

Des symétries aux propriétés physiques

Aspects fondamentaux et ingénierie

Virginie Simonet et Sylvain Petit

Résumé

La symétrie a toujours fasciné les hommes et symbolisé une certaine harmonie. Elle trouve un écho tout particulier dans les sciences, notamment en physique et en chimie. L'enjeu de cet article est de montrer le rôle prépondérant de cette notion familière et instinctive, pour prédire la pertinence ou l'occurrence de telle ou telle propriété physique des matériaux, sur la base d'arguments très généraux. Plus précisément, il décrit les symétries spatiales en cristallographie ainsi que les symétries liées au renversement du temps associées aux propriétés magnétiques, et énonce le principe de Curie et sa généralisation avec la notion de brisure de symétrie. Quelques exemples illustrant les notions de domaines, de chiralité, de couplage entre degrés de liberté sont détaillés avant de donner des perspectives de ce champ d'investigation toujours florissant en chimie et en physique.

Mots-clés

Cristallographie, structure cristalline, symétrie, propriétés physiques, brisure de symétries, chiralité.

Abstract

From symmetries to physical properties: fundamental aspects and process

Historically, the symmetry has fascinated the humankind and symbolized harmony. It is echoed especially in science, in physics and chemistry. The issue of this article is to show the important role of this concept, yet familiar and instinctive, to predict the relevance or the occurrence of any physical property of materials, on the basis of very general arguments. Specifically, it describes the spatial symmetries in crystallography and symmetries related to the time reversal, particularly relevant in magnetism, and states the Curie principle and its generalization to the concept of symmetry breaking. Some examples illustrate the concepts of domains, of chirality, of coupling between degrees of freedom, before giving prospective in this still flourishing field of research in chemistry and physics.

Keywords

Crystallography, crystal structure, symmetry, physical properties, broken symmetries, chirality.

La symétrie est un concept qui puise ses racines dans l'histoire de l'homme, de l'art à l'architecture, en passant par les mathématiques qui en ont fourni le formalisme. En sciences, les symétries sont un formidable outil de description de la matière et de caractérisation des systèmes physiques.

Historiquement, l'engouement pour les symétries a débuté d'une manière descriptive – par exemple les polyèdres réguliers de Platon (*figure 1*) –, puis en tant qu'outil de classification (des minéraux par exemple), enfin comme base de compréhension des phénomènes, assortie d'un cadre mathématique. En effet, la connaissance des symétries d'un système dans sa globalité permet de prédire ses propriétés physiques et, inversement, l'observation de certaines propriétés permet de remonter aux symétries du système. Cet outil est essentiellement qualitatif, offrant la possibilité de prévoir si une propriété est interdite ou peut être réalisée, les aspects quantitatifs étant associés aux détails microscopiques du système. L'utilisation des symétries peut enfin amener à une grande simplification et clarification des problèmes physiques ; elle permet de mettre en évidence l'universalité de certains comportements, et enfin de dégager des analogies entre des systèmes physiques en apparence très différents [1-7].

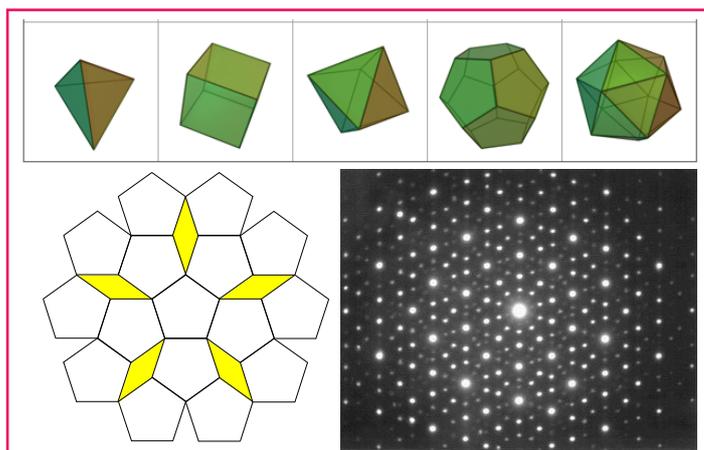


Figure 1 - En haut : polyèdres réguliers de Platon, avec de gauche à droite, le tétraèdre, le cube, l'octaèdre, le dodécaèdre et l'icosaèdre ; en bas à gauche : impossibilité de paver l'espace avec des pentagones réguliers sans chevauchement ou espaces non couverts [1] ; en bas à droite : figure de diffraction d'un quasicristal [5].

La symétrie intervient dans des domaines très divers de la physique classique et quantique. On peut citer quelques

exemples très généraux :

- en **mécanique quantique** : factorisation des fonctions d'onde en une fonction déterminée par les symétries et une fonction d'onde dépendant explicitement du système considéré, prévision de la dégénérescence des niveaux d'énergie et des bons nombres quantiques, etc. ;
- dans l'étude des **molécules** : classification des niveaux électroniques et des modes de vibrations, prévision de leur activité en spectroscopie (Raman, Rayleigh, THz, neutron) ;
- en **matière condensée** :
 - dans la description des excitations collectives élémentaires (phonons, magnons, excitons etc.) ;
 - dans la forme des propriétés tensorielles (au sens général) des cristaux, qui traduisent la réponse de ces systèmes à une perturbation extérieure, telle qu'un champ électrique ou magnétique, une contrainte ou encore la température [3-4]. Ces relations s'expriment entre quantités de même nature mais peuvent aussi rendre compte d'effets croisés. Citons la pyroélectricité et l'effet électrocalorique (réponse électrique à une variation de température et inversement), la piézoélectricité et l'électrostriction (réponse électrique à une contrainte mécanique et inversement), la ferroélectricité (réponse électrique *via* l'apparition d'une polarisation électrique à un champ électrique), l'élasticité (réponse élastique à une contrainte mécanique et inversement), le ferromagnétisme (réponse magnétique *via* l'apparition d'une aimantation à un champ magnétique), l'expansion thermique et l'effet piézocalorique (réponse mécanique à une variation de température et inversement), la magnéto-électricité (réponse magnétique à un champ électrique et inversement), le piézomagnétisme et la magnétostriction (réponse magnétique à une contrainte mécanique), l'effet électro-optique et magnéto-optique (réponse optique sous la forme d'une polarisation rotatoire ou de biréfringence à un champ magnétique et électrique respectivement), etc.

