

Relations entre structure et propriétés
physiques : exemple des boracites.

(Manuscrit)

- I Aspects théoriques : symétries et propriétés.
- 1 Introduction
- 2 Ferromagnétisme, ferroélectricité
- 3 Groupes de transformation, invariance,
renversement du temps
- 4 Changements de phase, domaines,
éléments de symétries perdues
- 5 Propriétés tensorielles, énergie emmagasinée.

1.

INTRODUCTION

Nous vous parlerons, mon ami M. Schmid et moi, des relations qu'il y a entre la structure d'un composé et ses propriétés physiques.

Je voudrais donner tout de suite quelques précisions sur la notion de structure. Par structure, nous entendons un arrangement périodique d'atomes. Ce genre d'arrangement peut être décrit en indiquant dans un système de coordonnées approprié, les coordonnées de chaque atome. Mais il peut aussi être caractérisé par son groupe de symétrie. Ce groupe de symétrie est l'ensemble des opérations spatiales, qui laissent l'arrangement invariant, c'est-à-dire, le transforme en lui-même. Les opérations en question sont des translations, des rotations, l'inversion de l'espace et la combinaison de ces opérations. L'avantage de cette caractérisation réside dans le fait qu'au très grand nombre de structures connues et à toutes celles que l'on peut imaginer en outre, il correspond exactement 230 groupes de symétrie. Ces groupes de symétrie s'appellent groupes d'espace. Pour beaucoup de questions, on peut encore simplifier davantage et faire abstraction des translations. On réduit ainsi toute la variété de la matière cristalline à 32 groupes ponctuels. Des simplifications ultérieures sont encore possibles, mais au prix d'une perte d'information trop grande pour la plupart des questions que l'on peut se poser.

17	32	230	?
systèmes cristallins	groupes ponctuels	groupes d'espaces	structures
cubique	23	Pm3m	Ni
	m3	Pn3n	NaCl
	432	Pm3n	CaF2
	$\bar{4}3m$	Pn3m	BiF3
	m3m	Fm3m	UB ₁₂
		Fm3c	Cr ₂₃ C ₆
	Fd3m	Co ₉ S ₈	
	Fd3c	Ge ₇ Ir ₃	
	Im3m	Cu ₂ AlMn	
	Ia3d	Fe ₄ N	
		etc.	

Dans cette première partie de l'exposé je vais essayer de montrer combien d'information on peut déjà tirer de la connaissance du groupe ponctuel et pour illustrer la démarche à suivre je prendrais la boracite comme exemple.

Notons cependant que, si d'une part les composés les plus divers, tant par leur structure géométrique que par leur composition chimique peuvent avoir le même groupe d'espace, d'autre part la moindre déformation d'un cristal peut entraîner qu'il change de système cristallin.

La boracite est un minéral de composition $Mg_3B_7O_{13}Cl$.
A température élevée, le groupe d'espace est $F\bar{4}3c$ et le groupe

ponctuel est $\bar{4}3m$; le cristal est donc cubique. Mais nous désignerons par boracite tout composé de la forme $M_3B_7O_{13}X$ et nous le désignerons par boracite de M-X. Ici, M désigne un atome de métal bivalent, tandis que l'atome X peut être choisi parmi les halogènes Cl, Br ou I. On ne connaît pas de boracites contenant du F; en revanche, il y a de nombreuses possibilités de choisir le métal bivalent. Nous avons pu obtenir des monocristaux de boracites en prenant pour M les métaux suivants :

Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd.

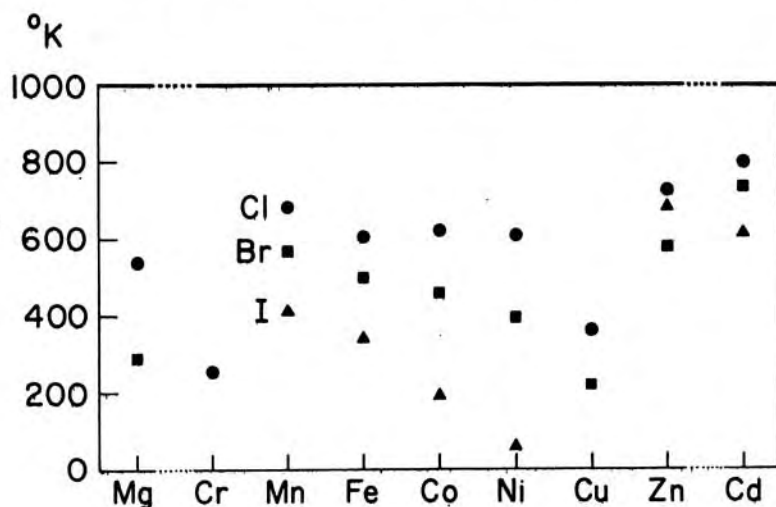


Fig. 1

Les boracites se prêtent particulièrement bien à l'illustration des relations entre structure et propriétés physiques, parce qu'elles possèdent un grand nombre de ces dernières. Certaines, celles précisément que nous avons recherchées, sont tout à fait inhabituelles. J'en donnerai tout de suite une brève description. Mais nous aurons l'occasion d'en reparler au cours de ces exposés.

