Mines Deuxième année Année 2005-2006
Physique du Solide
Cyrille Barreteau
cyrille.barreteau@cea.fr
http ://www-drecam.cea.fr/spcsi/cbarreteau/physique_du_solide/physol.htm

TD no 8
Forme d'équilibre des cristaux

Résumé

Dans ce TD nous allons montrer comment déterminer la forme d'équilibre d'un cristal à partir de la connaissance de son énergie de surface dans toutes les directions de l'espace. L'obtention de la forme d'équilibre est basé sur une construction géométrique appelée construction de Wulff que nous d̀ecrirons en détail.

1 Position du problème

1.1 Liaisons coupées

La création d'une surface "coûte" une certaine énergie γ_S. Cette énergie dépend de l'orientation de la surface du cristal : plus la surface du cristal est "dense" moins cela coûte d'énergie. On comprend ceci facilement sur l'exemple simple suivant d'un réseau carré.

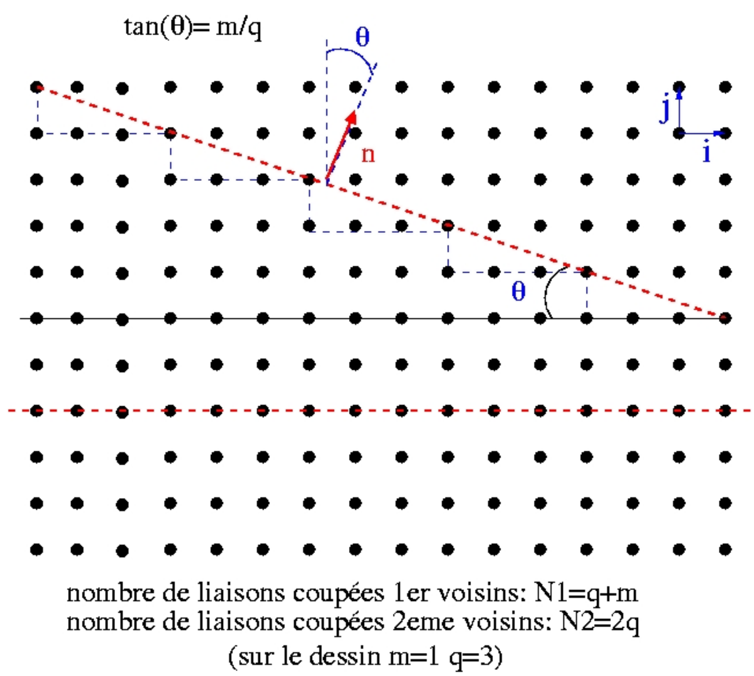

FIG. 1 – Coupe d'un réseau cubique

Il est clair que la création d'une surface correspondant à l'orientation la plus dense $\theta = 0$ coupe moins de liaisons (par unité de surface) que celle d'une orientation quelconque. Il est donc logique que l'énergie de surface par unité de surface d'une orientation quelconque soit plus élevée que celle de l'orientation la plus dense.

1.2 γ-plot

On définit naturellement une courbe appelée γ-plot qui consiste à représenter l'énergie de surface γ_S en fonction de l'angle θ en coordonnées polaires. A trois dimension il s'agit en fait d'une surface que l'on peut représenter en coordonées sphériques en fonction de θ et ϕ.

Ci dessous nous avons représenté le γ-plot du réseau carré dans un modèle énergétique de "paires" avec des intéractions incluant uniquement les premiers et seconds voisins.

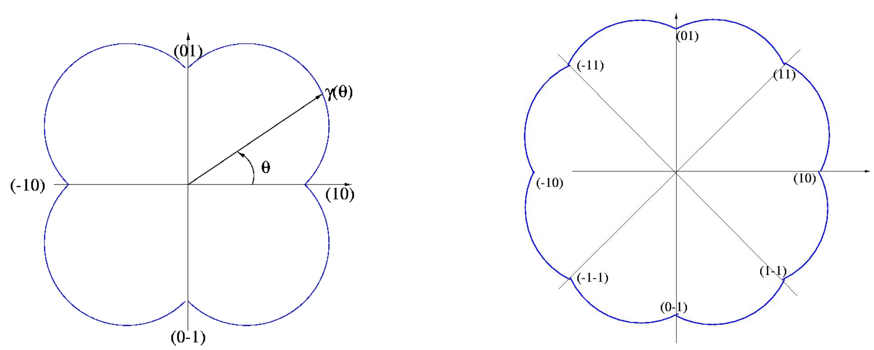

FIG. 2 – Gauche : γ-plot du réseau carré avec un modèle d'interaction de paires incluant uniquement les premiers voisins. Droite : γ-plot du réseau carré avec un modèle d'interaction de paires incluant les premiers voisins et seconds voisins.

1.3 Problème variationnel

Supposons connu le γ-plot c'est à dire l'énergie de surface $\gamma_S(\boldsymbol{n})$ pour toute orientation $\boldsymbol{n}$. Le problème est alors de déterminer la forme du cristal qui minimise l'énergie de création de la surface totale Σ à volume constant V. Soit le problème variationnel suivant :

$$\text{Min}\left(\iint_{\Sigma} \gamma_S(\boldsymbol{n})dS\right) \quad ; \quad V = \text{constante}$$

2 Construction géométrique de Wulff

2.1 Principe de la construction

La résolution du problème variatonnel s'effectue en utilisant le théorème d'Euler Lagrange. Il n'existe pas de solution analytique à 3D mais on peut montrer que la forme d'équilibre du cristal s'obtient par une construction géométrique simple appelée "construction de Wulff" décrite ci-dessous :

