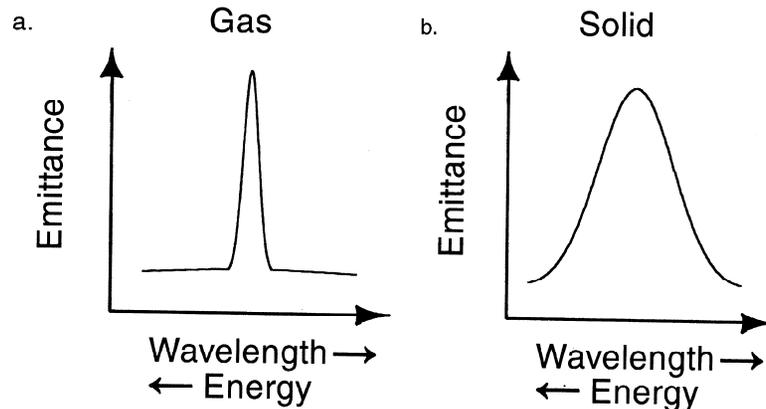


Figure 2.5. The electronic energy levels of Na. Excitation is caused by heat and emission of yellow light results. (~ 590 nm)

Émission de photons lors du retour de l'état excité à l'état fondamental (éléments ou gaz monoatomiques).

La couleur (émise) est déterminée par les niveaux d'énergie électroniques de l'atome en question.

Excitation d'électrons de valence peut être promue par différents types d'énergie (chaleur, électrique, optique, etc.)



Émission plus monochromatique pour les gaz que pour les solides.

Figure 2.6. Schematic emissions from (a) a gas and (b) a solid.

Radiation 'Black Body' (corps noir)

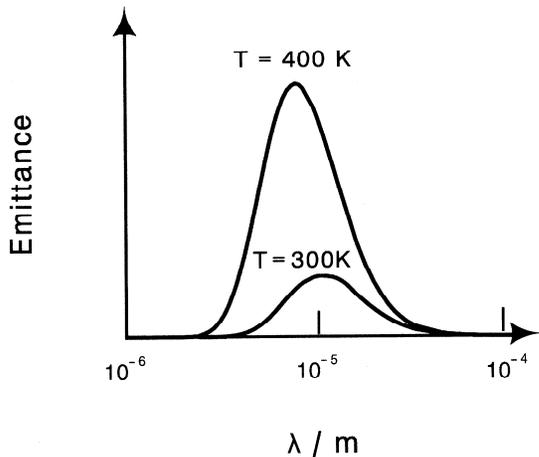


Figure 2.7. Typical ideal black-body radiation spectra at two temperatures. Note the increase in the emitted radiation (curve area) and the shift in the peak to lower wavelength (higher energy) when the temperature is increased.

Un matériau 'black body' idéal absorbe toutes les longueurs d'onde sans réflexion ni transmission, et peut émettre toutes les longueurs d'onde en fonction de température (indépendamment du type de matériau)

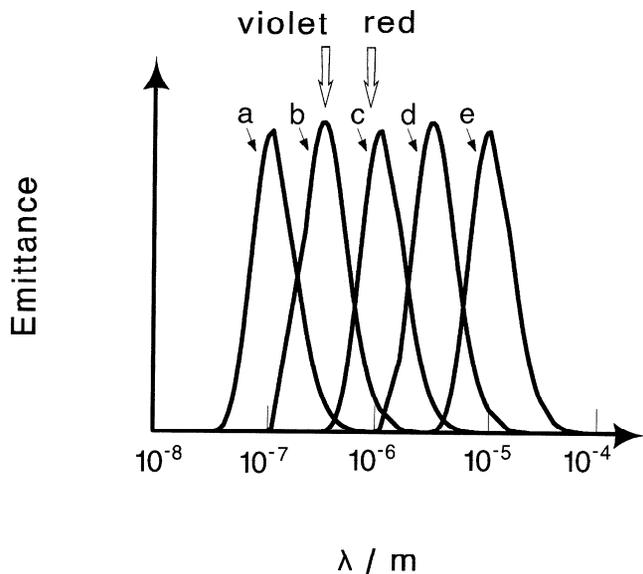
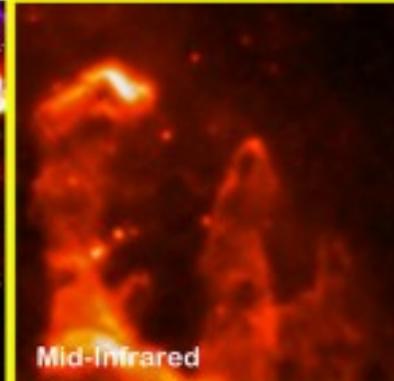
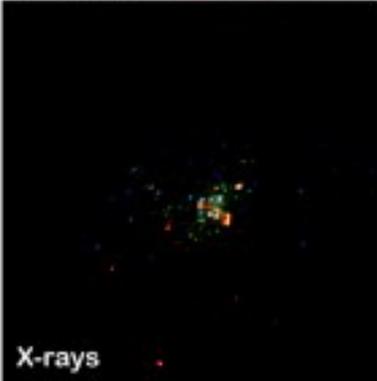


Figure 2.8. Black-body radiation as a function of temperature, highlighting how the color changes as the temperature changes. The corresponding temperatures of the black bodies are a, $T = 30,000$ K; b, $T = 10,000$ K; c, $T = 3000$ K; d, $T = 1000$ K; e, $T = 300$ K. To have all the peaks of the same area, they have been scaled as follows: a, $\times 1$; b, $\times 270$; c, $\times 10^5$; d, $\times 2.7 \times 10^7$; e, $\times 10^{10}$. Note the shift in the peak to longer wavelength (lower energy) and the smaller peak area with lower temperature.