Des cristaux aux symétries spatiotemporelles

Cristallographie

L'étude scientifique de la symétrie, c'est-à-dire la description concise des propriétés d'invariance des systèmes physiques et chimiques dans certaines transformations, d'abord de nature géométrique, puis temporelle ou autres, ne débuta réellement qu'à la fin du XVIII^e siècle avec les premières investigations des cristallographes (voir l'article de G. Férey p. 29). La description des symétries a pu se développer par la suite grâce au formalisme mathématique inventé à la même époque : la théorie des groupes, et la théorie des représentations, en particulier sous forme matricielle. Cette démarche déboucha sur l'énumération, en 1890, des 230 groupes d'espace possibles des cristaux à trois dimensions. Rappelons qu'une symétrie est une transformation qui laisse un objet invariant. Un cristal, forme thermodynamiquement stable à basse température de la plupart des matériaux, est l'association d'un motif (ou groupe d'atomes) et d'un réseau. L'ensemble des opérations de symétrie, combinant symétries d'orientation et de translation, et qui laissent invariant un cristal parfait infini, muni de la loi de composition des opérations de symétrie, forme un groupe au sens mathématique, que l'on appelle groupe d'espace [5].

La symétrie d'orientation comprend conventionnellement en cristallographie les rotations d'ordre n (d'un angle de $2\pi/n$ autour d'un axe), les réflexions (symétrie par rapport à un miroir), l'inversion spatiale (qui revient à transformer chaque point en un point de coordonnées opposées par rapport au centre d'inversion), et les inversions rotatoires. Les groupes ponctuels sont obtenus en combinant de toutes les manières possibles des rotations et des inversions rotatoires. La symétrie de translation rend compte, quant à elle, de la périodicité du cristal.

D'une manière générale, la diffraction des rayons X et des neutrons constitue la technique expérimentale de choix pour déterminer les symétries de la matière (voir les articles de F. Porcher *et coll.* p. 98, de P. Roussel et O. Pérez p. 104, de G. Rousse et J. Rodríguez-Carvajal p. 108 et de R. Guinebrière p. 114). Une expérience de diffraction (basée sur la loi de Bragg) donne le module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique, ou de la densité de noyaux, et permet de sonder le réseau réciproque, spectre de Fourier du réseau réel. L'espace réciproque hérite des symétries du cristal, générant une figure de diffraction périodique et invariante par les symétries du cristal. Notons que la diffraction ajoute un centre de symétrie à cette figure de diffraction et qu'il faut utiliser la diffusion anormale pour étudier les cristaux non centrosymétriques.

La symétrie de renversement du temps

Une autre opération de symétrie très importante dans toutes les études concernant le magnétisme est la symétrie par renversement du temps (renversement de la convention d'orientation du temps). En effet, l'aimantation globale d'un corps peut être comprise comme la somme des moments magnétiques individuels créés par des boucles de courant infinitésimales (*figure 2*). Changer le sens du temps revient à faire circuler ces charges en sens inverse, et donc à inverser le sens de l'aimantation.

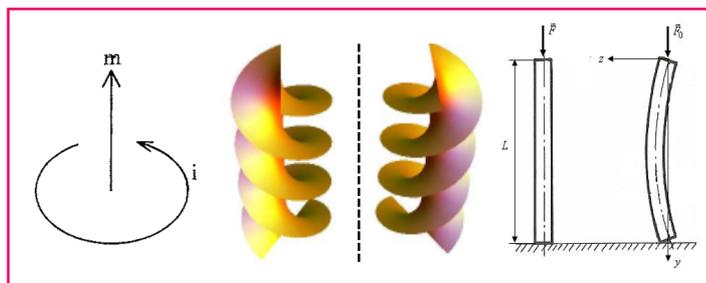


Figure 2 - De gauche à droite : boucle de courant matérialisant un moment magnétique ; les deux énantiomorphes d'une hélice [12] ; flambage d'une poutre.

Ces concepts de symétries spatiotemporelles sont abondamment utilisés dans la physique moderne. Par exemple, on conçoit qu'il est impossible de définir une origine absolue du temps, ou une origine absolue dans l'espace, ou encore une direction privilégiée dans l'espace. À chacun des cas correspond l'invariance des propriétés physiques par une certaine transformation, c'est-à-dire une propriété de *symétrie*. Ainsi, à l'absence d'origine absolue du temps correspond l'invariance par *translation dans le temps* ; à l'absence d'origine absolue dans l'espace correspond l'invariance par *translation dans l'espace* ; à l'absence d'une direction privilégiée correspond l'invariance par *rotation*.

spatiale. Cette équivalence entre lois de conservation et invariance des lois physiques par certaines transformations de symétrie est appelée « théorème de Noether », établi en 1918, du nom de la mathématicienne Emmy Noether.

