

CHAPITRE I

REPRÉSENTATION TENSORIELLE DES PROPRIÉTÉS ANISOTROPES

Contenu :

1. Notions d'anisotropie.
2. Les origines de l'anisotropie.
3. Tenseurs de rang 2.
4. Notations bracket.
5. Changements de base.
6. Intensité d'une propriété dans une direction.

Objectifs :

Ce chapitre doit permettre d'appréhender le concept d'anisotropie et de s'approprier les outils mathématiques nécessaires à la représentation formelle des propriétés physiques des systèmes anisotropes.

1. NOTIONS D'ANISOTROPIE

Un système est dit isotrope quand ses propriétés physiques sont identiques dans toutes les directions. Les systèmes pour lesquels les propriétés physiques dépendent de leur orientation sont dits anisotropes.

1.1. Susceptibilité d'un système linéaire isotrope

Un système linéaire isotrope soumis à la sollicitation harmonique $s(t, \omega)$ donne une réponse $r(t, \omega)$ proportionnelle à cette excitation. Cette réponse est définie par la susceptibilité scalaire $\chi(\omega)$ qui dépend de la pulsation ω de la sollicitation (figure 1.1). Pour tenir compte des retards éventuels entre la sollicitation et la réponse, la susceptibilité peut être complexe. La relation entre la réponse et la sollicitation s'écrit :

$$r(t, \omega) = \chi(\omega) s(t, \omega) \quad (I.1)$$

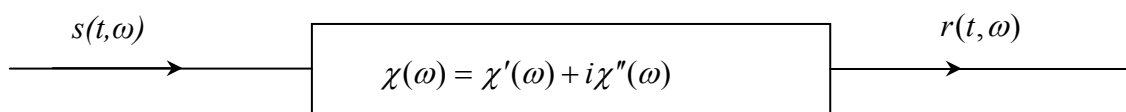


Figure I.1 Susceptibilité d'un système linéaire.

Exemples :

L'application d'un champ électrique \vec{E} sur un **conducteur isotrope** engendre un déplacement de charges caractérisé par une densité de courant \vec{j} . La réponse du matériau est indépendante de l'orientation du champ électrique appliqué, elle est définie par sa conductivité scalaire γ :

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \quad (\text{dans ce cas } \chi = \gamma)$$

L'application d'un champ électrique \vec{E} sur un **isolant isotrope** engendre une polarisation diélectrique \vec{P} définie par la susceptibilité diélectrique χ_e indépendante de l'orientation du champ électrique appliqué.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (\text{dans ce cas } \chi = \varepsilon_0 \chi_e)$$

On peut également caractériser la polarisation du matériau par le déplacement électrique \vec{D} défini par la permittivité scalaire ε :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (\text{dans ce cas } \chi = \varepsilon)$$

1.2. Susceptibilité d'un système linéaire anisotrope

Dans un système **anisotrope**, la réponse définie par la susceptibilité χ dépend de la direction selon laquelle il est sollicité. Dans ce cas, la susceptibilité ne peut plus être représentée par un scalaire mais par un tenseur de rang deux que l'on notera $\underline{\chi}$.

Exemple :

Les cristaux de graphite sont constitués d'un empilement de plans d'atomes de carbone à structure hexagonale (figure 1.2). Dans un plan, chaque carbone est lié par des liaisons covalentes à ses trois voisins, ce qui met en jeu trois de ses quatre électrons externes. Le quatrième est délocalisé, et assure la conduction dans le plan ainsi qu'une liaison de type métallique entre les plans.

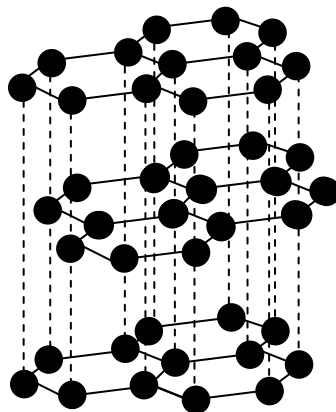


Figure I.2 Structure du graphite.