La couleur 'émise' est déterminée par la température atteinte (les braises dans le feu, filaments de lampes...)

Piliers de création



Couleur due à l'absorption

Les transitions électroniques demandent souvent l'absorption des photons de haute énergie dans la région UV, sans conséquence sur la couleur.

Cependant, dans certains cas, l'excitation des électrons de valence par l'absorption de photons se fait dans la région visible, notamment:

- 1) Champ cristallin
- 2) Centre de couleur
- 3) Compounds organiques avec délocalisation d'électrons ou de charges

Couleur due aux transitions vibrationnelles

Très rare.

Exception représentative:

Absorption dans le rouge-orange par molécules H₂O liées par ponts d'hydrogène donne une apparence vert-bleu (couleurs complémentaires) de l'eau et de la glace.

Absorbance: **$A = \epsilon c l$**

Échantillon épais (grand l) est nécessaire à cause du faible coefficient d'absorption
(3 m, 56% lumière rouge absorbée).

Couleur due au champ cristallin

Un ion dans un cristal peut être exposé à un champ électrique (champ cristallin) et, par conséquent, ses niveaux énergétiques sensibles aux interactions électrostatiques peuvent être modifiés de sorte que l'absorption se produise dans le visible (ions des métaux de transitions; transitions électroniques entre des niveaux séparés des orbitales d).

Exemple: les ions de chrome dans le rubis rouge (Al_2O_3 dopé de $\sim 1\%$ Cr^{3+} au centre d'un octaèdre avec liaisons Cr-O assez ioniques), l'absorption du violet et de l'orange conduit à une apparence rouge, ce qui coïncide avec l'émission du rouge (fluorescence).

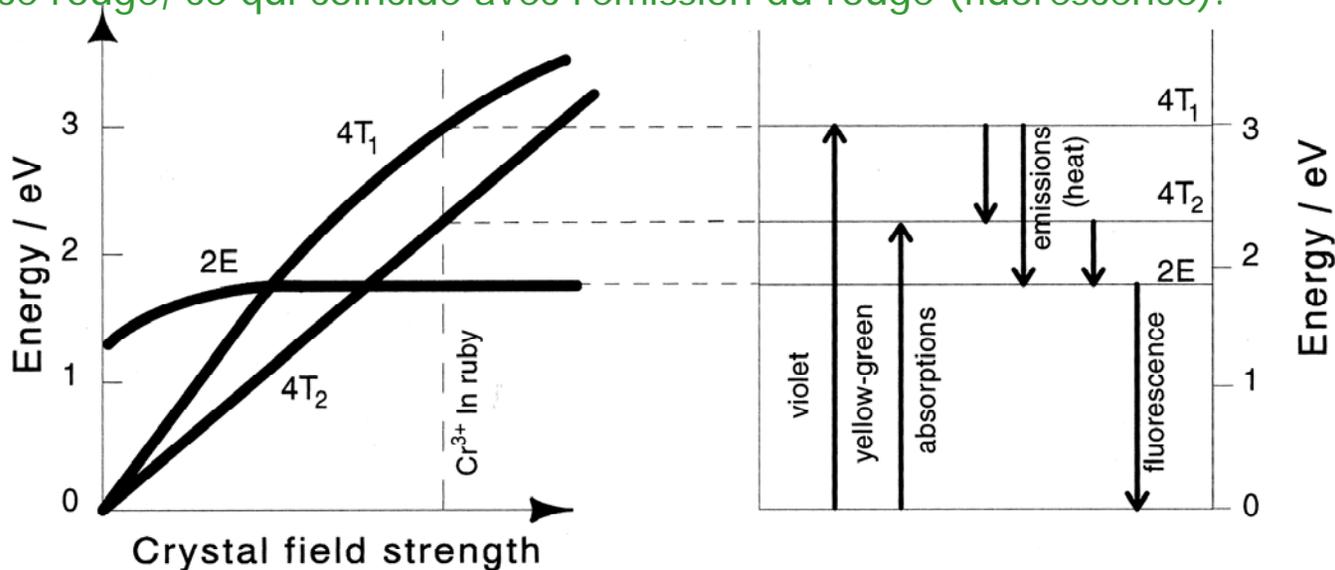


Figure 2.9. The effect of crystal field strength on the splitting of the energy levels of Cr^{3+} ions in a lattice. Styled after K. Nassau (1980), *Scientific American*, October 1980, 134.

Centres de couleur

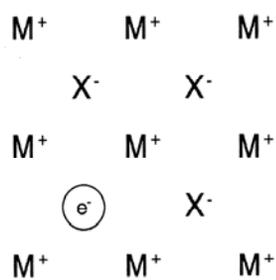


Figure 2.11. Presence of a trapped electron in an idealized two-dimensional lattice of salt MX.