Des symétries aux propriétés physiques

La présence des symétries se reflète aussi dans l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux, souvent d'une manière très visuelle, dans la forme des cristaux qui peuvent présenter des faces naturelles, mais aussi dans leurs propriétés mécaniques, optiques, électriques, magnétiques...

En effet, les opérations de symétrie usuelles agissent sur les positions atomiques, mais aussi sur les grandeurs qui caractérisent les propriétés physiques et qui traduisent la réponse des matériaux à une perturbation extérieure (champ électrique ou magnétique, contrainte, température...). Ces réponses sont décrites en termes de tenseurs, de rang nul (scalaires), de rang 1 (vecteurs), de rang 2 ou plus. L'analyse des symétries permet de prédire la forme générale de ces tenseurs [4], les valeurs numériques étant liées aux détails microscopiques, propres à chaque cas particulier. Au cœur de cette analyse, on distingue les grandeurs polaires et axiales : les quantités dépendant des coordonnées de l'espace telles que le vecteur position ou la quantité de mouvement, et qui sont simplement renversées par la symétrie d'inversion spatiale sont appelées polaires. En revanche, les quantités telles que le moment angulaire ou le moment magnétique, qui sont invariantes par la symétrie d'inversion spatiale, sont appelées axiales. Pour bien comprendre cette distinction, on peut considérer l'action des symétries d'orientation sur une boucle de courant, circuit qui permet de définir un moment magnétique, vecteur axial, perpendiculaire à ce circuit (voir *figure 2*). Une rotation fait tourner la boucle de courant, et donc le vecteur axial. En revanche, l'inversion spatiale n'a aucune action et laisse invariant le vecteur axial. Enfin, un miroir (équivalent à une rotation d'ordre 2 suivie d'une inversion) inverse la composante du vecteur axial parallèle au miroir et laisse invariante sa composante perpendiculaire. Il est à noter qu'une loi physique ne peut relier entre elles que des grandeurs ayant le même caractère polaire ou axial, la même « dimension », et le même caractère d'invariance ou non vis-à-vis du renversement du temps. Ces considérations d'homogénéité des formules, basées sur les symétries, permettent de prévoir la forme de la réponse à une perturbation extérieure, comme nous l'avons mentionné plus haut.

La chiralité

La symétrie d'inversion spatiale est à la base de la notion de chiralité. Ce terme, qui vient du mot grec signifiant « main », a été introduit par Lord Kelvin en 1904 pour décrire un objet qui ne coïncide pas avec son image dans un miroir (symétrie de réflexion). L'objet et son image sont appelés énantiomorphes. Pasteur avait déjà identifié ce phénomène en 1848 à partir de l'observation de la morphologie des cristaux et de leur activité optique. La chiralité est une propriété très importante en chimie et en biologie, ne serait-ce que parce que les molécules du vivant sont fondamentalement homochirales, mais également en matière condensée (cristaux liquides, graphène, magnétisme). En cristallographie, on définira un objet chiral s'il n'est pas

superposable, à une rotation et/ou translation près, à son image obtenue par la symétrie d'inversion spatiale. Un archétype d'objet chiral est l'hélice (*figure 2*). La chiralité devient une notion encore plus subtile quand les aspects dynamiques sont pris en compte *via* la symétrie de renversement du temps. L.D. Barron a distingué les notions de vraie et fausse chiralités, qui correspondent à une chiralité spatiale invariante ou non par le renversement du temps respectivement [8]. Cette distinction a une signification physique puisque seul un processus caractérisé par une vraie chiralité peut en réalité initier un processus énantiosélectif, par exemple biaiser une réaction chimique de sorte qu'elle produise en excès un énantiomère donné.

Au-delà des cristaux

Notons que la combinaison des deux types de symétries, orientation et translation, est toutefois restrictive. Ainsi, les seules rotations compatibles avec la périodicité de translation sont les rotations d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6. La symétrie de rotation d'ordre 5 a néanmoins été observée dans les diagrammes de diffraction de phases ordonnées à longue distance appelées quasicristaux [9] (*figure 1*) (voir l'article de D. Gratias p. 143). Cette découverte a fait l'effet d'une véritable révolution car elle semblait contredire les résultats de la cristallographie conventionnelle basée sur les symétries. Ces phases sont en réalité dites quasipériodiques, dans le sens où leur périodicité de translation est effective dans un espace de dimension supérieure (dimension 6 pour un quasicristal à trois dimensions) et dont on fait une coupe pour retrouver l'espace ordinaire.

Notons que, au-delà des cristaux, on peut également caractériser les symétries d'autres systèmes moins ordonnés (mais plus symétriques), tels que les cristaux liquides, ou encore les verres, les amorphes ou les liquides qui par exemple ont une symétrie sphérique ($\frac{\infty}{mm}$) dans la représentation des groupes de Curie. Ces groupes font intervenir l'opérateur de rotation ∞ , limite des rotations d'ordre n lorsque n tend vers l'infini.

Principe de Curie et notion de symétrie Brisée

Ces réflexions menées au XIX^e siècle par les chimistes, physiciens et cristallographes ont abouti au principe, énoncé en 1894 par les frères Curie, stipulant que « *Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. La réciproque n'est pas vraie, c'est-à-dire que les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes* » [10]. Dans cette définition, la cause est un système physique dans son environnement et l'effet est une propriété physique de ce système. Ce principe fixe la limite minimale de la symétrie d'un effet. Il fixe aussi la limite maximale de la symétrie de la cause. En général, plus la symétrie d'un système est élevée, plus les informations fournies par le principe sont précises.