Prenons, par exemple, un condensateur ayant comme diélectrique une boracite de Ni-I. Nous le plaçons dans un champ magnétique continu et nous pouvons mesurer une différence de potentiel électrique aux bornes du condensateur. Les deux grandeurs sont proportionnelles, sauf pour deux valeurs du champ magnétique où la différence de potentiel change de signe.

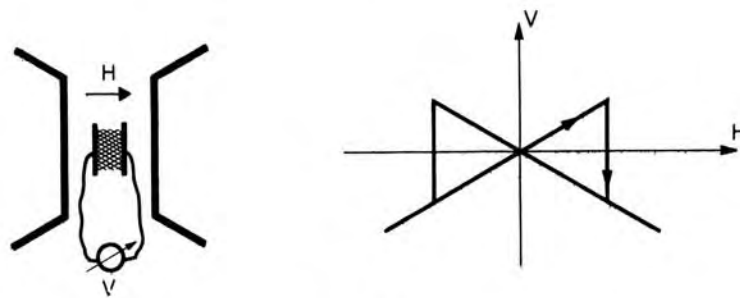


Fig. 2

De plus, la boracite de Ni-I est simultanément ferromagnétique et ferroélectrique, propriété que nous appelons ferromagnétoélectricité. Parmi les boracites, se trouvent les seuls composés ferromagnétoélectriques connus à ce jour. L'aimantation spontanée M est fortement couplée à la polarisation électrique spontanée P , et cela de la façon suivante: quand on change le sens de la polarisation électrique en appliquant un champ électrique approprié, l'aimantation, elle, tourne de 90° .

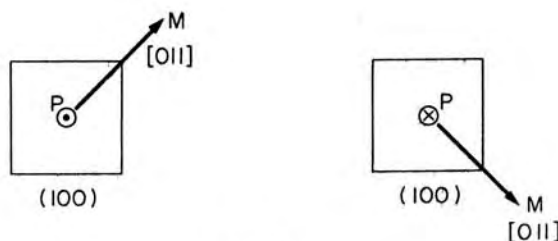


Fig. 3

Aussi inhabituel que ce comportement puisse paraître, on peut le prévoir par des considérations de symétrie en utilisant des notions simples.

Une autre propriété théoriquement prévue s'avère pour la première fois dans les boracites : celle de présenter une phase ferroélectrique où la polarisation spontanée peut changer de direction, mais non pas être renversée. Cette propriété, aussi, s'explique par des considérations de symétrie.

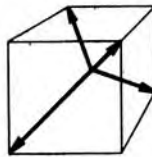


Fig. 4

2. FERROMAGNETISME, FERROELECTRICITE

Nous rappellerons tout d'abord les notions de ferromagnétisme et de ferroélectricité pour en dégager l'aspect qui nous intéresse ici. Nous commencerons par le ferromagnétisme. Ce phénomène est connu depuis fort longtemps, mais le pas décisif pour la compréhension théorique et la maîtrise pratique du ferromagnétisme a été fait par Pierre Weiss en 1907. Weiss a introduit, entre autres, deux notions capitales, celle de l'aimantation spontanée et celle du domaine. Vous savez que les aspects essentiels du ferromagnétisme se manifestent dans le fait expérimental suivant : par

l'application d'un champ magnétique très faible, (un centième d'oersted suffit, dans de bonnes conditions expérimentales) on peut, dans une substance ferromagnétique, atteindre des inductions de l'ordre de vingt mille gauss. Pour expliquer ces valeurs élevées de l'induction, Weiss a supposé que, grâce à un champ moléculaire interne élevé, une substance ferromagnétique se trouve aimantée à saturation, déjà en l'absence de tout champ extérieur. Cette aimantation s'appelle aimantation spontanée. Mais en l'absence de champ extérieur, le ferromagnétique se trouve partagé en domaines. Chaque domaine est aimanté à saturation, mais la direction de l'aimantation varie d'un domaine à l'autre, et cela de telle sorte que la résultante des vecteurs aimantation de tous les domaines soit nulle. Ainsi, en l'absence de champ extérieur, il n'y a pas d'aimantation apparente; l'aimantation spontanée est une propriété cachée caractéristique du domaine; quand on applique un champ extérieur, les domaines se réarangent et se modifient, et l'aimantation spontanée devient apparente.

Nous retiendrons ici la définition suivante d'un cristal ferromagnétique : c'est un cristal qui est le siège d'une aimantation spontanée. Or, l'existence d'une aimantation spontanée dans un cristal impose certaines restrictions à la symétrie de ce dernier, comme nous le verrons par la suite.

L'une des façons de vérifier si une substance est ferromagnétique est de mettre en évidence une courbe d'hystérésis magnétique. Or Valasek a découvert en 1921 une courbe d'hystérésis diélectrique quand il a mesuré la polarisation électrique dans le sel de seignette, $(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, tartrate de sodium et de potassium).