Excitation (absorption) des électrons libres ou des trous (charge positive) présents dans les solides ou liquides.

Figure 2.12. Presence of an extra electron associated with a **hypervalent impurity** (i.e., an impurity with an extra charge, shown here as Mg²⁺) in the idealized two-dimensional salt MX.

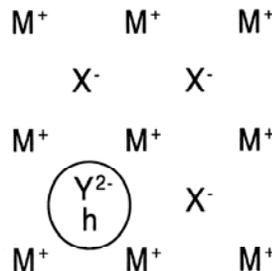
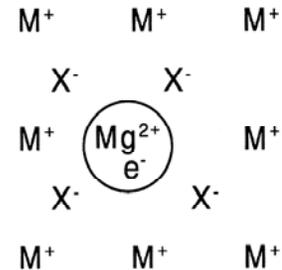


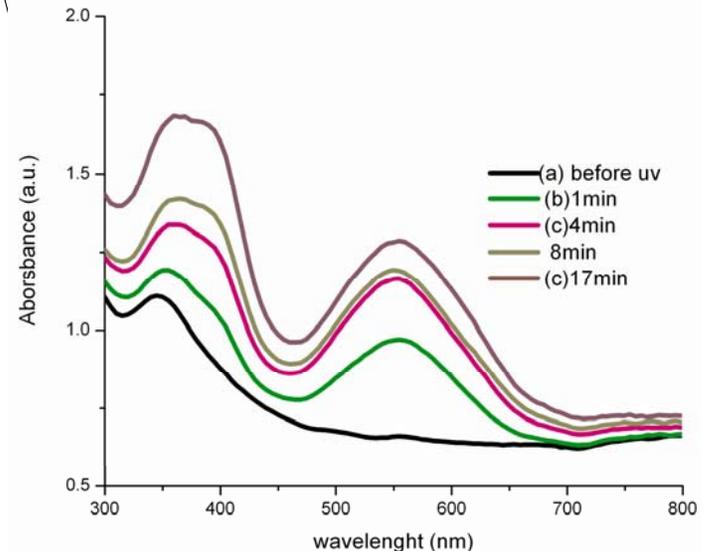
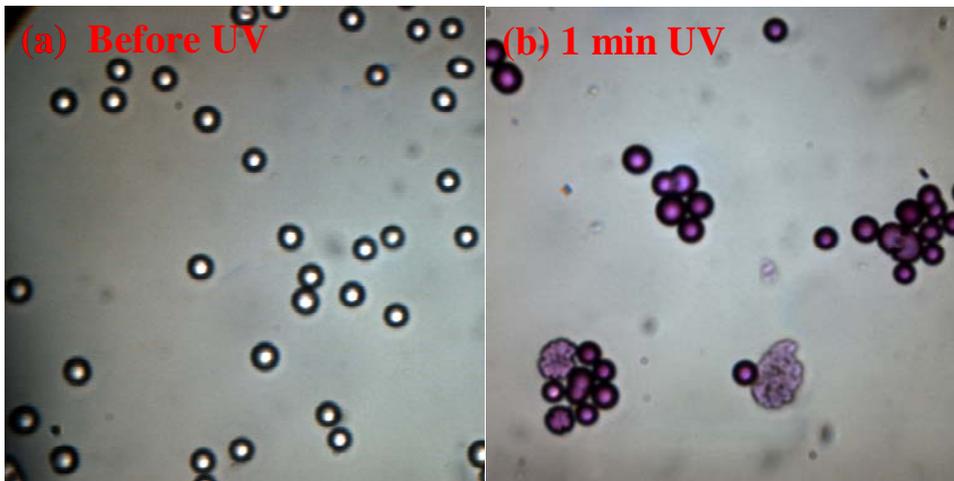
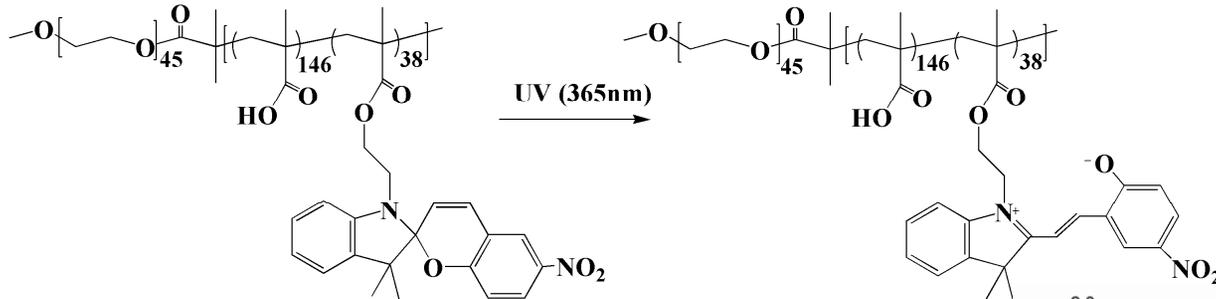
Figure 2.13. A hole, h, is present in a lattice of MX to compensate for the charge of the impurity Y²⁻.

Un traitement thermique pourrait éliminer les impuretés et défauts.