Les frères Curie ont énoncé leur principe à la suite de leurs recherches sur la piézoélectricité. Cette propriété, qui décrit l'apparition d'une polarisation électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique, est réalisée dans certains cristaux comme le quartz, la tourmaline ou la pechblendé. Un cristal de tourmaline, par exemple, se polarise électriquement lorsqu'on le comprime dans la direction de l'axe ternaire de

la structure. Du point de vue de la symétrie, un cristal ne peut pas être piézoélectrique si sa structure possède un centre d'inversion (structure dite *centrosymétrique*). Selon le principe de Curie, l'effet (apparition d'une polarisation électrique) n'ayant pas de centre d'inversion serait alors moins symétrique que la cause (l'ensemble centrosymétrique du cristal et de la force exercée). Macroscopiquement, la création d'un dipôle électrique lorsque la structure est déformée par une contrainte provient de la disposition asymétrique des ions positifs et négatifs dans le quartz non centrosymétrique par exemple.

Les scientifiques ont toutefois réalisé que le principe de Curie n'était pas assez général : la symétrie peut en effet être « brisée ». Prenons l'exemple d'une poutre cylindrique. La symétrie de révolution autour de son axe peut être brisée si l'on exerce une pression suffisante, perpendiculairement à sa section droite (Euler, 1744). La poutre s'incurve alors subitement, autrement dit, elle « flambe » (voir *figure 2*). La symétrie brisée étant continue, il existe une infinité de domaines, c'est-à-dire de directions possibles pour la courbure de la poutre. Chaque domaine a une symétrie $2mm$, et ce n'est que l'ensemble des domaines qui possède la symétrie de révolution initiale ∞/mm (voir *figure 1*). Le principe de Curie n'est alors plus valide strictement, et il faut comprendre par « effet », l'ensemble de toutes les solutions possibles. Ceci conduit à une généralisation du principe de Curie : « Si on a une cause de symétrie K , soit il n'y a qu'un effet et sa symétrie est au moins celle de K , soit il y a plus d'un effet : il y a brisure de symétrie. Tous les effets forment alors un ensemble de symétrie K . » Cette même idée explique que les domaines, magnétiques ou ferroélectriques par exemple, soient de symétries plus basses que celles de l'état désordonné, mais que pris dans leur ensemble, ils restaurent néanmoins les symétries de l'état paramagnétique ou paraélectrique. D'une manière très générale, les symétries sont ainsi codées dans les défauts intrinsèques du système (domaines, dislocation, lacunes, etc.).

Cette notion de symétrie brisée est fondamentale en physique de la matière condensée [6-7]. En effet, à basse température, la très grande majorité des systèmes physiques réels présente un état fondamental qui ne possède pas toute la symétrie de l'hamiltonien qui les décrit. L'exemple le plus simple de ce phénomène est l'existence des formes cristallines, qui brisent spontanément la symétrie de translation continue. D'autres symétries peuvent aussi être brisées, comme la symétrie d'inversion dans le cas de la ferroélectricité ou comme la symétrie par renversement du temps dans le cas du magnétisme. Sur ce même schéma, on peut prendre en considération d'autres symétries, plus abstraites. Par exemple, à chaque fois que l'hamiltonien est tel que le nombre total de particules est conservé, ou plus généralement qu'une « charge » est conservée, le système présente une symétrie que l'on appelle « invariance de jauge ». C'est par exemple cette symétrie qui est brisée dans le cas de l'état supraconducteur.

L'étude des transitions de phases, vues sous cet angle de la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie, joue un rôle central en physique. Pour spécifier l'état microscopique du système, on introduit une variable supplémentaire, ou « paramètre d'ordre », nulle au-dessus de la température critique (dans la phase la plus symétrique) et non nulle dans la phase la moins symétrique. Le comportement de cette variable au voisinage de la température de transition est décrit par des fonctions qui varient en loi de puissance. Les exposants « critiques » de

ces lois font l'objet de la théorie de Landau des transitions de phase. Le concept de symétrie est donc intimement relié à celui d'ordre et donc à celui d'entropie. La perte d'éléments de symétrie correspond à une croissance de l'ordre. C'est un concept fondamental mais contre-intuitif (nous remarquons les symétries lorsqu'elles sont peu nombreuses). Ainsi, lorsqu'un corps s'ordonne en changeant de phase, il perd des symétries et son entropie diminue.

En parallèle de la notion de paramètre d'ordre, la théorie de Landau des transitions de phase met en jeu le concept de rigidité. Cette rigidité traduit physiquement le fait qu'il faut fournir une certaine énergie pour faire varier la valeur du paramètre d'ordre : par exemple dans la paroi qui sépare deux domaines magnétiques, dans une dislocation qui sépare deux domaines cristallographiques, etc. Un autre résultat général de la théorie des transitions de phase concerne la nature des états excités. L'invariance du système se traduit en effet par l'existence d'excitations dont l'énergie tend vers zéro dans la limite des longueurs d'ondes infinies. C'est ce qu'on appelle un boson de Goldstone. Dans le cas d'une symétrie continue, il existe une infinité de choix possibles pour briser la symétrie, autant de « choix » qui se déduisent les uns des autres en appliquant la symétrie perdue. Dans le cas où les interactions sont à courte portée, le mode de Goldstone fait passer d'un « choix » à l'autre sans que cela ne coûte d'énergie.

