

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Du principe de Curie aux cristaux liquides Un enseignement élémentaire des brisures spontanées de symétrie

par Etienne GUYON, Claudine BÉTRENCOURT,
Jean-Claude DEROCHE
Université Paris-Sud, 91405 Orsay

Partant d'un bref rappel historique des symétries et brisures de symétrie en physique de la matière condensée, nous l'illustrons par l'exemple des transitions de phase observées dans les cristaux liquides lorsque la température varie. Ce faisant nous dégagons quelques problèmes rencontrés avec nos étudiants et concernant la violation (apparente) du principe de Curie dans les brisures de symétrie, et l'ordre d'apparition des phases compte tenu des modifications du groupe de symétrie de ces phases aux transitions.

1. UN PEU D'HISTOIRE

Le centenaire de la publication par Jacques et Pierre Curie en 1880 de la note aux Comptes Rendus [1] annonçant la découverte de la piézoélectricité a été marqué par un colloque international à Paris sur les symétries et symétries brisées en physique de la matière condensée [2]. De fait, cette première note est à l'origine de la réflexion qui conduit Pierre Curie à écrire dans le Journal de Physique en 1894 :

«Lorsque certaines causes produisent certains effets, la dissymétrie des causes doit se retrouver dans les effets produits.

Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance».

L'absence de centre de symétrie dans les cristaux piézoélectriques était

la cause de l'effet produit à savoir l'apparition d'un moment dipolaire d'un cristal soumis à une compression.

A ce principe de Curie doivent être associées les violations flagrantes (et seulement apparentes) que constituent les brisures de symétries. Ceci était déjà bien perçu par le scolastique Jean Buridan [4] : le paradoxe de l'âne qui aurait dû mourir de faim et de soif parce qu'il était à égale distance d'une botte de foin et d'un seau d'eau est en fait pour Buridan une image de ce que peut être la liberté individuelle. En brisant la symétrie de départ c'est-à-dire en se dirigeant vers l'un ou l'autre des objets convoités l'âne choisit, ce choix se produisant au dessus d'un certain «seuil» de besoin. On retrouve un même ensemble de paramètres dans la brisure de symétrie d'une plaque comprimée dans son plan et qui «flambe» d'un côté ou de l'autre de ce plan au dessus d'une valeur seuil de la force appliquée. De fait, c'est l'ensemble des deux configurations possibles qui garde la symétrie de départ de la cause (la symétrie du plan de la plaque et de la force). La violation du principe de Curie qui est observée dans une expérience particulière disparaît alors.

2. L'ENSEIGNEMENT

Les exemples d'applications du modèle de Curie et des brisures de symétrie se retrouvent dans de nombreuses branches de la physique mais ont aussi de nombreuses applications dans les domaines des sciences de la nature et de la vie en relation avec les problèmes de formes et de croissance. Le développement en est tel qu'il ne serait pas raisonnable d'en faire une simple liste dans une telle note.

Par ailleurs ces notions apparaissent longuement dans l'enseignement. Le problème de l'ENS St Cloud en Physique (1986) est construit en sa totalité autour des brisures de symétrie, partant de celle - mécanique - du régulateur à boules qui ne s'écarte de la verticale qu'au dessus d'une vitesse angulaire critique jusqu'à l'étude détaillée de la brisure spontanée d'un système antiferromagnétique en dessous la température critique - dite température de Néel.

Nous avons à Orsay enseigné aux élèves de Sciences de la Nature et de la Vie ces notions en utilisant en particulier la riche variété des transitions de phase observées dans les cristaux liquides. Nous voulons seulement souligner ici, à l'aide de cet exemple particulièrement pédagogique, des contresens systématiques que nous avons trouvés chez nos élèves ainsi que chez les étudiants de classe de préparation qui se sont présentés aux examens du DEUG.

3. L'EXEMPLE DES CRISTAUX LIQUIDES [5]

Une séquence possible de transitions de phase observée dans un cristal liquide dont la molécule est représentée sur la figure 1 est donnée dans les figures 2a à 2d. On a représenté la molécule individuelle par une sardine (un grain de riz aurait été plus correct).