Délocalisation de charges

Les électrons sont délocalisés dans des molécules avec une conjugaison extensive, ce qui abaisse l'énergie requise pour l'excitation électronique et conduit à l'absorption dans la région visible (chromophores, colorants)

Exemple: vésicales polymères ($\sim 1\mu\text{m}$) dissociables par la lumière



Absorption vs. emission?

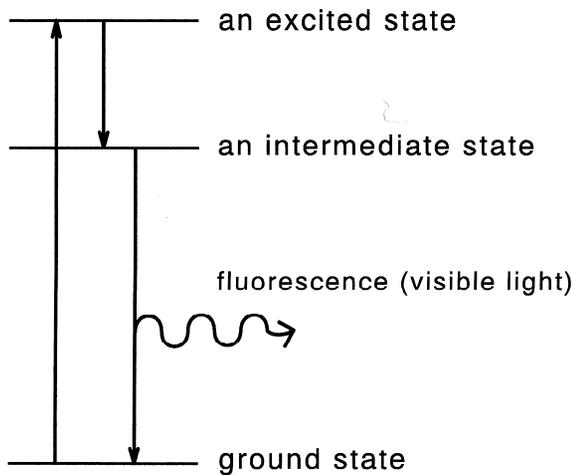


Figure 2.15. Schematic representation of fluorescence.

Luminescence: émission de lumière
Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence)
Chimiluminescence
Bioluminescence
Thermoluminescence
Électroluminescence

Chapitre 3

Couleurs dans les métaux et les semi-conducteurs

Structure de bande

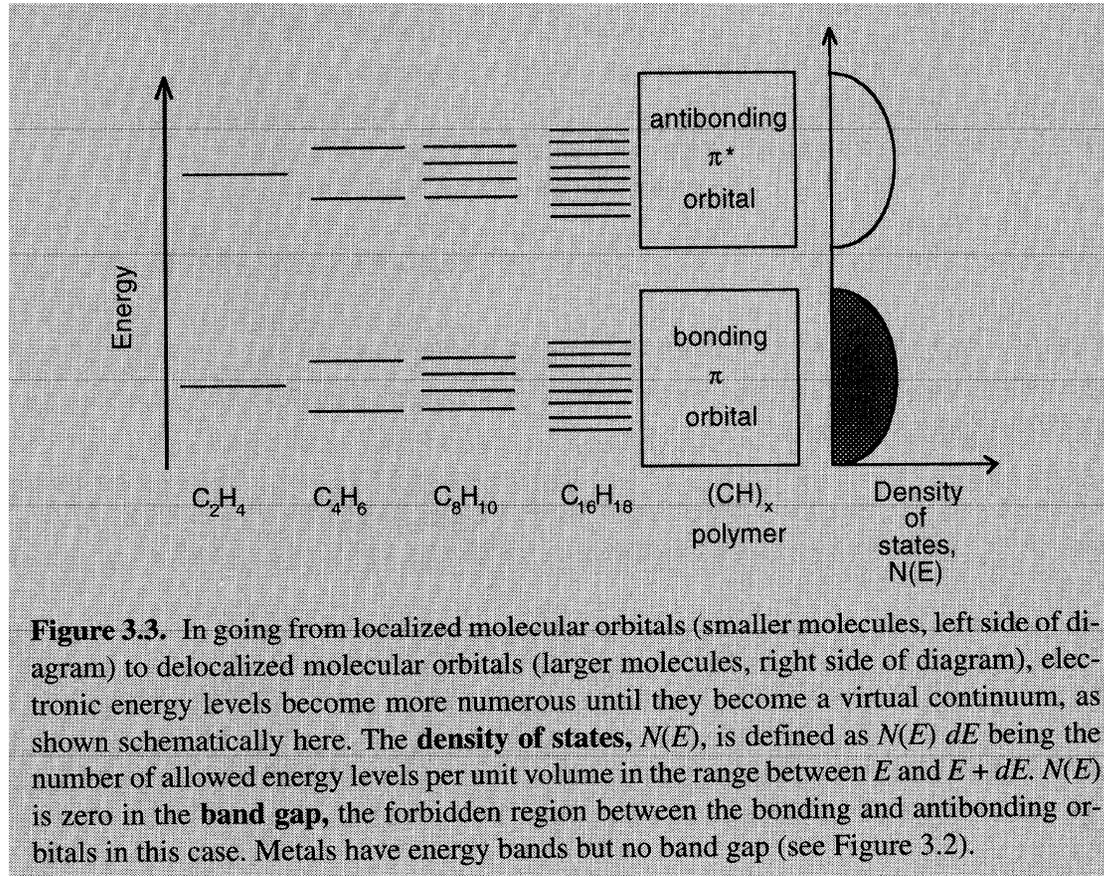


Figure 3.3. In going from localized molecular orbitals (smaller molecules, left side of diagram) to delocalized molecular orbitals (larger molecules, right side of diagram), electronic energy levels become more numerous until they become a virtual continuum, as shown schematically here. The **density of states**, $N(E)$, is defined as $N(E) dE$ being the number of allowed energy levels per unit volume in the range between E and $E + dE$. $N(E)$ is zero in the **band gap**, the forbidden region between the bonding and antibonding orbitals in this case. Metals have energy bands but no band gap (see Figure 3.2).