Exemple des cristaux liquides

Les cristaux liquides sont des états condensés intermédiaires entre solides et liquides, dits mésomorphes (voir l'article de S. Norvez p. 148). Leur caractéristique principale est de présenter une anisotropie de leur fonction de corrélations de paires, qui dépend alors de la direction du vecteur position \mathbf{r} et non pas seulement de son module comme dans les liquides isotropes. Ces phases présentent une grande richesse de structures, que l'on peut classer *via* les symétries (*figure 3*). Les phases nématiques présentent un ordre orientationnel à longue distance, les molécules (de forme allongée) s'alignant globalement le long d'une direction unique. Dans les phases smectiques, les molécules s'arrangent sous forme de couches et présentent un ordre de translation (à courte ou longue portée) perpendiculairement aux couches, et éventuellement un ordre orientationnel au

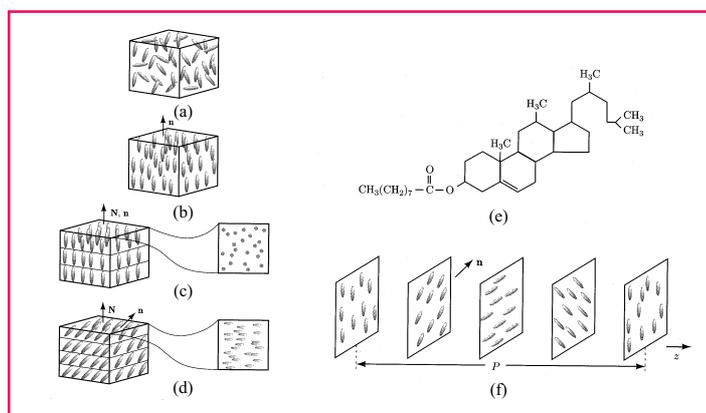


Figure 3 - Différents types de cristaux liquides : (a) liquide isotrope, (b) nématique, (c) smectique A, (d) smectique C, (f) cholestérique. Ce dernier est constitué de molécules chirales telles que représentées en (e). N est la normale aux couches smectiques, n le directeur des molécules, et P le pas de l'hélice qui se propage suivant z [11].

sein des couches. Les phases cholestériques sont quant à elles produites par des molécules chirales dont la direction tourne en formant une hélice de grande période. Considérons à présent l'exemple d'une transition de phase entre un liquide (symétrie de la sphère $(\frac{\infty}{mm})$) et un nématique qui a la symétrie du cylindre (∞/mm) , sous-groupe de la précédente. Le principe de Curie généralisé nous dit que sous la température de transition, on obtient un nématique formé de domaines ayant leurs directeurs (c'est-à-dire le grand axe des molécules) orientés dans toutes les directions. L'effet est donc l'ensemble des domaines nématiques qui restaurent la symétrie de la sphère. On peut orienter les domaines par l'action d'un champ magnétique. Ce champ a la symétrie d'un cylindre tournant ∞/m . La cause, c'est-à-dire l'ensemble phase liquide et champ magnétique, a alors la symétrie ∞/m et l'effet sera donc un domaine nématique orienté selon le champ magnétique. On vérifie bien le principe de Curie selon lequel la symétrie de l'effet est au moins celui de la cause : $\infty/m \subset \infty/mm$.

Les symétries des cristaux liquides permettent aussi de prédire leurs propriétés, par exemple leur activité optique (biréfringence) ou la pyroélectricité (changement de polarisation électrique induit par une variation de température). Considérons des molécules qui possèdent un moment électrique dipolaire. Pour cela, elles ne doivent pas avoir de centre d'inversion. Si elles possèdent un miroir ou un axe de rotation, le moment dipolaire est nécessairement parallèle à ce miroir ou à cet axe. Si la molécule possède plusieurs axes ou un axe et un miroir perpendiculaire à cet axe, il ne peut y avoir de moment dipolaire électrique. Il faut alors combiner les symétries des molécules avec celles des phases nématiques, smectiques et cholestériques pour déterminer lesquelles peuvent être ou non pyroélectriques. En définitive, seules les phases cholestériques, dont le seul élément de symétrie est un axe binaire contenu dans le plan des molécules et contenant des molécules chirales, peuvent avoir une polarisation électrique macroscopique.

Exemple de composé chiral multiferroïque

Dans cet exemple, nous allons nous intéresser à un oxyde de fer de la famille des langasites. Sa structure cristallographique est décrite par le groupe d'espace trigonal P321, qui est non centrosymétrique et contient un axe de rotation d'ordre 3 et trois axes de rotation d'ordre 2 qui lui sont perpendiculaires et à 120° les uns des autres. Ce groupe d'espace ne contient que des rotations propres et décrit donc une structure chirale avec ses deux formes cristallines énantiomorphes. Cette structure est présentée figure 4, où est souligné l'arrangement des atomes de fer dans les plans (a, b) sous forme de petits triangles sur un réseau triangulaire.

Grâce à la présence d'atomes de Fe³⁺ magnétiques, ce composé s'ordonne magnétiquement à T_N = 27 K avec un vecteur de propagation valant (0, 0, 1/7) qui signifie que la maille magnétique est sept fois plus grande suivant l'axe c que la maille atomique. Au-dessus de la température d'ordre, on peut identifier les fluctuations magnétiques du cristal d'après les symétries du groupe paramagnétique. Lors d'une transition du second ordre, un des modes de fluctuation se stabilise alors que les autres s'évanouissent. Chacun de ces modes correspond à une représentation irréductible du groupe de symétrie. Dans le cas du langasite de fer, l'ordre stabilisé correspond bien à l'un de ces modes