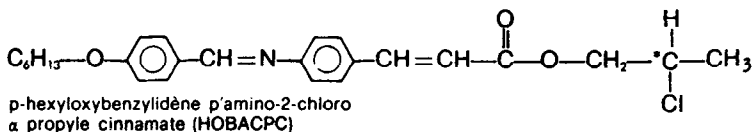


Figure 1 : formule développée d'une molécule de cristal liquide. Cette molécule possède à basse température une phase smectique C chirale (voir figure 3). La chiralité est due au carbone asymétrique *C et le moment dipolaire local est dû au dipôle C - Cl.

On identifie dans l'ordre des températures décroissantes :

- la phase liquide isotrope où les molécules individuelles sont disposées et orientées aléatoirement dans l'espace (figure 2a).
- la phase nématique caractérisée par une direction privilégiée des molécules (le paramètre d'ordre non nul est $S = (1/2) (3 \cos^2 \theta - 1)$ où θ est l'angle que fait une molécule individuelle avec un axe privilégié $\vec{n}$, ou directeur) (figure 2b).
- la phase smectique A où les molécules sont organisées en couches parallèles. Les paramètre d'ordre de la transition est l'amplitude de la modulation sinusoïdale de la densité dans la direction perpendiculaire aux couches (figure 2c).
- une phase smectique C caractérisée par un basculement des molécules par rapport à la normale aux couches, le paramètre d'ordre de cette nouvelle transition (qui ressemble à une transition de flambement et peut d'ailleurs être affectée par une pression appliquée perpendiculaire aux couches) est l'angle de basculement des couches (figure 2d).
- enfin une phase cristalline caractérisée par l'organisation tridimensionnelle des bâtonnets.

Il existe de fait d'autres phases smectiques traduisant des états d'organisation intermédiaires avec le cristal (en particulier liées à l'organisation cristalline dans le plan des couches) mais arrêtons nous pour simplifier à cette séquence possible et qui illustre remarquablement toute une séquence de brisures spontanées de symétrie en relation avec notre propos pédagogique.

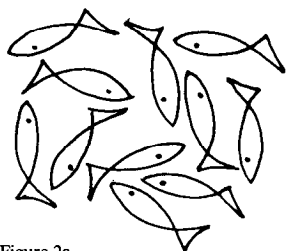


Figure 2a

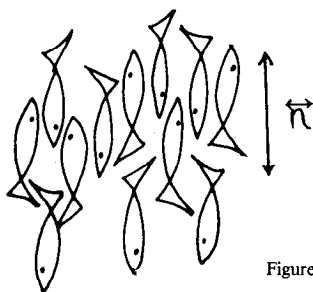


Figure 2b

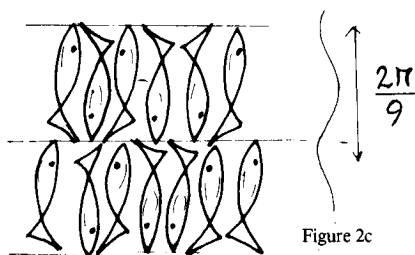


Figure 2c

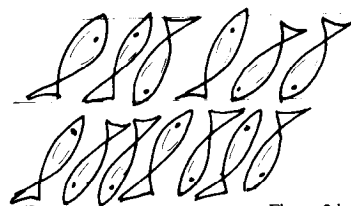


Figure 2d

Figure 2 : modélisation d'une séquence possible d'états d'organisation moléculaire obtenus en abaissant la température d'un cristal liquide (lorsque les molécules possèdent un plan de symétrie). Notez que les molécules individuelles qui ne sont pas en général symétrique, ce que symbolise le motif de la sardine, se placent indifféremment dans un sens ou dans l'autre. A la différence du magnétisme où le paramètre d'ordre est un vecteur, c'est ici un bivecteur ou une direction. Plus précisément, le tenseur d'anisotropie de la constante diélectrique associé à la structure uniaxe serait le bon paramètre d'ordre.

La grande majorité des élèves interrogés en examen ont répondu faux aux questions suivantes :

- quelles symétries sont brisées dans les transitions isotrope - nématique ; nématique - smectique ?
- entre les phases smectique A et C, sachant que le fait d'abaisser la température brise des symétries, quelle est la phase haute température ?