Métaux

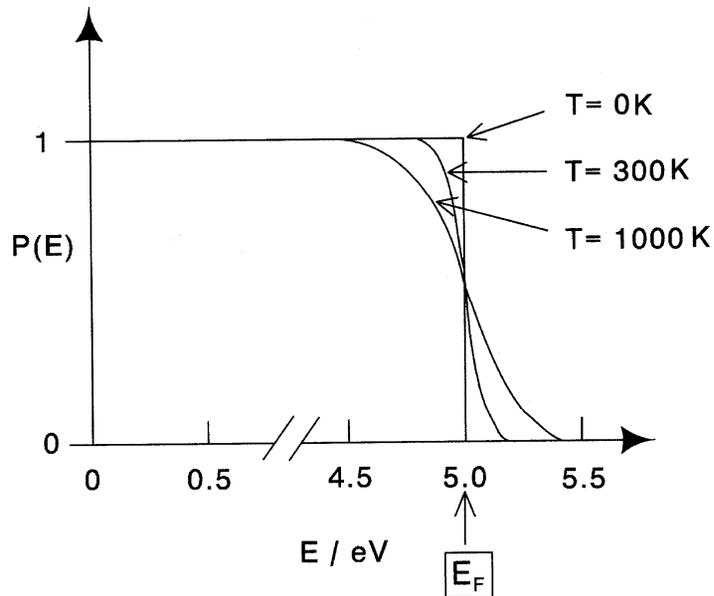


Figure 3.2. Probability distribution for electrons in a metal, according to the Fermi–Dirac distribution function (Equation 3.1), at various temperatures. E_F is the Fermi energy, where E_F separates the filled levels from the unoccupied levels at $T = 0\text{ K}$. Here, $E_F = 5.0\text{ eV}$.

$P(E) = 1/[e^{(E-E_F)/KT} + 1]$ La probabilité de trouver un état avec l'énergie E occupé dans un gaz d'électrons libres - la fonction de distribution de Fermi-Dirac

E_F : l'énergie de Fermi est l'énergie du niveau pour lequel $P=0.5$.

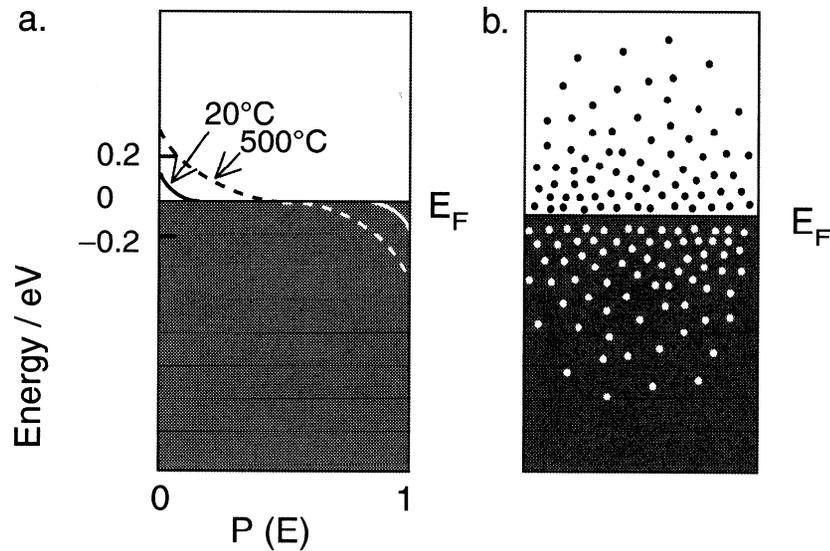


Figure 3.6. Other ways to view the Fermi–Dirac distribution for electrons in a metal: (a) occupational probability, $P(E)$, for energy levels in a typical metal at two different temperatures; (b) occupational probability schematically for $T > 0$ K, with ● representing excited electrons and ○ representing holes.

Les niveaux énergétiques au-dessus de E_F sont presque continus de sorte qu'un métal absorbe toutes les longueurs d'onde; alors qu'avec les électrons libres, l'onde électromagnétique induit un courant électrique en surface qui désactive les électrons excités et émet rapidement les photons correspondants. La surface apparaît réfléchissante.