Le graphite qui se présente sous forme de feuillets est un matériau dont les propriétés physiques dépendent considérablement de la direction selon laquelle elles sont mesurées. C'est ainsi que le rapport entre la conductivité du graphite pyrolytique

hautement orienté (GPHO) dans le plan des feuillets ($\gamma_{||}$) et perpendiculairement aux feuillets (γ_{\perp}) est compris entre 2500 et 25000 selon le degré d'orientation. De ce fait, le graphite se comporte comme un conducteur quand le champ électrique est appliqué dans le plan des feuillets et comme un isolant quand il est appliqué perpendiculairement à ces plans.

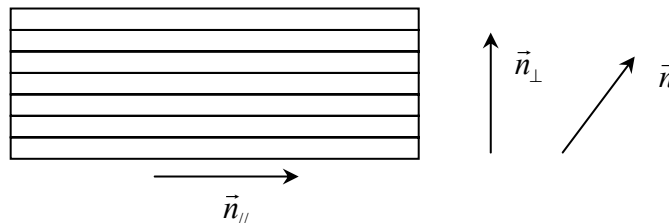


Figure 1.3 Représentation schématique des feuillets de graphite orienté.

Les questions importantes qui se posent alors sont les suivantes :

- Quel est le comportement électrique du graphite quand on applique un champ électrique \vec{E} dans une direction quelconque définie par le vecteur unitaire \vec{n} ? Quelle sera la direction de la densité de courant \vec{j} quand la conductivité ne peut plus être représentée par un scalaire mais par un tenseur $\underline{\gamma}$?

- Quelle sera la valeur mesurée de la conductivité électrique γ_n dans la direction définie par le vecteur unitaire \vec{n} ?

Pour répondre à ces questions, il faut introduire les outils mathématiques propres aux tenseurs et en particulier leur comportement lors d'un changement de repère car, alors que les grandeurs scalaires sont indépendantes du repère choisi par l'observateur, la représentation des grandeurs tensorielles résulte de ce choix.

2. LES ORIGINES DE L'ANISOTROPIE

Le comportement d'un matériau sous l'action d'un champ extérieur appliqué (champ électrique, champ magnétique, champ de contraintes mécaniques, ...) est intimement lié à l'arrangement microscopique des atomes ou à la structuration d'éléments macroscopiques composites.

2.1. L'anisotropie microscopique

2.1.1. Interactions et ordre

Des objets sans aucune interaction ni avec un champ extérieur ni avec d'autres objets ont une énergie qui ne dépend pas de leur position ; ils sont donc à l'équilibre en tout point de l'espace qui leur est permis d'occuper ; leur positionnement est donc aléatoire. Dès que des interactions apparaissent, la minimisation de l'énergie du système

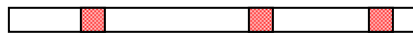
fait apparaître des configurations d'équilibre parfaitement définies qui se traduisent par des structures ordonnées.

D'une manière générale, on peut considérer que l'ordre d'une structure stable est défini par les interactions entre ses éléments constitutifs.

Exemple :

Considérons trois cylindres de métal identiques qui peuvent se déplacer sans frottement dans un tube de verre fermé aux extrémités. Si on agite le tube et que l'on observe la position des cylindres après l'avoir déposé sur une table, deux tentatives successives conduiront à des configurations différentes car toutes les configurations sont énergétiquement équivalentes.

Cylindres métalliques



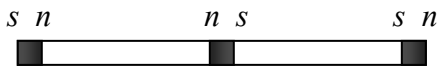
Tentative 1



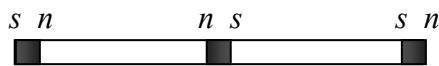
Tentative 2

Si nous réalisons la même expérience avec des aimants introduits dans le tube en opposition (chaque face nord est opposée à une face sud), les interactions répulsives entre ces aimants vont conduire à des configurations identiques et ordonnées (les aimants sont équidistants). Les interactions magnétiques entre les cylindres définissent une structure ordonnée périodique comme celle que l'on observe dans les cristaux.