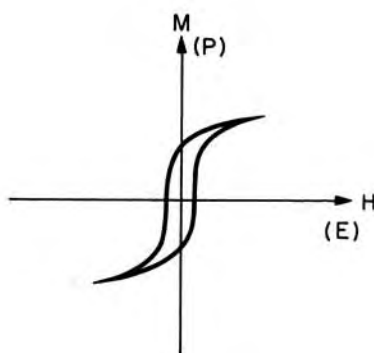


Fig. 5

Cette nouvelle propriété a été appelée ferroélectricité - en analogie avec le ferromagnétisme - ou seignettoélectricité. (En russe, le phénomène est désigné ainsi). La similitude avec le ferromagnétisme est grande. En effet, la caractéristique essentielle de la ferroélectricité est l'existence d'une polarisation électrique spontanée. Par conséquent, la ferroélectricité ne peut pas exister dans des cristaux de n'importe quelle symétrie. Mais ici cesse l'analogie avec le ferromagnétisme. La définition de la ferroélectricité doit être complétée: il doit être possible, par application d'un champ électrique approprié, de changer la direction de la polarisation spontanée. Il y a des cristaux qui sont spontanément polarisés, mais où la polarisation est liée rigidement à une seule direction cristallographique. Ce phénomène s'appelle pyroélectricité. Dans un cristal ferroélectrique la direction de la polarisation spontanée doit pouvoir occuper un ensemble de directions équivalentes. L'aimantation, elle en revanche, n'est jamais liée si fortement à une direction cristallographique et l'on peut toujours, en appliquant des champs appropriés, changer sa direction.

Cette différence qualitative provient du fait qu'un changement de direction de la polarisation spontanée implique essentiellement un déplacement des atomes du cristal, tandis qu'un changement de direction de l'aimantation spontanée ne concerne en premier lieu que les électrons du cristal. Le premier de ces processus demande beaucoup plus d'énergie (il est d'ailleurs aussi plus lent).

Entre le ferromagnétisme et la ferroélectricité, il y a donc une analogie qualitative et une différence quantitative. L'analyse de la symétrie au moyen de la théorie des groupes tient compte, précisément, de cet aspect qualitatif. En fait, toute la théorie que je développerai ici n'est qu'une élaboration conséquente des aspects qualitatifs contenus en germe dans la théorie de P. Weiss. Je suis heureux d'avoir l'occasion d'en parler, précisément, ici, à Strasbourg. Les notions clefs de l'aspect qualitatif sont celles de l'aimantation spontanée et du domaine, et c'est l'analyse de ces notions qui va nous permettre de développer notre théorie. L'aspect quantitatif de la théorie consisterait essentiellement dans l'étude de l'origine du champ moléculaire.

Il est évident que le qualitatif et le quantitatif ne constituent ni une hiérarchie des valeurs dans la connaissance, ni un ordre chronologique dans le développement de cette dernière, mais bien deux de ses aspects complémentaires.

3. GROUPES DE TRANSFORMATION, INVARIANCE

Il nous faut maintenant introduire quelques notions élémentaires de la théorie des groupes. Nous aurons à faire uniquement aux groupes ponctuels. Ce sont des groupes de transformation et ils ne contiennent qu'un nombre fini d'éléments. Les transformations en question sont des rotations finies, l'inversion et leurs combinaisons. Pour discuter convenablement de phénomènes magnétiques, il nous faudra encore ajouter à cette liste le renversement du temps.

Les éléments du groupe sont donc des transformations. La transformation qui résulte de deux transformations t_1 et t_2 , exécutées l'une à la suite de l'autre (t_1 d'abord, t_2 ensuite), s'appelle le produit de ces transformations $t = t_2 t_1$. C'est une transformation bien définie, mais en général $t_1 t_2 \neq t_2 t_1$. On voit facilement que le produit ainsi défini est associatif, c.à.d. $t_1(t_2 t_3) = (t_1 t_2)t_3$. Un ensemble de transformations, pour être un groupe doit contenir tous les produits entre ses éléments. Il est clair aussi que la transformation identité, celle qui ne change rien, peut être considérée comme unité pour cette multiplication, car on a toujours : $t1 = 1t = t$. Nous définissons encore l'inverse t^{-1} d'une transformation t en disant que c'est la transformation qui rétablit l'état initial: $t^{-1}t = 1$. On a aussi $tt^{-1}=1$, c'est à dire que l'inverse de t^{-1} est t . L'inverse d'une rotation d'un angle fini autour d'un axe donné est évidemment une rotation autour du même axe et de même angle, mais en sens inverse.

Les groupes de transformations sont historiquement à l'origine de la notion du groupe. Quand on ne précise pas la nature des éléments d'un groupe, on parle de groupe abstrait. La définition d'un groupe abstrait est calquée sur la description du groupe de transformations que nous venons de donner. Je la répète néanmoins, ici, parce que toutes les conclusions auxquelles nous allons arriver découlent de la notion de groupe.

Un groupe G est un ensemble d'éléments a, b, c, \dots muni d'une loi de multiplication telle que :

- (i) pour chaque paire d'éléments a, b pris dans cet ordre le produit $ab = c$ existe et il est un élément bien déterminé de G
- (ii) la multiplication est associative $(ab)c = a(bc)$
- (iii) il existe un élément unité 1 , tel que $1a = a1 = a$ pour n'importe quel élément a .
- (iv) pour n'importe quel élément a , il existe dans le groupe G un élément inverse a^{-1} tel que $a^{-1}a = aa^{-1} = 1$.

Il nous est facile de définir maintenant la notion de sous-groupe. C'est un sous-ensemble des éléments d'un groupe, lequel forme lui-même un groupe (pour la même loi de multiplication, bien entendu). Ainsi les rotations de 60° autour d'un axe forment un groupe de six éléments. Les rotations de 120° autour du même axe forment un sous-groupe de trois éléments.