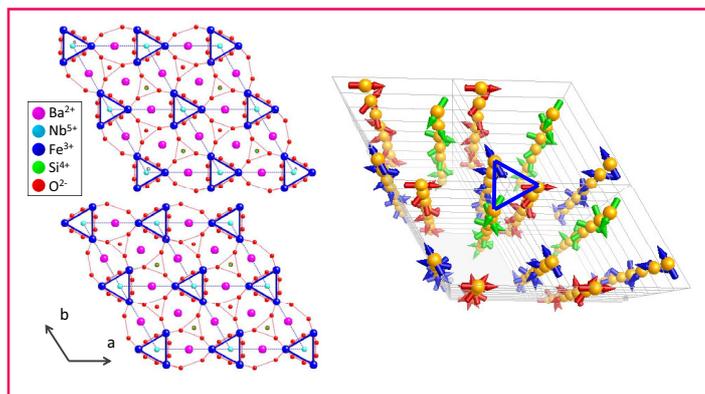


Figure 4 - À gauche : structure du langasite de fer sous ses deux formes énantiomorphes ; à droite : structure magnétique du langasite de fer avec les hélices se propageant le long de l'axe c et les moments à 120° au sein de triangles dans le plan (a, b). Les couleurs correspondent aux trois réseaux de Bravais [13].

et consiste en des hélices de moments magnétiques tournant autour de l'axe c avec une période de $2\pi/7$ et se propageant à partir de moments magnétiques orientés à 120° les uns des autres dans le plan (a, b) (figure 4) [12]. Cette structure magnétique est également chirale, ce qui signifie que les moments magnétiques tournent dans un sens unique au sein des hélices [13]. En outre, comme il n'y a pas de centre d'inversion, il n'y a pas de domaines de chiralités opposées.

Concernant les propriétés diélectriques de ce composé isolant, l'existence de deux types d'axes de rotation perpendiculaires exclut la ferroélectricité. Cependant, une faible polarisation électrique a été mesurée suivant l'un des axes de rotation d'ordre 2 sous T_N [14], avec trois domaines ferroélectriques à 120°. Ceci peut s'expliquer par l'abaissement de symétrie de la phase ordonnée magnétique par rapport à la phase paramagnétique et impliquerait que l'axe de rotation d'ordre 3 est perdu dans la phase paramagnétique.

Exemple de manipulation des domaines via le couplage magnétoélectrique

MnPS₃ est un composé lamellaire dont le sous-réseau des ions Mn²⁺ s'ordonne au-dessous de T_N = 78 K dans la structure antiferromagnétique colinéaire décrite figure 5. Son groupe d'espace monoclinique paramagnétique est C2/m, qui aboutit au groupe ponctuel 2'/m dans l'état magnétique en ajoutant l'effet du renversement du temps. Ce groupe ponctuel autorise un tenseur magnétoélectrique, couplant linéairement une composante magnétique et une composante électrique, de la forme :

$$\begin{pmatrix} 0 & \alpha_{12} & 0 \\ \alpha_{21} & 0 & \alpha_{23} \\ 0 & \alpha_{32} & 0 \end{pmatrix}$$

On remarque que les éléments diagonaux sont nuls, ce qui implique une orthogonalité des composantes magnétiques et électriques couplées. Il existe deux domaines magnétiques dits à 180° (c'est-à-dire avec les moments inversés), images l'un de l'autre par le renversement du temps, symétrie qui est brisée dans la phase magnétique. Ces domaines magnétiques ont une énergie différente lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique et à un champ électrique choisis

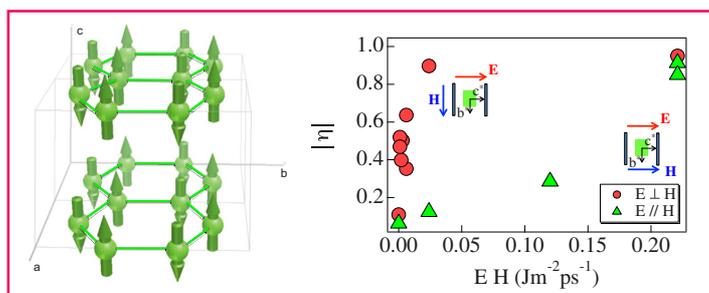


Figure 5 - À gauche : structure antiferromagnétique colinéaire de MnPS_3 ; à droite : population relative des domaines à 180° , $|\eta|$, en fonction du produit des modules des champs électrique et magnétique dans des configurations où ces champs sont parallèles ou orthogonaux [15].

conformément au tenseur magnétoélectrique, la différence étant proportionnelle à $2\alpha_{ij}E_iH_j$. En refroidissant MnPS_3 en dessous de T_N en champs nuls, les deux types de domaines apparaissent en proportions égales. En revanche, la même opération sous champs magnétique et électrique orthogonaux et non nuls permet de sélectionner un domaine plutôt que l'autre grâce à ce couplage magnétoélectrique [15].

Perspectives

Les symétries sont encore et toujours en première ligne dans l'exploration de la matière et dans les axes de recherche les plus modernes.

En matière condensée, les chercheurs s'intéressent en particulier à des matériaux qui présentent plusieurs degrés de liberté couplés. Cette recherche implique l'étude des symétries des différentes propriétés physiques et de leur couplage. Les degrés de liberté impliqués, de charge, de spin, de moment orbital, de réseau, qui coexistent ou qui sont en compétition, engendrent des comportements et des phases nouvelles. L'idée est de combiner différentes propriétés physiques au sein des mêmes matériaux en vue d'obtenir des réponses bien spécifiques, ou « fonctions », en réponse à une perturbation extérieure.