Cylindres aimantés



Tentative 1



Tentative 2

Remarque :

En sociologie, quand des êtres humains déambulent individuellement sur une place sans aucune interaction, leur mouvement est aléatoire. Par contre, un jour de manifestation, pour un mot d'ordre commun qui engendre des interactions, leur mouvement s'ordonne, par rangées et dans la même direction... Cette structuration qui se traduit par un ordre spatial est pourtant qualifiée du vocable « désordre » par les responsables de l'ordre public !..

2.1.2. Les états de la matière

Les états d'équilibre des atomes au sein d'un matériau dépendent des actions antagonistes entre les forces d'interaction qui tendent à créer de l'ordre et l'agitation thermique qui engendre du désordre (entropie du système).

En fonction de l'amplitude des déplacements électroniques mis en jeu, les forces d'interaction sont de natures différentes (ioniques, covalentes, van der Waals,

métalliques) mais toutes les liaisons chimiques entre deux atomes se caractérisent par une énergie d'interaction W qui est minimale pour la distance d'équilibre d . Ce minimum d'équilibre (figure I.4) résulte de la compétition entre des forces répulsives à courte portée qui traduisent l'impossibilité de superposer les deux atomes et des forces attractives à longue portée dont la nature définit le type de liaison. Pour de faibles déplacements par rapport à la position d'équilibre, le fond du puits de potentiel peut être assimilé à une parabole (approximation harmonique) ; on peut donc écrire :

$$W \approx W_l + \frac{1}{2}k(x-d)^2 \quad \text{pour } |x-d| \ll d \quad (I.2)$$

Dans ces conditions, chaque liaison est assimilable à un ressort de raideur k d'autant plus rigide que la liaison est forte.

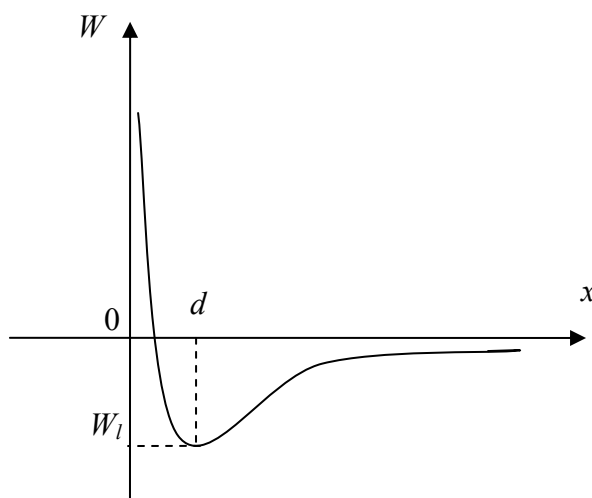


Figure I.4 Allure générale de l'énergie d'interaction W entre deux atomes en fonction de leur distance x .

La distance d'équilibre d détermine la longueur de la liaison et l'énergie W_l qu'il faut fournir pour dissocier les deux atomes (les amener à ne plus avoir aucune interaction) caractérise la force de la liaison. Cette énergie de dissociation peut être apportée, en particulier, par de la chaleur. Compte tenu de la distribution des niveaux d'énergie du système, la probabilité P_l pour que, à une température T donnée, les liaisons se dissocient est définie par :

$$P_l = A \exp(-W_l/kT) \quad \text{où } k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} \text{ est la Constante de Boltzmann.}$$

La dissociation des liaisons ne peut avoir lieu que si la température est suffisamment élevée pour que $kT \approx W_l$. Les températures de fusion T_f des solides sont donc d'autant plus élevées que leur stabilité est assurée par des liaisons fortes associées à une énergie de liaison W_l élevée.

Ordres de grandeur :

Dans le tableau suivant, nous avons regroupé, à titre de comparaison, les interactions mises en jeu pour des liaisons de van der Waals, métalliques et covalentes présentes respectivement dans l'argon (Ar), l'aluminium (Al) et le silicium (Si).