Ce peu de notions théoriques nous suffit pour passer maintenant aux applications.

Considérons un cristal cubique de groupe ponctuel $m\bar{3}m$ (O_h). Le premier symbole est le symbole cristallographique international, le deuxième est celui, plus ancien, de Schoenflies, que beaucoup de physiciens et de chimistes emploient encore. Les éléments de ce groupe sont des rotations (i) autour de trois axes d'ordre 4 (parallèles aux arêtes du cube), (ii) autour de quatre axes d'ordre 3 (parallèles aux diagonales du cube), (iii) autour de six axes d'ordre 2 parallèles aux diagonales des faces du cube. Il s'y ajoute l'inversion et tous ses produits avec les éléments précédents. On obtient ainsi un groupe de 48 éléments. (Le produit de deux transformations qui transforment le cube en lui-même est de nouveau une transformation avec la propriété). Un tel groupe ne peut évidemment pas décrire la symétrie d'un cristal ferroélectrique. Car, ajoutons au cube une polarisation spontanée P , dans la direction des arêtes du cube, par exemple :

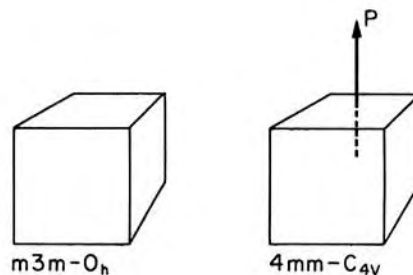


Fig. 6

et nous voyons que les rotations autour des axes d'ordre 3 et d'ordre 2 ne transforment pas la nouvelle figure en elle-même. Ce qui reste est un sous-ensemble des transformations du cube, un sous-ensemble qui en outre forme un sous-groupe de 8 éléments. Aussi, c'est le plus grand sous-groupe du groupe original qui laisse invariant le vecteur P donné. La présence d'une polarisation électrique spontanée dans un cristal est incompatible avec un certain nombre de groupes ponctuels. Les groupes ponctuels qui admettent la ferroélectricité sont ceux qui remplissent la condition suivante: pour chaque transformation b du groupe, on a $bP = P$. Des 32 groupes ponctuels, il n'en reste que les 10 suivants:

1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 6, 3m, 6mm.

Je ne l'ai pas dit expressément, mais nous avons évidemment utilisé le fait que P était un vecteur polaire. Les vecteurs polaires sont caractérisés par le fait que l'inversion de l'espace que nous désignerons par $\bar{1}$ change leur sens. Ainsi $\bar{1}P = -P$. L'aimantation, elle, est un vecteur axial, et les vecteurs axiaux sont laissés invariants par l'inversion d'espace: $\bar{1}M = M$. Il faut donc se représenter un vecteur axial, non pas comme une flèche, mais comme un circuit orienté. En ce qui concerne l'aimantation, cette

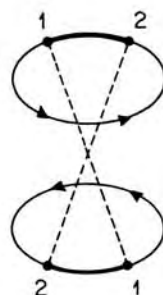


Fig. 7

représentation peut être rendue physique en imaginant le circuit fermé parcouru par un courant électrique. Nous comprendrons de cette manière qu'il y a une opération de symétrie qui joue, pour l'aimantation M , un rôle analogue à celui que joue l'inversion de l'espace pour la polarisation P . Cette opération est le renversement du temps. Il ne faut évidemment pas lui attacher une signification empruntée aux romans de science-fiction. Tout comme on ne peut pas renverser le temps, on ne peut non plus inverser l'espace. Ce qu'il faut entendre par le renversement peut dans beaucoup de cas être compris en remplaçant ce terme par celui de renversement des vitesses. En effet, en renversant les vitesses, nous renversons aussi le courant qui parcourt le circuit qui symbolise (et produit d'ailleurs) le vecteur aimantation et par là même, nous renversons aussi le vecteur lui-même. Le vecteur polarisation, lui, est invariant par rapport à cette opération. Désignons par le symbole l' l'opération renversement du temps, nous arrivons à la situation suivante :

$$\begin{array}{ll} \bar{l}P = -P & \bar{l}M = M \\ l'P = P & l'M = -M \end{array}$$

Si encore nous ajoutons le renversement du temps aux rotations cristallographiques et à l'inversion de l'espace, nous obtenons à la place des 32 groupes ponctuels précédents 122 groupes ponctuels que l'on appelle magnétiques ou groupes ponctuels de Šubnikov. Parmi ces 122 groupes, on retrouve naturellement les 32 groupes ponctuels ordinaires. (Il y a 1650 groupes d'espace de Šubnikov, au lieu des 230 groupes d'espace ordinaires). Nous sommes maintenant armés pour traiter la polarisation électrique et l'aimantation sur un pied d'égalité.

