Un siècle de cristallographie : de la maille au cristal (2/2)

Publié le 14.11.17 | Par Natan Capobianco, Gauthier Roisine

Deuxième opus du dossier consacré à la cristallographie, cet article traite des conséquences de la symétrie des cristaux.

1. Conséquences macroscopiques de la symétrie des cristaux

Les cristaux sont certes remarquables pour leur ordre microscopique, mais ce qui fascinait vraiment autrefois, et qui fascine toujours, ce sont les formes sous lesquelles on trouve les cristaux (**Figure 1**). Des figures géométriques précises, avec des faces bien nettes, des arêtes et des sommets bien définis, sans qu'il y ait la moindre intervention humaine dans ce déterminisme.

Cette précision ne doit rien au hasard. En effet, si un cristal croît tranquillement, sans dérangement, il aura tendance à privilégier certaines directions de croissance parmi d'autres (souvent les directions où les liaisons sont les plus fortes) et à compléter les plans les plus compacts, entraînant l'apparition de faces, qui ne sont rien d'autres que des plans réticulaires.

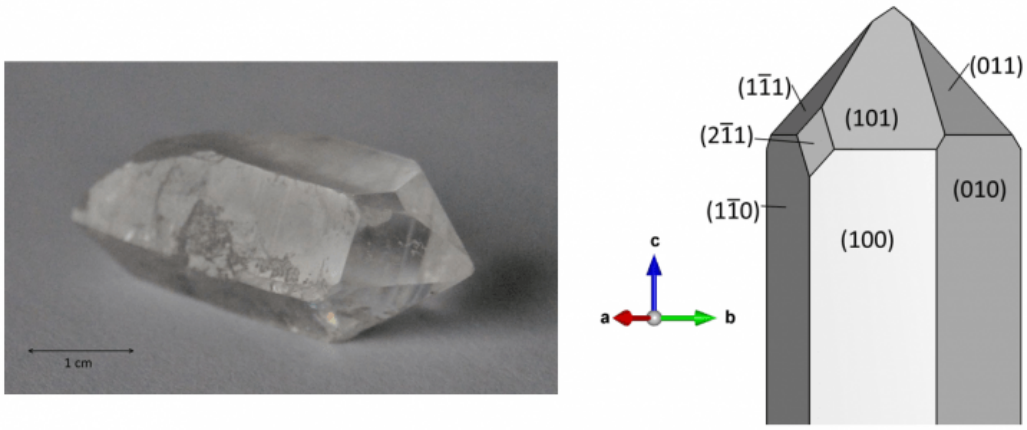

Figure 1 - Un cristal de quartz (SiO_2) et les indices de Miller des faces qu'il présente

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Comme ces faces sont un reflet de la symétrie interne, l'étude de leur agencement, notamment des angles entre les faces, est donc une manière de visualiser les symétries pouvant exister au sein d'un cristal.

1.1. La symétrie du cristal complet

Les cristaux hautement symétriques sont les exemples les plus remarquables.



Figure 2 - Forme cubique de la pyrite
Les axes -3 passent par les sommets, en suivant les grandes diagonales. Sur certains cristaux, on observe des rainures horizontales sur les faces. Ces rainures indiquent qu'il n'y a pas d'axe 4 perpendiculaire aux faces de la pyrite. Il y a un centre d'inversion au centre du cube. Les faces que l'on observe correspondent aux plans réticulaires (100), (010) et (001).

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

La pyrite, FeS_2 (**Figure 2**), est un minéral réputé des collectionneurs pour son éclat métallique, voire légèrement jaunâtre en présence de cuivre (on a pu confondre la *chalcopyrite* avec l'or, d'où son surnom d'or des fous), et ses formes géométriques très particulières. En effet, la pyrite à l'état naturel, bien cristallisée, existe sous trois formes, en fonction des conditions de sa croissance : le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre (**Figures 3 et 4**) 3 solides de Platon sur 5 !