$$\text{Pour } 1\text{K: } kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 0,086 \text{ meV}$$

atome	W_i (meV)	T_f (K)	kT_f (meV)
Ar	12	84	7,22
Al	112	933	80
Si	524	1687	145

Dans les systèmes qui contiennent des atomes différents, la situation est beaucoup plus complexe car on fait alors intervenir des interactions interatomiques intramoléculaires qui assurent la cohésion des molécules et des interactions intermoléculaires, plus faibles, qui vont définir l'état physique du matériau (solide, liquide ou gaz) à une température donnée. C'est ainsi qu'une élévation de température qui se traduit par une augmentation de l'énergie mécanique des molécules (translation, vibration, rotation, en fonction de l'encombrement stérique) entraîne le passage de l'état solide à l'état liquide puis à l'état gazeux au fur et à mesure que l'agitation thermique croît par rapport aux interactions entre molécules (ou atomes dans les composés monoatomiques).

a) Les gaz :

À l'état gazeux (le mot « gaz » dérive du grec « *khaos* » qui signifie désordre), le terme kT est très supérieur aux énergies d'interaction intermoléculaires et l'agitation thermique dominante induit un désordre absolu dans la disposition mutuelle et le mouvement des particules. La distance moyenne entre les molécules est environ 10 fois supérieure aux dimensions propres des molécules (les gaz sont donc compressibles) les interactions intermoléculaires créatrices d'ordre sont négligeables.

La répartition aléatoire des molécules dans l'espace implique que les propriétés physiques d'un gaz soient les mêmes dans toutes les directions ; les gaz sont donc isotropes.

Remarque :

Un gaz possède les propriétés d'un gaz parfait quand la dimension de ses molécules est négligeable par rapport aux distances intermoléculaires moyennes. Dans ce cas, chaque molécule peut être assimilée à un point de volume nul. Les propriétés physiques des gaz parfaits sont donc indépendantes de la nature chimique du gaz (loi d'Avogadro).

b) Les liquides :

À l'état liquide, le terme kT est de l'ordre de grandeur des énergies d'interaction intermoléculaires, les molécules sont en mouvement avec une distance moyenne entre molécules, légèrement supérieure à leur dimension propre. Cette configuration spatiale rend les liquides fluides mais peu compressibles. Les différences de viscosité entre les liquides sont dues aux amplitudes des forces intermoléculaires qui freinent le glissement des molécules les unes par rapport aux autres.

La répartition aléatoire des molécules dans l'espace implique que les propriétés physiques d'un liquide soient les mêmes dans toutes les directions; les liquides sont donc isotropes.

c) Les solides :

En refroidissant un liquide, le terme kT devient inférieur à l'énergie d'interaction intermoléculaire, l'agitation thermique diminue, les molécules ne peuvent plus ni se translater ni tourner ; leur énergie cinétique se limite aux degrés de liberté de vibration autour des positions d'équilibre. Le refroidissement rapide d'un liquide visqueux (trempe) gèle les molécules dans des positions proches des positions aléatoires qu'elles avaient dans le liquide (figure 1.5), **on obtient alors un composé amorphe isotrope** (cas du verre par exemple) qui correspond à un état métastable.

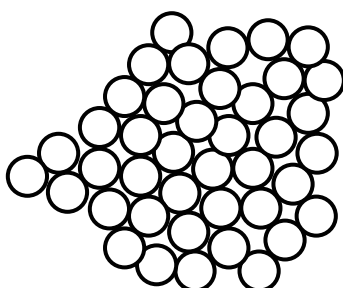


Figure I.5 Le refroidissement rapide (trempe) d'un liquide engendre un état solide désordonné appelé amorphe.

Le refroidissement lent d'un liquide peu visqueux conduit à un solide ordonné et stable (cristal) dans lequel chaque atome vibre autour de sa position d'équilibre définie par les interactions intermoléculaires. Dans cette configuration ordonnée, toutes les directions de l'espace ne sont pas équivalentes (figure I.6), **les cristaux sont donc anisotropes**. Par exemple, les directions aa' et xx' qui ne correspondent pas à des empilements atomiques identiques ne sont pas équivalentes alors que les directions aa' , bb' , cc' le sont. On peut remarquer que les directions équivalentes du point de vue de l'arrangement atomique se déduisent les unes des autres par des opérateurs de symétrie qui définissent le groupe ponctuel des symétries du milieu.