Considérons donc à nouveau un cristal cubique et ajoutons-lui cette fois une aimantation spontanée dans une certaine direction cristallographique. Dans un cristal de symétrie ponctuelle

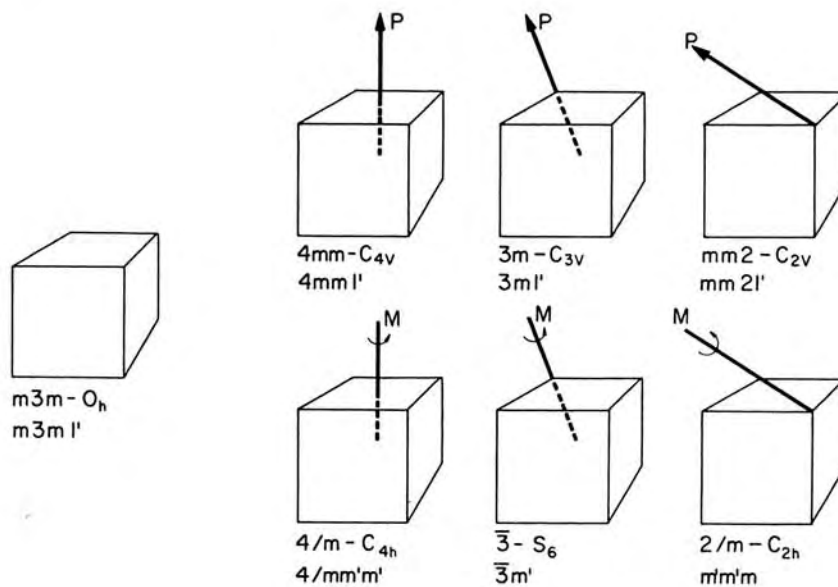


Fig. 8

ordinaire $m\bar{3}m$, l'apparition d'une aimantation spontanée dirigée parallèlement à une arête du cube abaisse la symétrie à $4/m$, le plus grand sous-groupe de $m\bar{3}m$ qui laisse invariant un vecteur aimantation de cette orientation. Dans la deuxième ligne, sous chaque cube de la fig. 8 nous avons indiqué les groupes de Šubnikov correspondants et nous avons traité aussi les cas où P ou M sont dirigés parallèlement à une diagonale du cube ou à une diagonale d'une face du cube.

Ainsi la présence d'une aimantation spontanée, aussi bien que la présence d'une polarisation électrique spontanée impose des restrictions à la symétrie possible d'un cristal. Parmi les 122 groupes de Šubnikov, 31 d'entre eux seulement sont compatibles avec la ferroélectricité et 31 sont compatibles avec le ferromagnétisme. Ces deux classes de groupes se recouvrent partiellement: il y a 13 groupes parmi les 122 de Šubnikov qui admettent à la fois une aimantation spontanée et une polarisation électrique spontanée. Ils sont donc compatibles avec la propriété que nous avons appelée ferromagnétoélectricité. Ces treize groupes sont les suivants :

directions de		groupes
P	M	
quelconque		1
z	z	2, $m'm'2$, 4, $4m'm'$, 3, 6, $3m'$, $6m'm'$
(z)	(z)	m'
z	(z)	$2'$
(z)	z	m'
z	x	$m'm2'$

(z) signifie: dans un plan perpendiculaire à l'axe z

Fig. 9

Une précision s'impose maintenant. Les conditions de symétrie dont nous venons de discuter sont des conditions seulement nécessaires, mais non pas pour autant, suffisantes. Ainsi un cristal ferromagnétoélectrique appartient certainement à l'une des 13

classes ferromagnétoélectriques du tableau précédent, mais un cristal ayant l'une de ces 13 symétries n'est pas nécessairement ferromagnétoélectrique. Dans ces conditions, on est amené à se poser la question suivante: la nature profite-t-elle vraiment de la possibilité qui lui est offerte; en d'autres termes, existe-t-il des cristaux ferromagnétoélectriques? Depuis plus d'une décennie beaucoup de chercheurs se sont posés cette question. La réponse est oui. Nous avons eu la chance à Genève de trouver parmi les boracites 5 substances ferromagnétoélectriques: la boracite de Ni-I, avec la symétrie $m'm2'$, et les boracites de Co-Cl, de Fe-Cl, de Fe-Br et de Fe-I avec la symétrie $3m'$ (pour ces quatre derniers composés, on doit faire une petite réserve: la vérification expérimentale de la ferroélectricité et celle du ferromagnétisme n'ont pas été faites jusqu'à maintenant à la même température).

4. CHANGEMENT DE SYMETRIE, DOMAINES, SYMETRIE PERDUE

Nous arrivons maintenant au coeur même de notre sujet, à l'explication à priori, par de très simples considérations de symétrie, des quelques propriétés des boracites que nous avons brièvement présentées dans l'introduction. En même temps apparaîtra, je crois, la filiation de cette façon de voir avec celle de Pierre Weiss.

Nous avons vu que l'existence, dans un cristal, d'une polarisation électrique spontanée ou d'une aimantation spontanée impose des restrictions aux symétries possibles de ces cristaux. Ainsi,

quand l'aimantation M ou la polarisation P apparaissent dans un cristal dans lequel ils étaient inadmissibles pour des raisons de symétrie, la symétrie de ce dernier change, plus précisément elle diminue. On est en présence d'un changement de phase et pour comprendre les propriétés d'une phase ferroélectrique ou ferromagnétique, il faut tenir compte des deux groupes de symétrie, de celui qui est relatif à la phase la plus symétrique (G^h) aussi bien que de celui (G^b) de la phase la moins symétrique. C'est un premier point important.