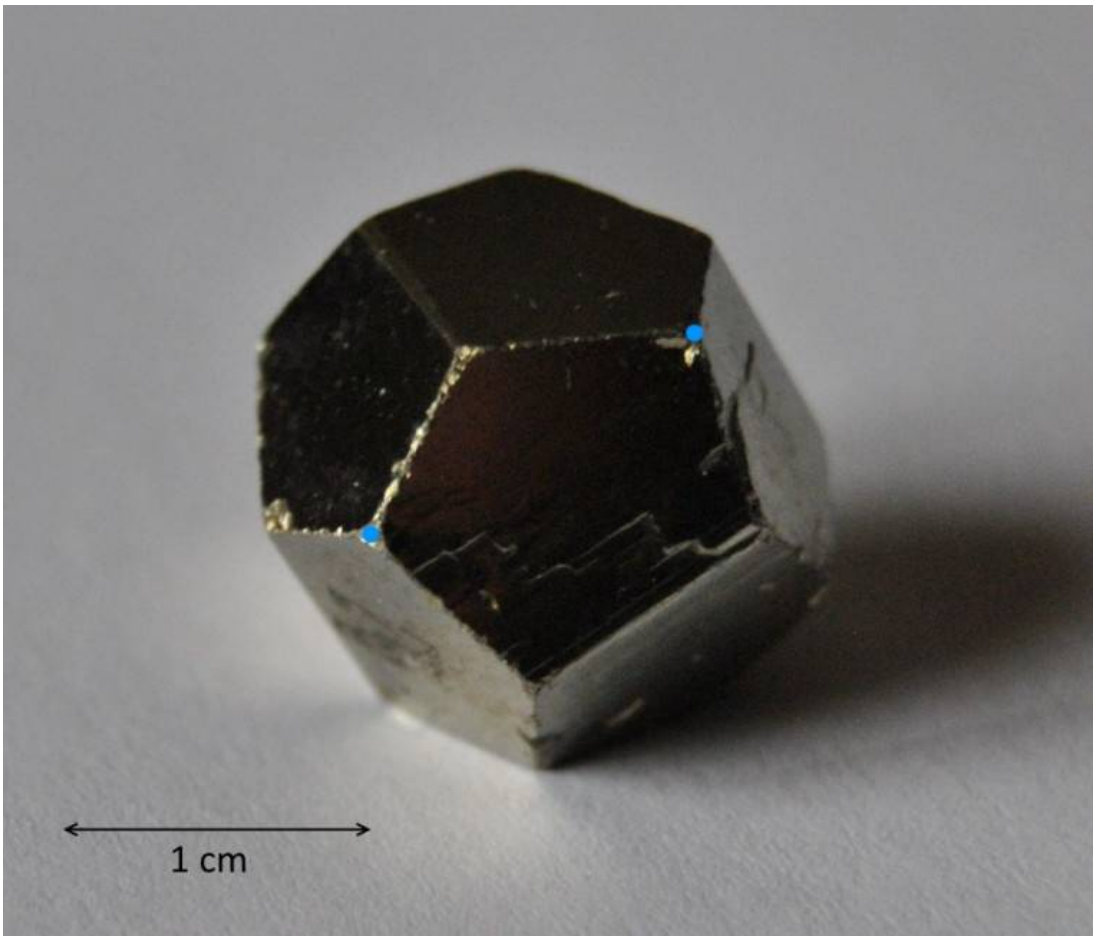

Figure 3 - Une pyrite dodécaédrique

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

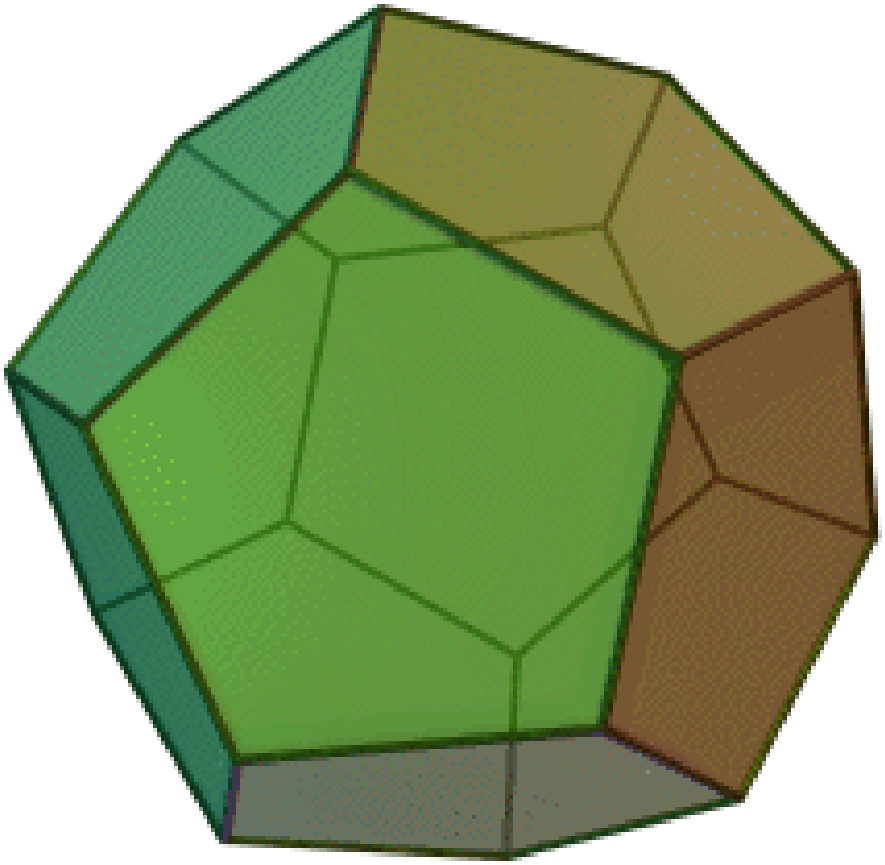

Figure 4 - Dodécaèdre régulier

Auteur(s)/Autrice(s) : Wikipédia



Figure 5 - Un grenat

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

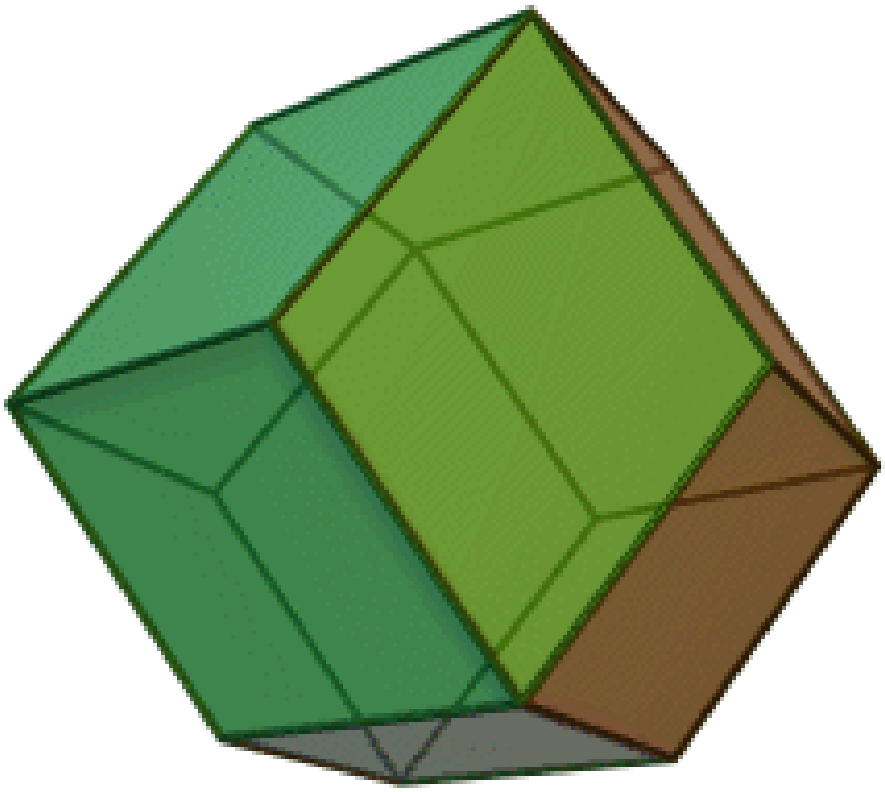

Figure 6 - Dodécaèdre rhombique régulier

Auteur(s)/Autrice(s) : Wikipédia

Les cristaux peuvent aussi avoir d'autres propriétés inhabituelles, qui sont intimement liées à la symétrie de leur structure.

1.2. La Biréfringence



Figure 7 - Dédoublement d'un texte vu au travers d'un cristal de calcite

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Dans un cristal cubique, les axes 3 le long des diagonales du cube font que les axes x, y et z sont équivalents. Le cristal est alors isotrope. De ce fait, tous les cristaux non-cubiques sont anisotropes. Dans un cristal anisotrope, la vitesse de propagation de la

lumière, donc l'indice de réfraction du milieu, dépend *a priori* de sa direction de polarisation. Ce phénomène est appelé biréfringence. Il provoque l'apparition de couleurs lors de l'observation d'une lame mince au microscope polarisant, et le dédoublement d'une image vue au travers d'un cristal biréfringent.