Cet arrangement atomique ordonné se traduit par une triple périodicité spatiale (réseaux tridimensionnels de BRAVAIS) qui permet de construire l'espace avec un ensemble de pavages identiques nommés mailles. Chaque maille contient le même motif atomique qui peut être composé d'un atome unique ou de plusieurs atomes constituant un motif moléculaire plus ou moins complexe. Comme le montre la figure I.6, une même structure peut être engendrée par des mailles différentes (A , B et C). Les mailles A et B qui ne contiennent qu'un seul motif sont dites simples alors que la maille C qui en contient 2 est dite double. Toutes ces notions sont développées dans de nombreux ouvrages de cristallographie¹.

¹ J.J. ROUSSEAU et A. GIBAUD, Cristallographie géométrique et radiocristallographie, DUNOD, 3^e édition (2007).

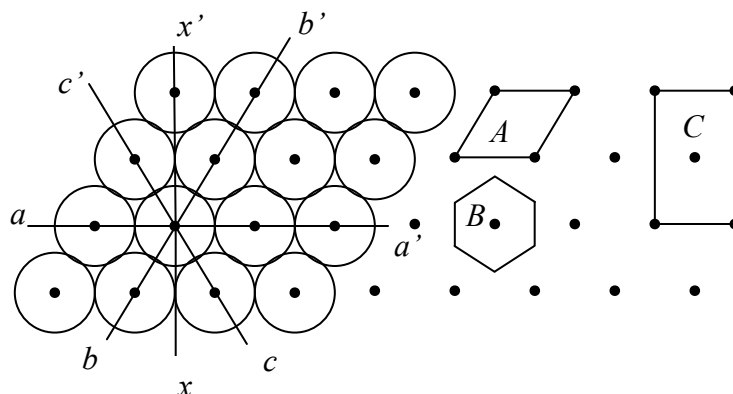


Figure I.6 Le refroidissement lent d'un liquide laisse le temps aux atomes de se figer dans leur état d'équilibre, ce qui engendre une structure ordonnée présentant une périodicité spatiale caractéristique des cristaux.

Cet ordre microscopique et les symétries associées se retrouvent dans les propriétés macroscopiques des monocristaux et en particulier sur leur aspect extérieur. C'est ainsi que lorsque l'on brise un cristal en le frappant avec un marteau, on voit apparaître des cassures planes qui correspondent à des plans réguliers de motifs moléculaires alors que pour un amorphe (le verre par exemple) les brisures ne présentent aucune régularité de ce type.

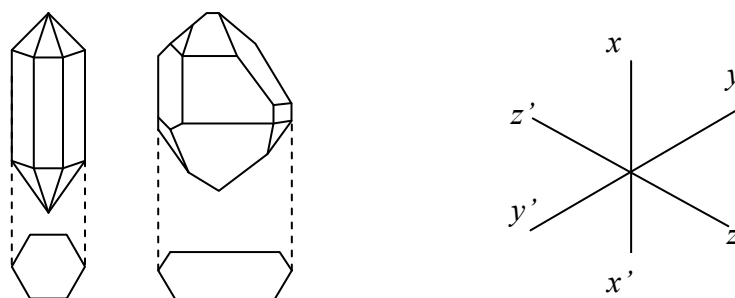


Figure I.7 Les cristaux de quartz se présentent fréquemment sous forme d'un prisme hexagonal associé d'une bipyramide hexagonale. Le développement des faces varie d'un cristal à l'autre mais l'ensemble des normales aux faces forme une figure invariable.

Les facettes régulières qui apparaissent dans les cristaux naturels correspondent à ces plans particuliers nommés « plans de clivage ». Pour un cristal d'une espèce chimique donnée, quel que soit les développements relatifs de ces faces planes, leurs normales ont la même répartition spatiale (figure 1.7) dont la régularité révèle un aspect de l'anisotropie et des symétries du milieu.

Pour caractériser l'anisotropie d'un milieu cristallin de manière plus générale, on doit s'intéresser à l'anisotropie continue de ses propriétés physiques (électriques, magnétiques, élastiques, optiques, thermiques...) et considérer la figure formée par l'ensemble des directions de l'espace (demi-droites issues d'un même point) suivant lesquelles toutes les propriétés du milieu sont identiques. L'ensemble des opérateurs de