Comment se présente la situation dans le cas des boracites ? J'indique d'abord quelques abréviations que j'utilise pour désigner les directions cristallographiques principales.

$$\begin{array}{lll}
 x = [100] & \alpha = [1\bar{1}\bar{1}] & a = [011] \\
 y = [010] & \beta = [\bar{1}1\bar{1}] & b = [0\bar{1}1] \\
 z = [001] & \gamma = [\bar{1}\bar{1}1] & c = [101] \\
 & \delta = [111] & d = [10\bar{1}] \\
 \\
 b,c,e \quad \alpha & a,f,c \quad \gamma & e = [110] \\
 a,d,e \quad \beta & b,d,f \quad \delta & f = [\bar{1}10]
 \end{array}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array}$$

Fig. 10

		3	8	6	6	3	8	6	6	
		x-z	$\alpha-\delta$	a-f	x-z	x-z	$\alpha-\delta$	a-f	x-z	
$\bar{4}3m1'$	1	2	3	m	$\bar{4}$	1'	2'	3'	m'	$\bar{4}'$
$m'_a m'_b 2'_x$	1	+x	+b	m_b			2'_x		m'_a	
$m'_b m'_a 2'_x$	1	-x	+a	m_a			2'_x		m'_b	
$m'_c m'_d 2'_y$	1	+y	+d	m_d			2'_y		m'_c	
$m'_d m'_c 2'_y$	1	-y	+c	m_c			2'_y		m'_d	
$m'_e m'_f 2'_z$	1	+z	+f	m_f			2'_z		m'_e	
$m'_f m'_e 2'_z$	1	-z	+e	m_e			2'_z		m'_f	
		P	M							

$$[\bar{4}3m1' : m'm2'] = 12$$

$\bar{1} \in \bar{4}3m1'$ piezoelectricité; $1' \in \bar{4}3m1'$ paramagnetisme

Fig. 11

Le groupe G^h est le groupe $\bar{4}3m1'$. Il contient 3 rotations de 180° (désignées C_x , C_y et C_z) autour des axes parallèles aux arêtes du cube, 8 roto-inversions de 90° autour des mêmes axes (qui sont notés $\bar{4}_x$, $\bar{4}_x^3$, etc.), 8 rotations de 120° (désignées par 3_x , 3_x^2 , etc.) autour des axes parallèles aux diagonales du cube et 6 miroirs perpendiculaires aux diagonales des faces du cube (qui sont notés m_a , m_b , etc.). Ces 24 éléments constituent le groupe $\bar{4}3m$. Dans $\bar{4}3m1'$ tous ces éléments reviennent encore une

fois comme éléments primés, c'est à dire précédés (ou suivis ce qui revient au même) par le renversement du temps. La présence dans le groupe $\bar{4}3m1'$ du renversement du temps comme élément de symétrie assure que la phase correspondante soit non-magnétique.

L'une des phases ferromagnétoélectriques des boracites correspond au sous-groupe $m'm2'$. Ce groupe n'a que 4 éléments: en plus de l'unité un miroir, un miroir primé et un axe binaire primé également, ces trois éléments étant perpendiculaires l'un à l'autre.

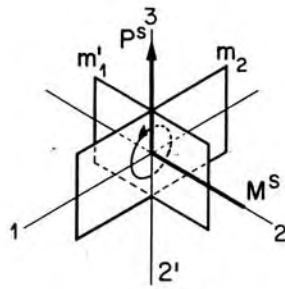


Fig.12

En examinant le groupe $\bar{4}3m1'$, on s'aperçoit qu'il contient 6 groupes de ce genre, qui se distinguent uniquement par l'orientation des éléments et non pas par leur nature. Lequel faut-il prendre ? Naturellement, il faut les prendre tous. Cette multiplicité 6 du sous-groupe $m'm2'$ dans le groupe $\bar{4}3m1'$ est étroitement liée à l'existence des domaines. Chaque domaine correspond à l'un de ces 6 sous-groupes. Mais à chaque sous-groupe pourraient correspondre à priori 4 domaines ferromagnétoélectriques: un groupe détermine les directions admises pour la polarisation et l'aimantation; le sens de ces vecteurs, doit être déterminé autrement.

Voici comment. On voit que dans le changement de phase de $\bar{4}3m1'$ à $m'm2'$, certains éléments contenus dans le groupe $\bar{4}m31'$, ne se retrouvent plus dans aucun des 6 groupes $m'm2'$. Ces éléments perdus relient précisément les différents domaines entre eux, c'est-à-dire qu'appliqués à un domaine, ils donnent l'ensemble des domaines possibles. Prenons donc un domaine ferromagnétoélectrique de symétrie $m'_b m'_a 2'_x$ et admettons que la polarisation spontanée soit $+P_x$ et que l'aimantation spontanée soit $+M_a$. Appliquons tous les éléments perdus. Pour les 17 éléments non primés, on trouve :

1	$+P_x, +M_a$	2_x	$+P_x, -M_a$
3_α	$-P_y, -M_d$	2_y	$-P_x, -M_b$
3_β	$-P_y, +M_d$	2_z	$-P_x, +M_b$
3_γ	$+P_y, -M_c$	$\bar{4}_x$	$-P_x, -M_b$
3_δ	$+P_y, +M_c$	$\bar{4}_y$	$+P_z, +M_e$
3_α^2	$-P_z, +M_f$	$\bar{4}_z$	$-P_y, -M_d$
3_β^2	$+P_z, -M_e$	$\bar{4}_x^3$	$-P_x, -M_b$
3_γ^2	$-P_z, -M_f$	$\bar{4}_y^3$	$-P_z, +M_f$
3_δ^2	$+P_z, +M_e$	$\bar{4}_z^3$	$+P_y, +M_c$