Par exemple, les matériaux appelés « multiferroïques », dont le langasite de fer précédemment décrit est un

exemple, combinent à la fois ferroélectricité et magnétisme (degrés de liberté de charge, de réseau et magnétiques). En termes de symétrie, la stabilité de ces phases requiert à la fois une brisure de la symétrie par renversement du temps et par inversion spatiale. Le point important, qui aiguise la curiosité de la communauté scientifique, est que les deux paramètres d'ordre sont intimement couplés par l'effet magnétoélectrique. Un champ électrique extérieur peut agir sur les moments magnétiques, et *vice versa*, un champ magnétique peut agir sur la polarisation électrique, ce qui ouvre toute une série d'applications possibles, notamment en électronique de spin. On s'accorde aujourd'hui à penser que c'est un couplage inhabituel entre les spins et le réseau atomique qui est à la base des propriétés de ces matériaux. Ce couplage se traduit encore par l'existence d'un mode de Goldstone particulier qui pourrait être un mode « mixte », résultat d'une hybridation des excitations élémentaires magnétiques (magnons) avec les excitations de réseau (phonons).

Du point de vue de la recherche de matériaux multifonctionnels, une voie simple est de tenter d'identifier, *via* les symétries de leur groupe d'espace, les composés existant susceptibles de présenter les propriétés désirées. Dans le cas des composés multiferroïques, les deux brisures de symétries requises limitent sensiblement les conditions d'existence de magnétisme et de ferroélectricité dans les matériaux massifs habituels tels que les oxydes. Une voie alternative, essentiellement issue de la chimie moléculaire, repose sur l'ingénierie cristalline. Elle consiste à créer des architectures inorganique-organique en agencant des briques élémentaires (ligands organiques polaires ou chiraux, ions ou agrégats magnétiques, etc.) générant des propriétés cumulées. Citons l'exemple d'architectures métallo-organiques constituées d'atomes métalliques, susceptibles de conférer des propriétés magnétiques au matériau, et de molécules organiques rigides favorisant un certain type d'interactions entre les sites magnétiques et permettant de créer une architecture poreuse. Les pores peuvent être remplis par des molécules polaires qui vont s'ordonner au cours de l'abaissement de la température, produisant des ordres (anti)ferroélectriques coexistant avec le magnétisme (figure 6) [16].

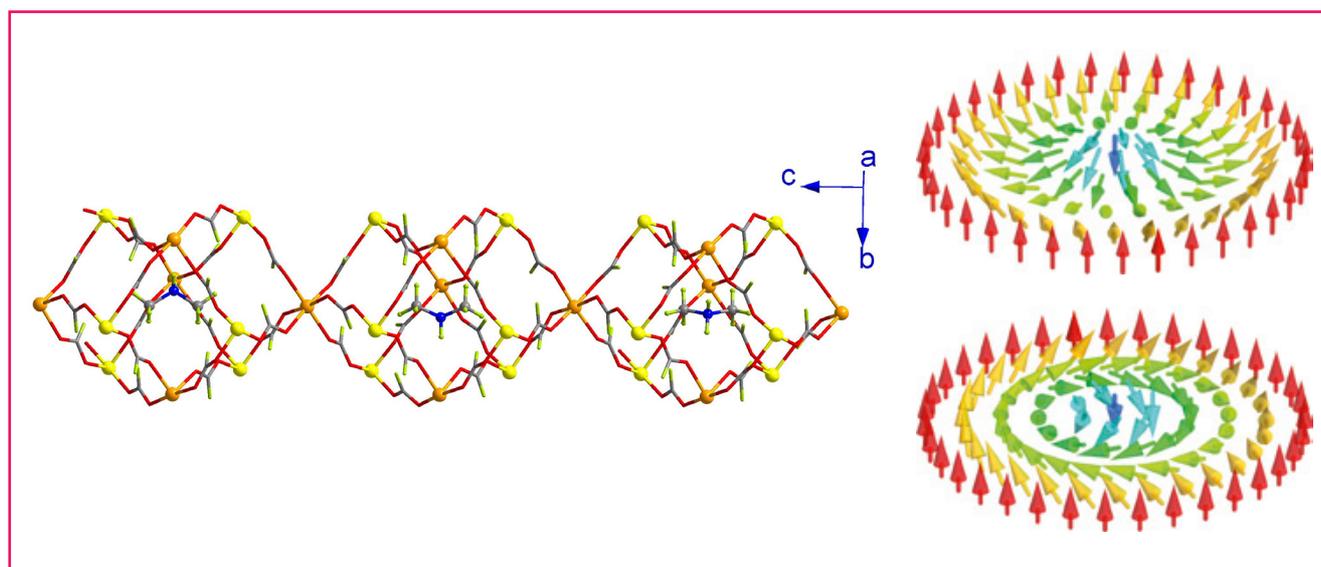


Figure 6 - Architecture organométallique avec des molécules polaires Me_2NH_2 au sein des cavités formées par des ligands HCOO^- et les ions Fe(II) et Fe(III) responsables du magnétisme en orange et jaune respectivement [16] et deux sortes de skyrmions [17].

Une troisième voie repose sur l'utilisation de techniques de nanofabrication afin de créer des hétérostructures présentant des propriétés couplées. Des matériaux multiferroïques sont ainsi obtenus en combinant des couches de matériaux ferroélectriques et ferromagnétiques. On peut également utiliser le couplage magnétoélectrique au sein des couches ou à l'interface afin de manipuler le magnétisme ou la ferroélectricité *via* les champs électrique et magnétique respectivement. Enfin, les interfaces de ces systèmes peuvent présenter des symétries intéressantes et différentes de celles du volume, qui peuvent entrer en ligne de compte dans la fonctionnalisation de ces architectures.