Explication :

1) Dans un cristal biréfringent, comme la calcite (**Figure 7**), un axe cristallographique au moins se distingue, axe qu'on appelle *axe principal* ou *axe optique*. Un rayon polarisé selon cette direction sera donc affecté par un indice de réfraction « *extraordinaire* », noté n_e, et traversera le cristal à une vitesse v_e, tandis qu'un rayon polarisé **orthogonalement** à cet axe principal ressentira un indice de réfraction « *ordinaire* », noté n_o, et traversera le cristal à une vitesse v_o différente. La lumière naturelle n'est pas polarisée : on peut la décrire comme une superposition de toutes les polarisations linéaires.

Chaque polarisation linéaire peut être également caractérisée par deux composantes : la composante « *e* », projection de la polarisation linéaire considérée sur l'axe optique du cristal, et une composante « *o* » orthogonale à la composante « *e* ». Les raies polarisées suivant *o* subissent un indice de réfraction différent des raies polarisées selon *e,* elles se propagent donc à des vitesses différentes : les deux raies se séparent, l'image est dédoublée. L'une de ces images est polarisée selon *e,* l'autre l'est selon *o*.

Notons que si l'on oriente le cristal de sorte que la direction de propagation coïncide avec l'axe optique, le rayon considéré est polarisé totalement orthogonalement, et l'on ne voit qu'une seule image au travers du cristal : tout se passe comme s'il n'était pas biréfringent, comme s'il s'agissait d'un cristal ordinaire.

Note : En réalité, les lois de Descartes ne sont plus totalement vérifiées dans ce cas. Même en incidence normale, les images sont dédoublées.

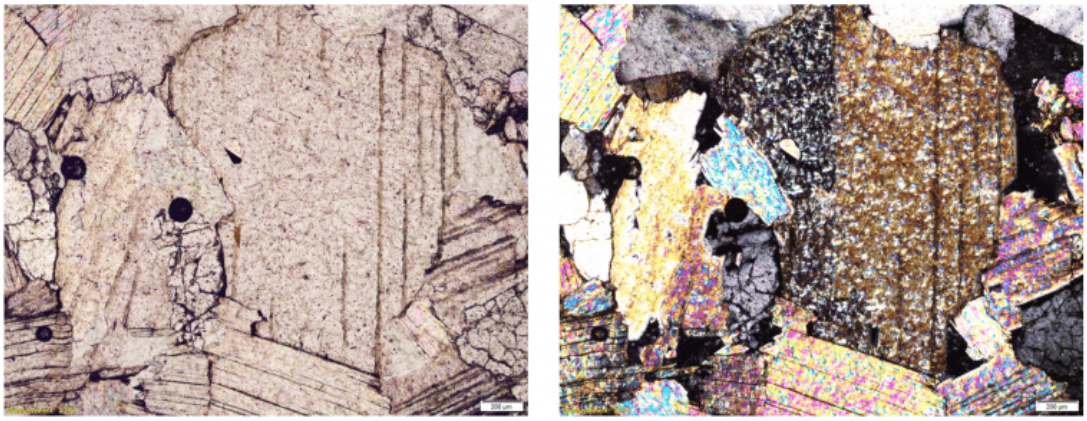

Figure 8 - Lame mince de granite altéré observée en lumière polarisée à gauche et en lumière analysée à droite
Le cristal marron central est une orthose, les minéraux colorés et striés sont des micas (muscovite) et les cristaux gris sont du quartz.

Auteur(s)/Autrice(s) : Aisha Kanzari

2) Une lumière polarisée linéairement peut aussi être vue comme la somme de deux polarisations circulaires, une « droite » et une « gauche ». Les polarisations circulaires « droite » et « gauche » ont des vitesses de propagation différentes, les deux ondes se déphasent en traversant le cristal, et étant déphasées, elles interfèrent. Les interférences sont destructives pour certaines couleurs, constructives pour d'autres, il en résulte une coloration apparente du cristal (**Figure 8**).