Fig. 13

Les 15 éléments primés $1'$, $3'$ et $\bar{4}'$ n'apportent rien de nouveau. On a donc en tout 12 types de domaines décrits par les sous-groupes $m'm2'$. (Le résultat de ces considérations se trouve consigné aussi dans la figure 10). On voit qu'à une direction et un sens

de la polarisation correspondent, pour l'aimantation spontanée, les deux sens d'une direction. En d'autres termes : un domaine ferroélectrique peut être partagé en deux domaines magnétiques; on voit ainsi qu'il est possible d'inverser le sens de la polarisation spontanée, mais alors la direction de l'aimantation change.

Le nombre des domaines qui est de 12, comme nous l'avons vu peut être déduit plus simplement. C'est le nombre des éléments du groupe (48) divisé par le nombre des éléments du sous-groupe (4). Ce nombre s'appelle l'index du sous-groupe.

Ainsi, l'une des propriétés mentionnées dans l'introduction se trouve expliquée: quand on renverse la polarisation spontanée, l'aimantation spontanée tourne de 90° .

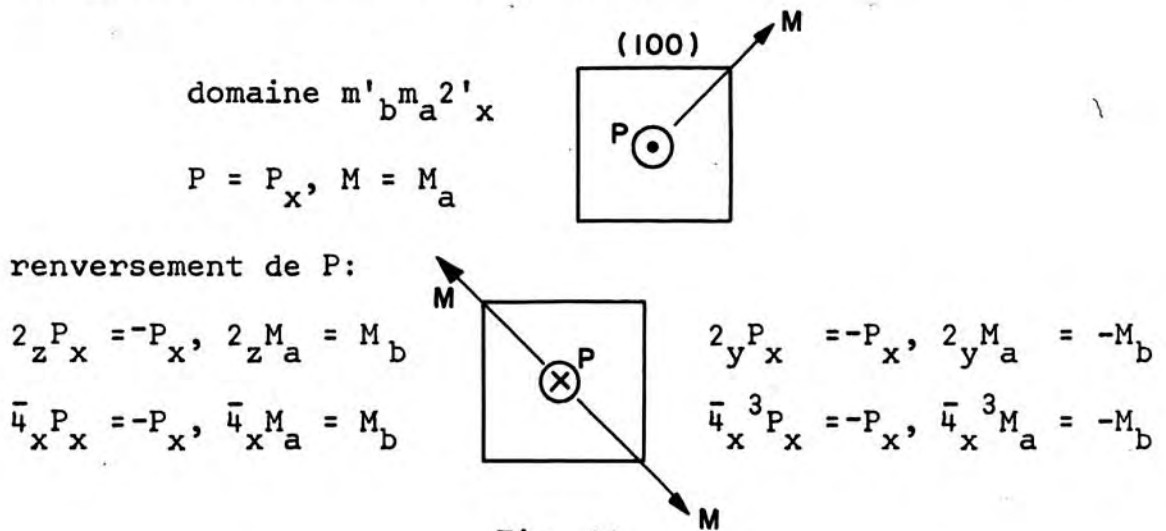


Fig. 14

Je résume les points essentiels de notre démarche :

- (i) La ferroélectricité et le ferromagnétisme sont liés à un changement de phase et à une diminution de symétrie.

- (ii) Il faut considérer les deux groupes de symétrie G^h et G^b .
- (iii) Il faut tenir compte de la multiplicité de G^b dans G^h ; elle est à l'origine des domaines.
- (iv) Les éléments de symétrie perdue donnent, à partir d'un domaine, tous les domaines possibles.

Si l'on applique ce même raisonnement à la phase de symétrie $3m'$, on trouve le résultat suivant :

	3	8	6	6	3	8	6	6		
	x-z	$\alpha-\delta$	a-f	x-z	x-z	$\alpha-\delta$	a-f	x-z		
$\bar{4}3m1'$	1	2	3	m	$\bar{4}$	1'	2'	3'	m'	$\bar{4}'$
$3_{\alpha}m'$	1	$3_{\alpha}3_{\alpha}^2$			$\begin{matrix} +\alpha & \underline{+\alpha} \\ +\beta & \underline{+\beta} \\ +\gamma & \underline{+\gamma} \\ +\delta & \underline{+\delta} \end{matrix}$				$m' bce$	
$3_{\beta}m'$	1	$3_{\beta}3_{\beta}^2$							$m' aed$	
$3_{\gamma}m'$	1	$3_{\gamma}3_{\gamma}^2$							$m' acf$	
$3_{\delta}m'$	1	$3_{\delta}3_{\delta}^2$							$m' bdf$	
					$\begin{matrix} P & M \end{matrix}$					

$$[\bar{4}3m1' : 3m'] = 8$$

Fig. 15

La multiplicité du sous-groupe est 4, son index est 8; l'application des éléments de symétrie perdue montre qu'il y a en effet 8 types de domaine : nous voyons qu'il n'est pas possible de renverser la polarisation spontanée, mais bien l'aimantation spontanée, qui peut lui être parallèle ou antiparallèle.