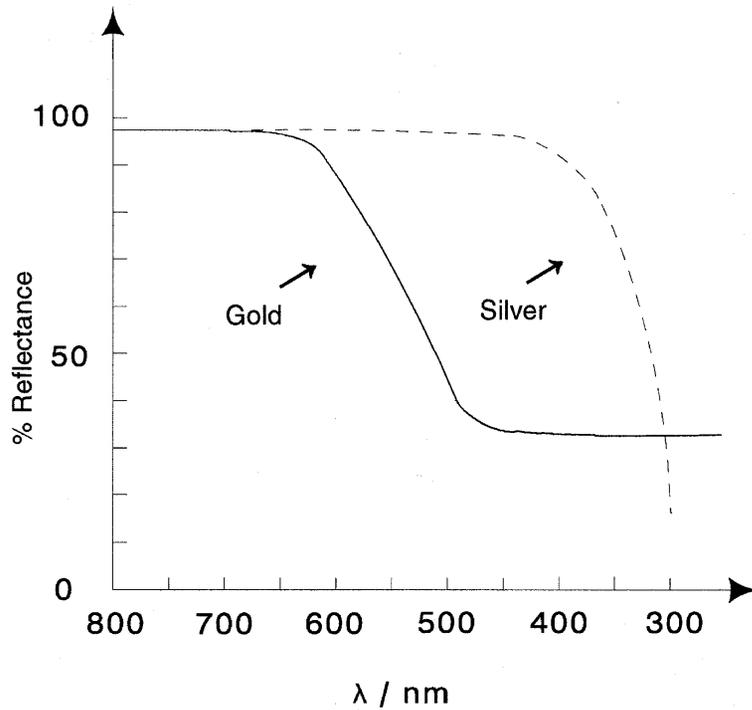
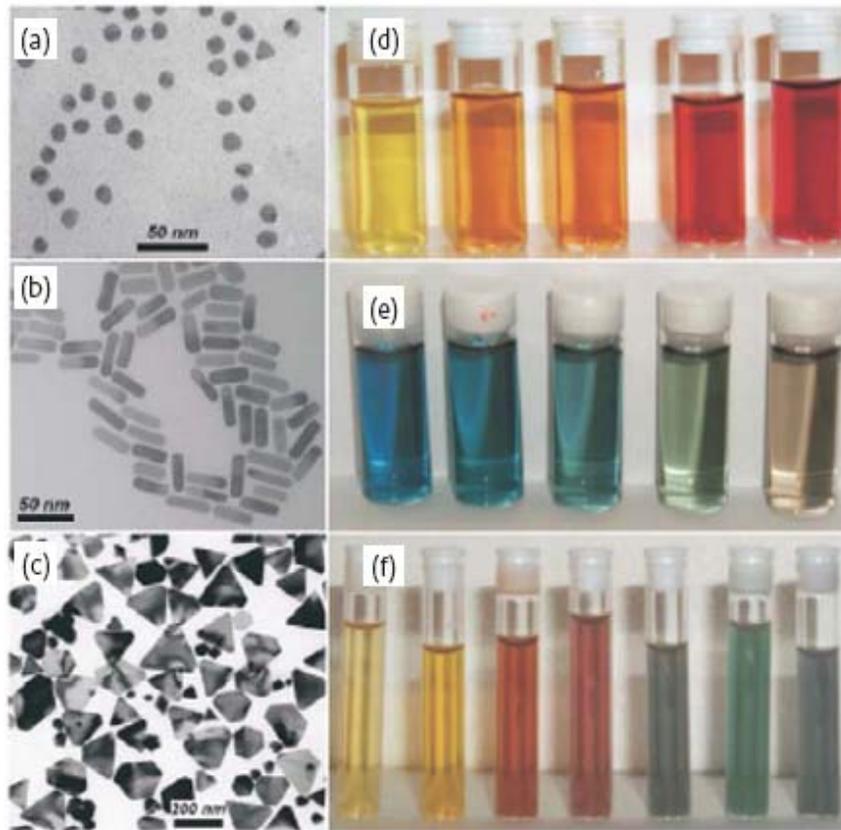


Figure 3.4. Reflectance spectra of gold and silver as functions of wavelength. Gold reflects red, orange, and yellow strongly but less so at blue and violet, and it appears yellow. In contrast, silver reflects incident light over most of the visible region of the spectrum. Adapted from A. Javan (1967), *Scientific American*, September 1967, 244.

Différence expliquée par différents nombres d'états au-dessus du niveau de Fermi.

Nanoparticles d'or (~ 10 nm): résonance de plasmon de surface



Semi-conducteurs purs

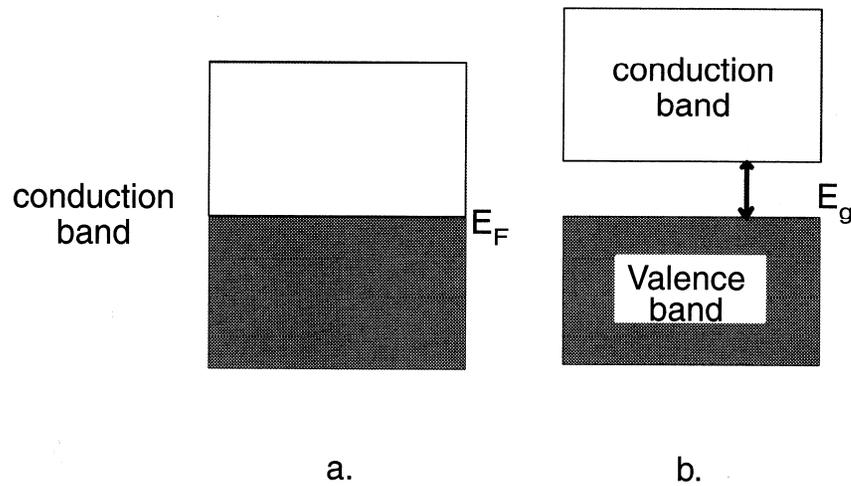


Figure 3.7. Energy bands in (a) a metal and (b) a semiconductor. E_g is the energy gap.

L'écart énergétique des bandes E_g détermine la couleur d'un semi-conducteur:
 $E_g < 1.7$ eV (~ 700 nm), toutes λ absorbées, noir si émission lente et lustre si
émission rapide. $E_g > 3.0$ eV (~ 400 nm), pas d'absorption, incolore.