De fait la séquence proposée dans les figures 2 s'explique de la façon suivante :

a) Phase isotrope : celle-ci possède toutes les symétries **continues** possibles de translation et de rotation. Ce résultat est vrai en moyenne seulement, car si on pouvait faire un cliché instantané, sur un temps de 10^{-14} s inférieur aux temps de réarrangements locaux, ou encore si on considère une seule configuration comme pour un solide amorphe, on ne voit pas qu'un tel système puisse posséder le moindre élément de symétrie. Par contre sur des échelles de temps réalistes, (par exemple celles mises en jeu dans une expérience de diffusion des neutrons ou des rayons X), on

ne peut distinguer la structure d'un échantillon liquide du même échantillon translaté ou tourné d'une quantité quelconque. Ceci constitue le premier piège que saisisent mal les élèves.

b) Phase Isotrope - phase Nématique. Compte tenu du résultat précédent, on conçoit que la brisure de symétrie est le choix d'une direction particulière pour l'orientation du vecteur $\vec{n}$ ou directeur. Le système ne possède plus que les symétries de rotation autour de cet axe, les symétries continues de translation n'étant pas modifiées. Ce problème correspond au choix de la direction de l'aimantation dans un matériau ferromagnétique. Dans le cas des dispositifs d'affichage à cristaux liquides nématiques (L.C.D ou Liquid Crystal Devices), la direction d'alignement est définie par le traitement des surfaces solides qui contiennent la couche mince nématique.

Par application du principe de Curie, on comprend que cette phase soit un matériau uniaxe optique (l'existence de nématiques biaxes pourrait être obtenue par alignement de molécules allongées ayant une forme aplatie). Ce sont ces propriétés optiques et le fait que l'orientation moyenne peut aussi être contrôlée par un champ électrique qui sont à la base des applications d'affichage.

c) Nématique - Smectique A. Dans cette transition la symétrie continue de translation le long de l'axe nématique est brisée et remplacée par la symétrie périodique cristalline due à la présence des couches (qui donnent lieu à une tâche de réflexion de Bragg des rayons X), c'est-à-dire d'une modulation sinusoïdale de la densité, donnée dans la figure 2c :

$$\rho(z) = \rho_0 \cos(qz + \varphi)$$

où $\lambda = 2\pi/q$ est l'épaisseur des couches. Le choix de la phase φ qui définit la position des couches est quelconque.

La transition Nématique - Smectique a été mise en correspondance avec celle de l'état normal à l'état superfluide où φ représente la phase de la fonction d'onde macroscopique associée aux porteurs de charge dans l'état condensé. La correspondance est délicate et nous renvoyons au livre «The physics of liquid crystals», écrit par de Gennes pour son application [5].

d) Smectique A - Smectique C. C'est là que nous avons constaté une deuxième fois une erreur systématique des étudiants. La phase smectique A «a l'air» plus symétrique que la phase smectique C et les étudiants la définissent donc comme phase basse température. De fait, lorsqu'on passe à la phase smectique C en abaissant la température en dessous d'une valeur critique T_{AC} on brise la symétrie de rotation autour de l'axe perpendiculaire aux couches. Le matériau smectique C est, par application du principe de Curie, un matériau biaxe optique. Pour être plus précis, le

principe de Curie nous dit qu'une phase biaxe ne serait pas compatible avec les phases nématique et smectique A que nous avons définies précédemment mais qu'elle l'est avec la phase smectique C (de la même façon la phase uniaxe n'aurait pas été compatible avec un liquide isotrope). Le choix dans cette brisure de symétrie est évidemment la direction de basculement des couches. Cette transition est de la deuxième espèce (ou de deuxième ordre, ou encore continue) et son paramètre d'ordre θ varie au voisinage de T_{AC} comme $(T_{AC} - T)^{1/2}$.

e) Smectique - Cristal. Comme nous l'avons signalé, il existe plusieurs états intermédiaires possibles vers la phase cristalline qui, étant celle où le groupe des symétries possibles est le plus pauvre, est la phase basse température la plus symétrique !

Dans ces diverses brisures spontanées de symétrie et la violation apparente du principe de Curie peut être corrigée si on considère :

- toutes les orientations possibles dans l'espace du directeur (c'est-à-dire de l'axe optique) pour le nématique ;
- toutes les valeurs de la phase φ , c'est-à-dire de la position des plans de couches périodiques pour la phase smectique A ;
- toutes les directions de plans de basculements des molécules par rapport à la normale au plan des couches, en phase smectique C.