1.3. Pyroélectricité et piézoélectricité

Dans une maille, comme dans une molécule, on peut chercher à localiser le barycentre des charges positives et négatives, et vérifier s'ils sont confondus ou non, c'est-à-dire si la maille possède ou non un moment dipolaire.

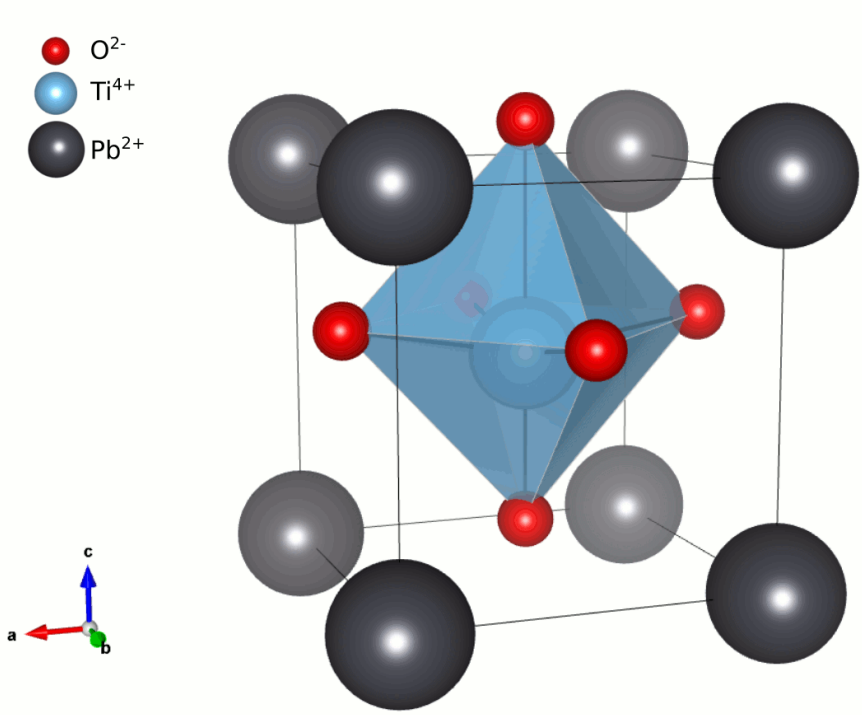

Figure 9 - Moment dipolaire de la maille cristalline de $PbTiO_3$
A température ambiante, la pérovskite $PbTiO_3$ est organisée selon un réseau tétragonal primitif. L'ion Ti^{4+} est légèrement au-dessus du centre de la maille et le centre de l'octaèdre formé par les ions O^{2-} est également décalé vers le haut. Le centre de l'octaèdre est le barycentre des charges négatives (N), qui se retrouve au-dessus de l'ion Ti^{4+} tandis que le barycentre des charges positives est en-dessous de l'ion Ti^{4+}. Il apparait donc un moment dipolaire $\vec{\mu}$ (flèche verte).

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Certains groupes ponctuels, dits *polaires* (exemple **Figure 9**), c'est-à-dire présentant au moins une direction invariante par les opérations de symétrie du groupe (les opérations de symétrie du groupe renvoient cette direction sur elle-même), autorisent une maille à posséder un moment dipolaire spontané dans cette direction, intrinsèque à la structure. Comme les mailles sont ordonnées dans un cristal, les moments dipolaires de toutes les mailles s'ajoutent, et le cristal entier possède un moment dipolaire.

A l'échauffement, le désordre tend à augmenter la symétrie des cristaux, provoquant des transitions de phases vers des sur-groupes. Fréquemment, cet accroissement provoque la perte progressive de la polarisation de la maille (**Figure 10**). Par exemple, un centre d'inversion apparaît plus ou moins progressivement, annulant le moment dipolaire. Cette variation crée un courant électrique dans un circuit relié à des faces opposées du cristal : on dit qu'ils sont *pyroélectriques*.

L'effet est connu depuis l'Antiquité : Théophraste, au IVème siècle avant JC, avait remarqué que la tourmaline chauffée attirait des petits morceaux de paille ou de cendre. L'effet a été redécouvert au XVIIIème siècle et les matériaux pyroélectriques servent essentiellement de détecteurs pour les rayonnements infra-rouges, par exemple pour la détection des incendies.