Ces propriétés d'interface sont ainsi à la base d'une perspective très intéressante dans le domaine de la spintronique. L'idée proposée est d'utiliser une structure de spins de petite taille, constituée d'un « enroulement chiral de spins » appelé skyrmion (*figure 6*) pour le stockage d'information ou dans des dispositifs logiques [17]. Des textures de spins basées sur des skyrmions ont été mises en évidence dans des matériaux massifs tels que MnSi où elles sont stabilisées par une interaction magnétique anisotrope appelée interaction de Dzyaloshinskii-Moryia (DM). Cette interaction magnétique entre deux spins S_i et S_j , qui s'écrit $D_{ij}(S_i \times S_j)$, avec D_{ij} le vecteur de DM, résulte du couplage spin-orbite. L'existence et la direction du vecteur D_{ij} dépendent de la symétrie de la paire des deux spins considérés. En particulier, cette interaction nécessite l'absence de centre d'inversion au milieu du segment reliant les deux spins. Ceci est le cas dans le composé non centrosymétrique MnSi, mais aussi à l'interface de deux couches atomiques où l'inversion spatiale est brisée. Dès lors, en utilisant des ions d'une couche ferromagnétique (ex. fer) interagissant magnétiquement *via* un atome de l'autre couche avec un fort couplage spin-orbite (ex. iridium), des skyrmions pourraient être ainsi créés et manipulés, par exemple avec des champs électriques.

Conclusion

Les symétries sont fascinantes car elles procurent un outil de compréhension et d'investigation puissant du monde qui nous entoure, allié à un aspect universel et esthétique. Elles étaient d'ailleurs initialement synonymes d'harmonie. Elles ont intéressé les hommes de l'Antiquité à nos jours où elles continuent de jouer un rôle de tout premier ordre, à la pointe de la recherche, en particulier en matière condensée. Elles constituent un outil essentiel à connaître et à maîtriser, en particulier pour orienter la recherche de nouveaux matériaux aux propriétés inédites, et ce de la manière la plus efficace.

Les auteurs remercient chaleureusement C.V. Colin pour les discussions enrichissantes qui ont encouragé et facilité la rédaction de cet article.

Références

- [1] Grenier B., Simonet V., Schober H., Contribution of symmetries in condensed matter, *The European Physical Journal*, **2012**, 22, p. XX.
- [2] Sivardière J., *Symétries et Propriétés physiques*, EDP Sciences, **2004**.
- [3] Newnham R.E., *Properties of Materials*, Oxford University Press, **2005**.
- [4] *Tables internationales de cristallographie*, vol. A et C.
- [5] Physique de la Matière condensée, Cours de M2 de Sylvain Ravy, **2007** (<https://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article531>).
- [6] Cohen-Tannoudji G., Sacquin Y., *Symétrie et Brisure de symétrie*, EDP Sciences, 1999.
- [7] Symétries brisées en théorie statistique des champs, Cours de M2 de Michel Héritier, **1994** (<https://www.lps.u-psud.fr/spip.php?article1356>).
- [8] Barron L.D., True and false chirality and absolute asymmetric synthesis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, p. 5539.
- [9] Schechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, p. 1951.
- [10] Curie P., Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique, *Phys. Theor. Appl.*, **1894**, 3, p. 393.
- [11] Chaikin P.M., Lubenski T.C., *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, **1995**.
- [12] Marty K., Simonet V., Ressouche E., Ballou R., Bordet P., Lejay P., Single domain magnetic helicity and triangular chirality in structurally enantiopure $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 101, p. 247201.
- [13] Simonet V., Loire M., Ballou R., Magnetic chirality as probed by neutron scattering, *European Physics Journal Special Topics*, **2012**, 213, p. 5.
- [14] Lee N., Choi Y.J., Cheong S.-W., Magnetic control of ferroelectric polarization in a self-formed single magnetoelectric domain of multiferroic $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, 104, p. 072904.
- [15] Ressouche E., Loire M., Simonet V., Ballou R., Stunault A., Wildes A., Magnetoelectric MnPS_3 as a candidate for ferrotoroidicity, *Phys. Rev. B*, **2010**, 82, p. 100408(R).
- [16] Cañadillas-Delgado L., Fabelo O., Rodríguez-Velamazán J.A., Lemée-Cailleau M.-H., Mason S.A., Pardo E., Lloret F., Zhao J.-P., Bu X.-H., Simonet V., Colin C.V., Rodríguez-Carvajal J., The role of order-disorder transitions in the quest for molecular multiferroics: structural and magnetic neutron studies of a mixed valence iron(II)-iron(III) formate framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 19772.
- [17] Fert A., Cros V., Sampaio J., Skyrmions on the track, *Nature Nanotechnology*, **2013**, 8, p. 152.



V. Simonet

Virginie Simonet

est chargée de recherche à l'Institut Néel, UPR 2940 du CNRS et Université Grenoble Alpes*.

Sylvain Petit

est chercheur au Laboratoire Léon Brillouin (LLB), UMR 12 CEA/CNRS**.



S. Petit

* Institut Néel, CNRS/Université Grenoble Alpes, 25 rue des Martyrs, F-38042 Grenoble Cedex 9.

Courriel : virginie.simonet@neel.cnrs.fr

** Laboratoire Léon Brillouin, Centre CEA de Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : sylvain.petit@cea.fr

Retrouvez-nous en ligne !

l'actualité chimique

lactualitechimique.org

Archives, actus, photothèque...