4. CONCLUSION

Nous avons voulu, à travers cette illustration par les phases de cristaux liquides, souligner l'actualité des problèmes de brisures de symétrie, et la variété de leurs manifestations. L'utilisation de ces brisures de symétrie continue à jouer un rôle crucial dans la découverte de nouvelles phases de cristaux liquides et de leurs propriétés et nous n'avons pas exploité toutes les possibilités. Il est intéressant de rapprocher du travail sur la piézoélectricité des frères Curie la découverte, près d'un siècle plus tard, de la ferroélectricité des cristaux liquides smectiques C (les molécules individuelles n'ont pas de centre de symétrie) par R.B. Meyer à Orsay [6]. La figure 3 illustre le mécanisme subtil de l'apparition de la ferroélectricité [7].

Plus près de l'enseignement, nous avons voulu dégager deux difficultés rencontrées par les étudiants et liées d'une part aux symétries attachées aux phases liquides isotopes, de l'autre à la notion qu'un système est d'autant plus symétrique que son groupe de symétrie est plus pauvre.

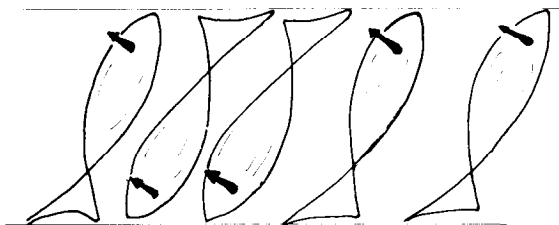


Figure 3 : illustre les brisures de symétrie qui sont nécessaires pour obtenir un cristal liquide ferroélectrique. La molécule individuelle (en fait celle de la figure 1) possède un carbone asymétrique et un moment dipolaire perpendiculaire à la molécule. Dans la phase smectique C^* (* indiquant la chiralité moléculaire) les molécules développent un moment dipolaire permanent. On a symbolisé le tout par la représentation de sardines qui seraient traversées par des flèches allant de l'œil gauche à l'œil droit. On peut vérifier facilement sur la figure 2c que dans une phase smectique A où les molécules sont perpendiculaires aux couches, ou a fortiori, dans une phase nématique ce moment dipolaire disparaîtrait par suite de la possibilité de rotation des molécules autour d'elles-mêmes. Par contre, en phase smectique C^* , pour les deux dispositions possibles des sardines, les flèches pointent dans la même direction. On voit qu'il est donc nécessaire de briser un nombre suffisant de symétries pour accéder à une phase ferroélectrique : existence de molécules chirales, structure en couches, molécules inclinées par rapport aux couches.

Notons cependant que l'existence de cette activité entraîne aussi l'existence d'une structure torsadée lorsqu'on se déplace d'une couche à l'autre (comme dans les cholestériques) : on parle donc d'une phase smectique C chirale.

5. RÉFÉRENCES

- [1] Jacques et Pierre Curie - Série d'articles aux C.R.A.S. en 1880 et 1881 vol. 91, 92 et 93, présentés dans la référence [2].
- [2] *Symetries and broken symmetries in condensed matter physics* IDSET (1981) voir en particulier l'article de P.G. de Gennes (page 1).
- [3] P. Curie - Journal de Physique théorique et appliquée 3 393 (1894).
- [4] Jean Buridan (1300-1366).
- [5] *The physics of liquid crystals* - P.G. de Gennes-Oxford University Press Londres (1974).

L'appellation «cristal liquide» est peut être maladroite car elle suggère un état de type cristallin. De fait les phases que nous décrivons sont des phases liquides souvent à faible viscosité. L'appellation «mesophases», phases intermédiaires entre le cristal et le liquide isotrope est plus appropriée mais moins utilisée. Nous nous restreignons ici à l'étude des cristaux liquides de molécules «en bâtonnets». Il existe des phases, découvertes plus récemment, de cristaux liquides «en assiettes» ou «discoïques». Par ailleurs lorsque les molécules indivi-

duelles ne possèdent pas la symétrie miroir la phase nématique est remplacée par une phase nématique tordue - dite cholestérique - qui possède une très forte activité optique (encore une application du principe de Curie !). La thermographie à cristaux liquides utilise les couleurs dues à la réflexion de Bragg pour les couches cholestériques parallèles où les molécules sont orientées parallèlement entre elles dans des couches perpendiculaires à un axe d'hélicité, l'orientation moléculaire tournant régulièrement lorsqu'on se déplace.

- [6] R.B. Meyer, L. Liebert, L. Strelecki et P. Keller Jour. Phys. Lett. 36 L 6 (1975).
- [7] Groupe des cristaux liquides d'Orsay La Recherche 88 368 (1978).