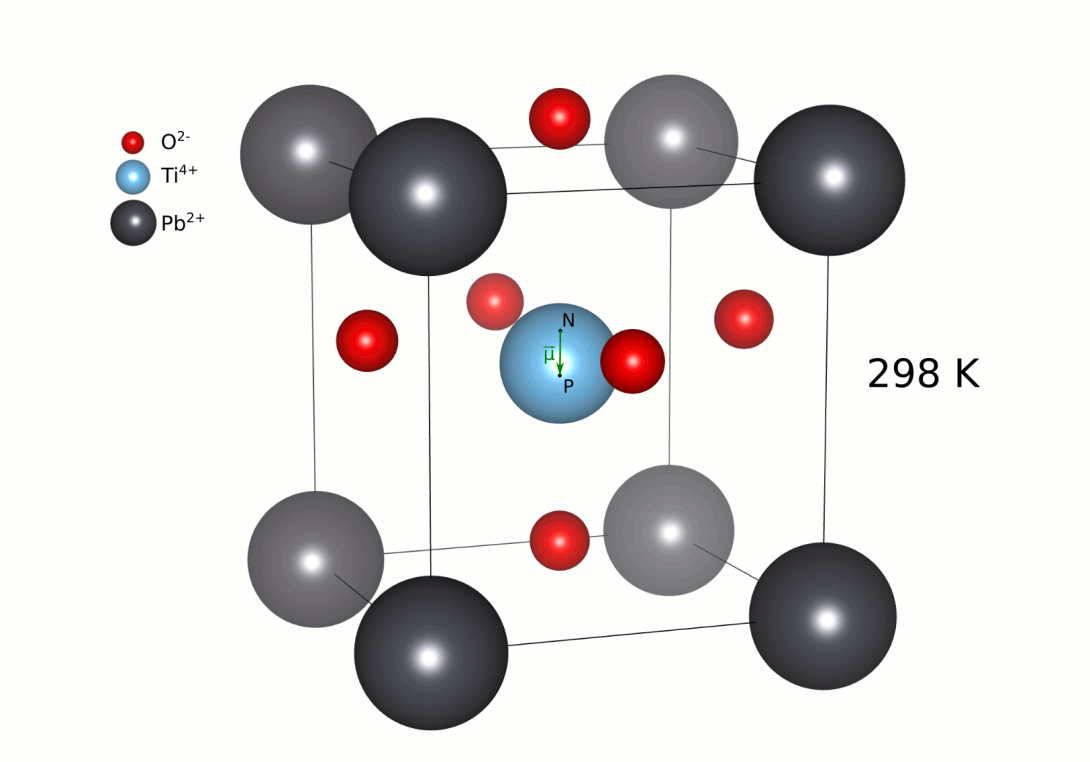

Figure 10 - Diminution du moment dipolaire d'une maille de $PbTiO_3$ par augmentation de la température

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Dans certains cristaux, alors que les barycentres des charges positives et négatives sont confondus, il est possible de les séparer par compression selon un des axes. Ainsi, dans ces cristaux, sous certaines contraintes mécaniques, on peut faire apparaître un moment dipolaire, et le faire varier en augmentant la contrainte, ce qui génère également un courant électrique (**Figure 11**). On dit que ces cristaux sont *piézoélectriques* (**Figure 12**).