TABLE 3.1.**Periodic Trends in Diamond Structures in Group 14**

Element	Lattice parameter /Å	Bond dissociation energy/kJ mol ⁻¹	E_g /eV
C (diamond)	3.57	346	5.4
Si	5.43	222	1.1
Ge	5.66	188	0.66
α -Sn	6.49	146	0.1

TABLE 3.2.**Examples of Colors and Band Gaps in Pure Semiconductors**

Material	Color	E_g /eV
C (diamond)	Colorless	5.4
ZnS	Colorless	3.6
ZnO	Colorless	3.2
CdS	Yellow-orange	2.4
HgS	Red	2.1
GaAs	Black	1.43
Si	Metallic grey	1.11

Les couleurs des semi-conducteurs purs, dans l'ordre croissant de E_g , sont noir, rouge, orange, jaune et incolore.

Couleurs des semi-conducteurs dopés

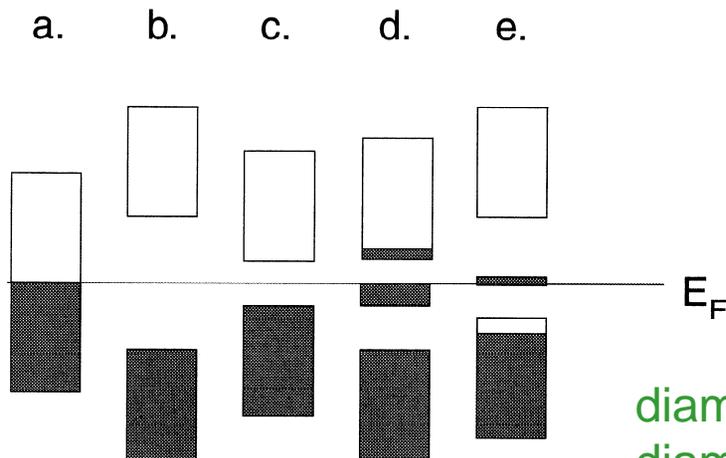


Figure 3.8. Energy bands in (a) a metal, (b) an insulator, (c) a pure semiconductor, (d) an n-type semiconductor, and (e) a p-type semiconductor. E_F is the Fermi energy.

diamant dopé de l'azote – type-n – apparaît jaune
diamant dopé du bore – type-p – apparaît bleu

L'écart énergétique des bandes est réduit par la présence d'une impureté.

Une impureté donneur fournit des électrons supplémentaires (extra) et crée un niveau d'énergie (donneur d'électrons) qui facilite l'excitation: un semi-conducteur de type-n (porteur de charge négative).

Une impureté accepteur produit des trous (un manque d'électrons de valence) et crée un niveau d'accepteur d'électrons facilitant l'excitation: un semi-conducteur de type-p (porteur de charge positive)

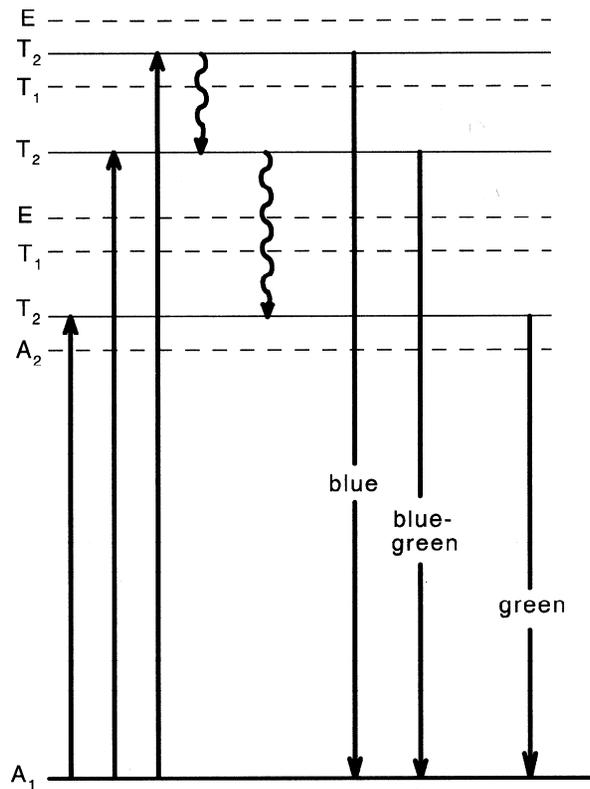
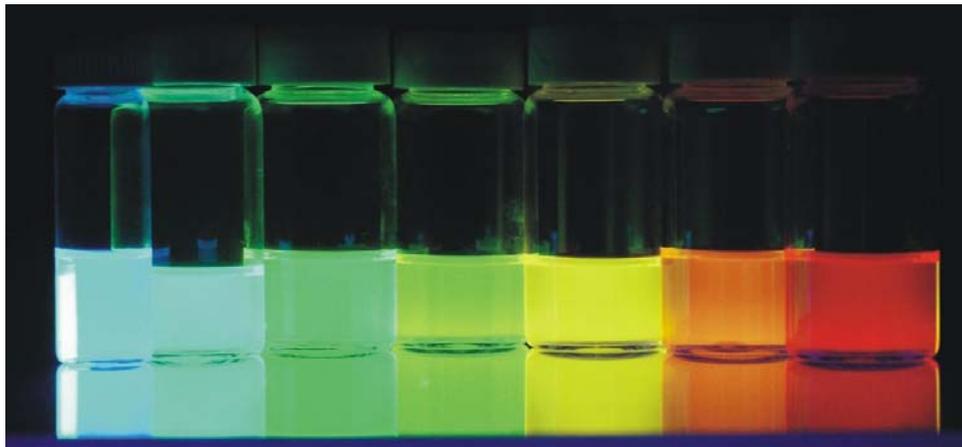


Figure 3.9. Schematic view of phosphorescence due to emission from excited states in the blue phosphor ZnS doped with Ag⁺. Adapted from Y. Uehara (1975). *Journal of Chemical Physics*, **62**, 2983.