Cette construction géométrique correspond en fait à une construction mathématique bien connue des géomètres : la podaire ou plus exactement l'antipodaire. La forme d'équilibre est tout simplement l'anti-podaire du γ-plot. Voici un exemple d'anti-podaire de l'ellipse :

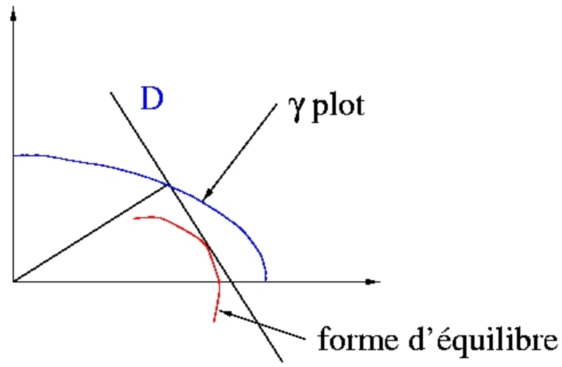

FIG. 3 – Principe de la construction de Wulff

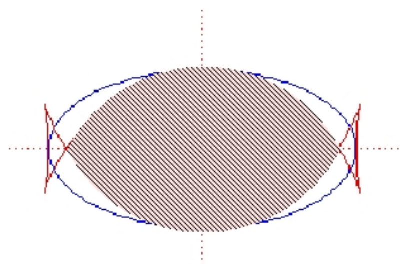

FIG. 4 – Antipodaire de l'ellipse http ://www-groups.dcs.st-and.ac.uk/̃history/Curves/Curves.html

2.2 Convexité

Dans la construction de l'anti-podaire de l'ellipse on fait apparaitre des petits lobes (uniquement quand l'excentricité de l'ellipse est inférieure à $1/\sqrt{2}$). Bien évidemment la forme d'équilibre du cristal ne possède pas ces lobes et il ne faut considérer que la partie hachurée qui constitue l'enveloppe convexe de l'anti-podaire. Il existe en fait un résultat très important qui stipule que la forme d'équilibre d'un cristal doit toujours être CONVEXE. Si un cristal n'est pas convexe cela signifie qu'il n'est pas à l'équilibre thermodynamique. Dans la nature il existe de nombreux cristaux qui ne sont pas à l'equilibre thermodynamique, un des exemples les plus joli étant le flocon de neige...

FIG. 5 – Flocon de neige

2.3 Points de rebroussement et facettes

On vient de voir que même si le γ-plot est parfaitement régulier la forme du cristal peut présenter des points anguleux qui correspondent en fait à des orientations instables du cristal. Mais il existe une situation beaucoup plus courante pour laquelle le γ-plot présente des points de rebroussement correspondant à des orientations denses pour lesquelles l'énergie de surface est particulièrement basse. C'est le cas des deux γ-plot présentés précédemment :
La construction de Wulff reste valable et l'on voit immédiatement que les points de rebroussement conduisent à des facettes du cristal comme illustré ci dessous :

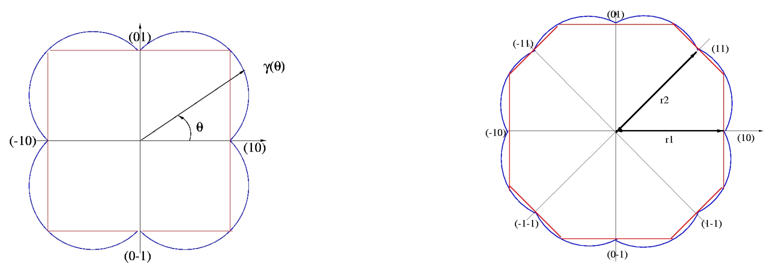

FIG. 6 – Gauche : forme d'équilibre d'un cristal de réseau carré avec un modèle d'interaction de paires incluant uniquement les premiers voisins. Droite : forme d'équilibre d'un cristal de réseau carré avec un modèle d'interaction de paires incluant les premiers voisins et seconds voisins

2.4 Formes d'équilibre et énergie de surface

Une autre conséquence très importante du théorème de Wulff est la suivante : soient deux orientations $\boldsymbol{n}1$ et $\boldsymbol{n}2$ d'énergie de surface respectives γ_1 et γ_2, présentant des points de rebroussement et donc donnant lieu à des facettes, si on appelle r_1 et r_2 les distances au centre des ces facettes, alors on a la relation :

$$\frac{\gamma_1}{r_1} = \frac{\gamma_2}{r_2}$$

Cette relation très importante permet de remonter aux énergie de surfaces relatives entre les facettes d'un cristal.

3 Quelques exemples

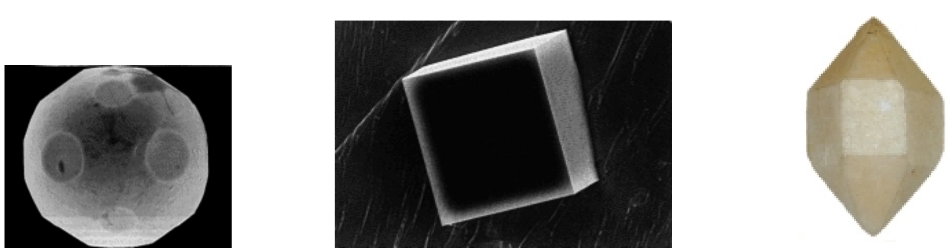

FIG. 7 – Cristaux d'or, de NaCl et de Quartz.
http ://www.lassp.cornell.edu/sethna/CrystalShapes/Equilibrium_Crystal_Shapes.html