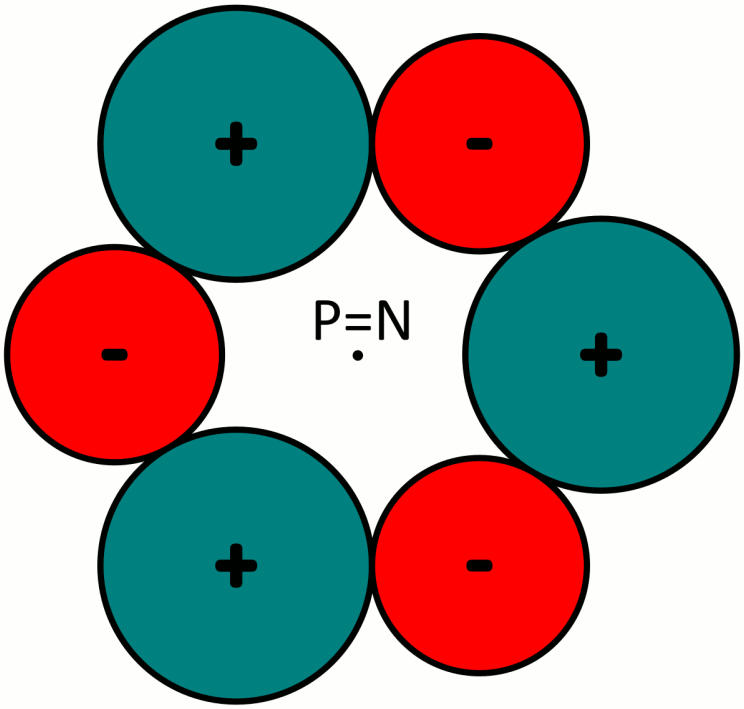

Figure 11 - Apparition d'un moment dipolaire par compression selon un axe

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Plus généralement, dans un cristal piézoélectrique, toute contrainte non uniforme provoque l'apparition d'un moment dipolaire. Réciproquement, un tel cristal auquel on applique une différence de potentiel se contractera ou se dilatera.

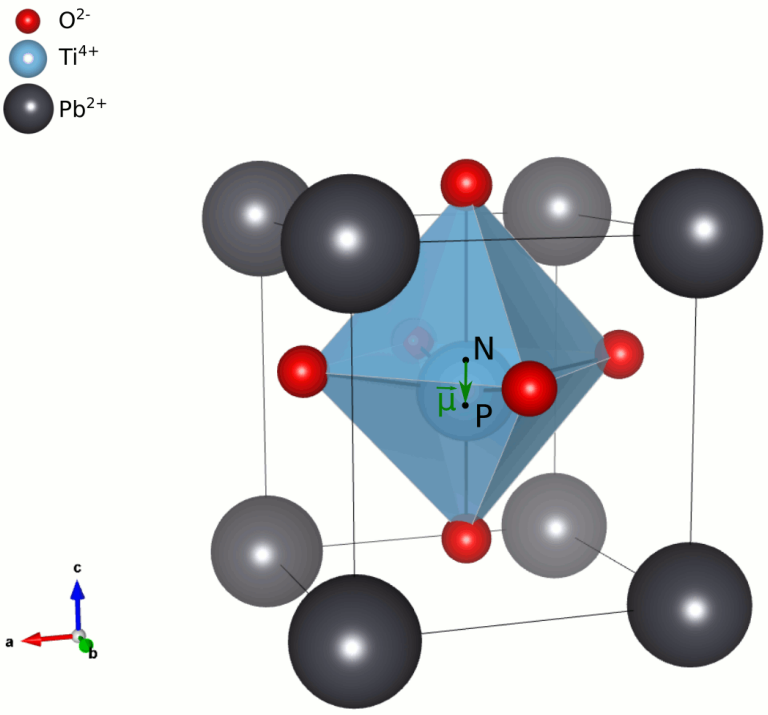

Figure 12 - Diminution du moment dipolaire de la maille de $PbTiO_3$ par compression selon l'axe c

Auteur(s)/Autrice(s) : Natan Capobianco et Gauthier Roisine – Licence : CC-BY-NC-ND

Il est possible de relier ces propriétés à la structure cristalline. En effet, si la structure présente un centre d'inversion (une structure centro-symétrique), il lui sera impossible d'être piézoélectrique. Parmi les 32 groupes ponctuels, 20 des 21 non centro-symétriques permettent la piézoélectricité. Parmi ces 20 groupes, seuls 10 permettent la pyroélectricité. Évidemment, les cristaux pyroélectriques sont aussi piézoélectriques.

2. Bibliographie (commune aux quatre articles du dossier)

- *Cours de cristallographie Livre III Première Partie Radiocristallographie Théorique*, R. Gay, Gauthier-Villars et Cie, 1961.
- *Symétrie et Structure*, J. Angenault, Vuibert, 2001.
- *Propriétés physiques des cristaux, leur représentation par des tenseurs et des matrices*, J.F. Nye, Dunod, Paris, 1961.

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

Natan Capobianco

Professeur agrégé de physique-chimie en BCPST au Lycée Albert Schweitzer (Le Raincy)

Gauthier Roisine

Ancien élève du département de chimie de l'École Normale Supérieure, enseignant à Institut franco-chinois Chimie Pékin

RELECTURE SCIENTIFIQUE

Gilles Wallez

Professeur de chimie du solide à Chimie ParisTech

MISE EN LIGNE

Claire Vilain

Responsable éditoriale de CultureSciences-Chimie

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE

Creative Commons - Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modifications