Émission du phosphore bleu après excitation par un faisceau d'électrons: couleurs par émission de phosphorescence.

Les phosphores bleu, rouge et vert sont à la base d'un tube d'image pour les TV couleurs.

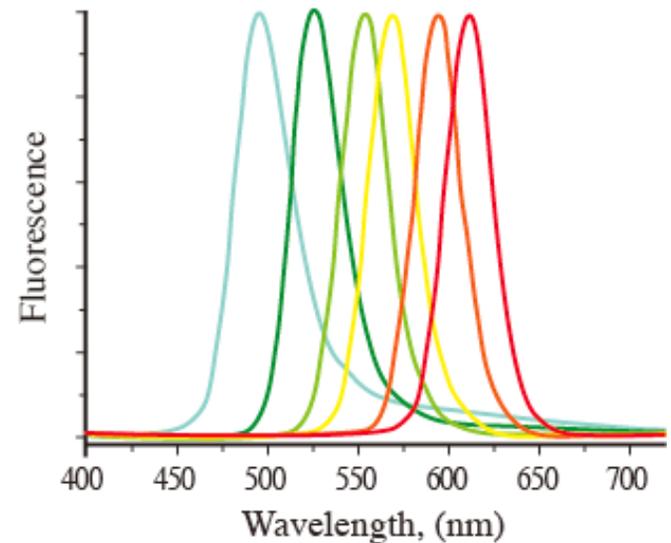
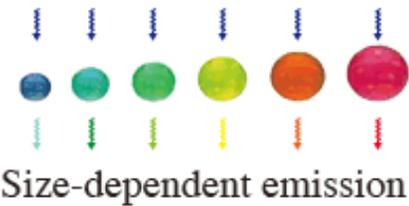
Points quantiques (quantum dots): nanocristaux de semi-conducteurs
Photoluminescence intense, couleur pur et déterminée par la taille de nanoparticules



2.3  5.5
Size (nanometers)

© Copyright 2004, Benoit Dubertret

Simultaneous excitation at 365 nm



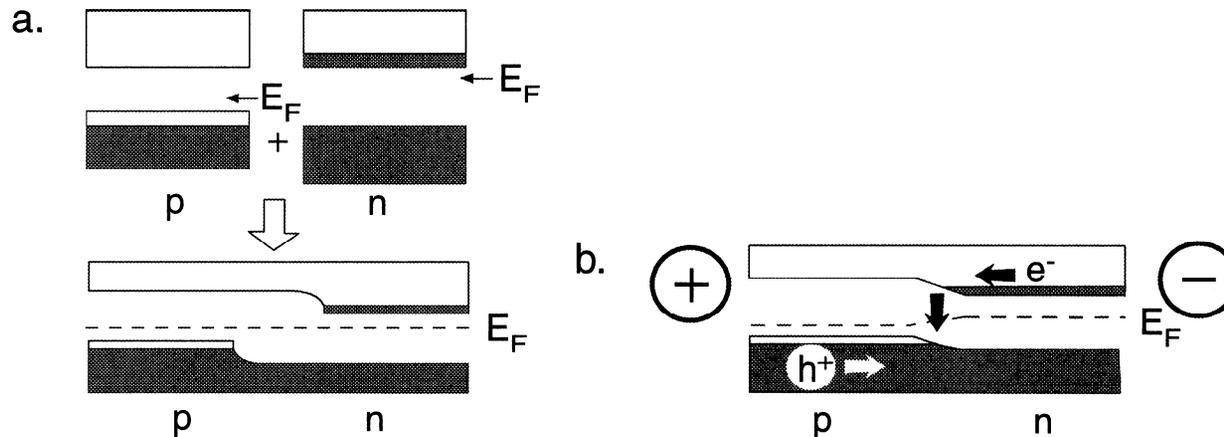


Figure 3.10. The electronic band structure of a p,n-type junction forms a light-emitting diode (LED). (a) When a p-semiconductor is placed beside an n-semiconductor, the Fermi levels become equalized. (For simplicity, the donor and acceptor levels are assumed to be negligible here.) (b) When a field is applied to a p,n-junction, as shown, electrons in the n-conduction band migrate to the positive potential on the p-side, and return to the valence band, recombining with the holes in the p-semiconductor. Similarly, the holes in the p-semiconductor migrate toward the negative n-side and recombine with electrons. The electrons dropping from the conduction band to the valence band emit light corresponding to the energy of the band gap. For example, the emission from $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}$ is red.

Électroluminescence: diode électroluminescente