Aux quatre points de notre démarche, j'en ajouterai un cinquième, d'importance capitale, tant du point de vue pratique que théorique. Bien qu'étant un sujet de recherche qui m'intéresse tout particulièrement, faute de temps, je ne puis ici que l'énoncer d'une façon approximative.

- (v) On peut prédire les groupes G^b compatibles avec un G^h donné : parmi les sous-groupes de G^h admettant un vecteur invariant, il ne faut prendre que les maximaux par rapport à cette propriété.

Les propriétés dont j'ai parlé jusqu'à maintenant étaient décrites par des vecteurs. Il me faut dire maintenant quelques mots au sujet des propriétés caractérisées par des tenseurs.

5. PROPRIETES TENSORIELLES, ENERGIE EMMAGASINEE

Les propriétés tensorielles se comprennent le plus aisément à partir de la fonction de densité d'énergie emmagasinée (stored energy function). C'est une fonction des grandeurs de contrainte (variables externes) du système: température T , champ électrique E_i , champ magnétique M_i , tenseur des efforts σ_{ij} :

$$G = G(T, E, H, \sigma)$$

Cette fonction a les propriétés suivantes :

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial G}{\partial E_i} = -P_i, \quad \frac{\partial G}{\partial H_i} = -M_i, \quad \frac{\partial G}{\partial \sigma_{ij}} = \epsilon_{ij}$$

On voit donc que G est un potentiel de Gibbs G_0 , auquel on a soustrait les contributions des champs électromagnétiques G dans le vide :

$$G = G_0 - \frac{\epsilon_0}{2} \int E^2 dv - \frac{\mu_0}{2} \int H^2 dv$$

Un développement en série de G nous permettra de définir les propriétés tensorielles.

$$\begin{aligned} -G = \dots + \kappa_i E_i + \chi_i H_i + \alpha_{ik} E_i H_k + \\ + \frac{1}{2} \kappa_{ik} E_i E_k + \frac{1}{2} \chi_{ik} H_i H_k + \dots \end{aligned}$$

Dans toutes les formules que nous écrivons, il faut faire la somme de 1 à 3 sur tous les indices répétés d'un terme.

La signification des coefficients apparaît immédiatement si nous calculons les déformations :

$$P_i = \kappa_i + \alpha_{ik} H_k + \kappa_{ik} E_k + \dots$$

$$M_i = \chi_i + \alpha_{ik} E_k + \chi_{ik} H_k + \dots$$

On voit que κ_i est le vecteur polarisation électrique spontanée, χ_i le vecteur aimantation spontanée, κ_{ik} le tenseur susceptibilité électrique, χ_{ik} le tenseur susceptibilité magnétique et α_{ik} le tenseur décrivant l'effet magnétoélectrique. Si ce tenseur est différent de zéro, il permet d'aimanter un cristal par un champ électrique et de le polariser électriquement par un champ magnétique :

$$P_i = \alpha_{ik} H_k, \quad M_i = \alpha_{ik} E_k$$

Nous avons vu que la polarisation spontanée et l'aimantation sont nulles pour certaines symétries (toutes les symétries du système cubique par exemple). De la même manière, certaines symétries imposent aux composantes α_{ik} du tenseur magnétoélectrique d'être nulles. Ainsi, des 122 groupes de Šubnikov seulement 40 sont compatibles avec l'existence de l'effet magnétoélectrique. En revanche, on voit qu'il existe toujours des composantes différentes de zéro pour les deux tenseurs susceptibilité κ et χ . Et il en est ainsi pour tous les tenseurs d'ordre pair.

Toutes les propriétés tensorielles d'un cristal telles que l'élasticité, la piézoélectricité, l'effet Pockels, etc. peuvent être discutées de cette manière. Nous n'avons pas le temps de le faire ici. Nous indiquerons tout simplement, pour finir, comment se présentent dans le cas des boracites de symétrie $m'm2'$ les équations que nous venons de voir.

$$P_3 = \kappa_3 + \kappa_{33}E_3 + \alpha_{23}H_2$$

$$M_2 = \chi_2 + \alpha_{23}E_3 + \chi_{22}H_2$$

$$P_2 = \kappa_{22}E_2 + \alpha_{32}H_3$$

$$M_3 = \alpha_{32}E_2 + \chi_{33}H_3$$

$$P_1 = \kappa_{11}E_1$$

$$M_1 = \chi_{11}H_1$$

$$\alpha_{23} \gg \alpha_{32}$$

CONCLUSIONS

Des études qualitatives dans l'esprit de celles que nous avons essayé d'illustrer ici, ont à nos yeux, deux attraits majeurs :

- Elles nous permettent une orientation rapide et par des moyens simples, dans de grands domaines de la physico-chimie des solides.
- Elles rendent possibles des rapprochements entre des domaines apparemment sans liaison. Ainsi, par exemple, peut-on reconnaître dans la physico-chimie du solide certains grands thèmes de la théorie des particules élémentaires. Ces ressemblances sont de nature qualitative (ou structurale, comme on dit aujourd'hui) et peuvent aller de pair avec des différences quantitatives très prononcées.

C'est pourquoi des études qualitatives peuvent revêtir un aspect aussi éminemment pratique qu'éminemment fondamental, même simultanément.