

Qu'est-ce qu'un cristal ?

Bertrand Toudic (bertrand.toudic@univ-rennes1.fr)

Institut de Physique de Rennes, UMR 6251 CNRS, Université Rennes 1, 35042 Rennes Cedex

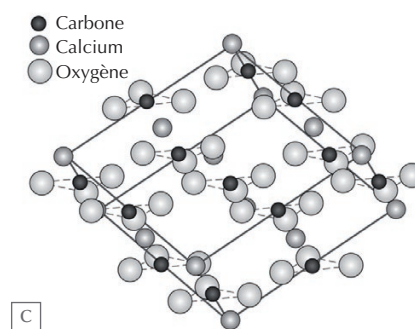
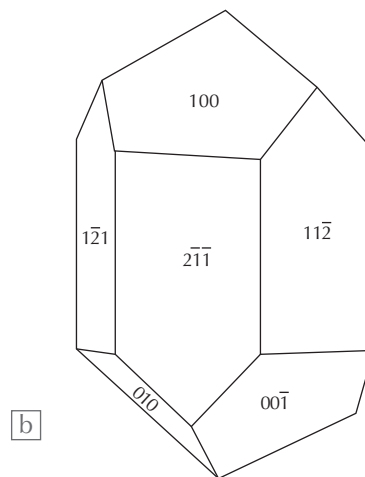
Le cristal, tel que le grand public le connaît, est défini de manière extrêmement simple : une cellule élémentaire constituée d'atomes est répétée à l'identique, autrement dit de manière périodique, dans les trois directions de l'espace. L'ordre à l'infini, qui caractérise un cristal, et la symétrie de translation, qui le crée, semblaient ainsi indissociables.

Pourtant, dans les dernières décennies du XX^e siècle, il est apparu que dans certains matériaux, la symétrie de translation n'était nullement nécessaire pour obtenir un système cristallographique parfaitement ordonné à l'infini. Pour ces cristaux, dits quasi périodiques ou aperiodiques, la périodicité, absente dans l'espace physique, est retrouvée dans des espaces de dimension supérieure, dits superespaces cristallographiques.

Le cristal a longtemps été vu comme un assemblage d'atomes qui se distribuent périodiquement dans les trois directions de l'espace. On définit ainsi une maille cristalline à partir de laquelle on construit un cristal, par simple copie le long de chacune des périodes. Or, à partir des années 1970, il est apparu que cette définition était bien trop restrictive. En effet, la nature choisit d'autres méthodes pour créer des matériaux possédant un ordre cristallin à l'infini. L'objet de cet article est de présenter l'évolution conceptuelle permettant aujourd'hui, dans le cadre d'une cristallographie généralisée, de décrire ces structures cristallines de plus en plus complexes.

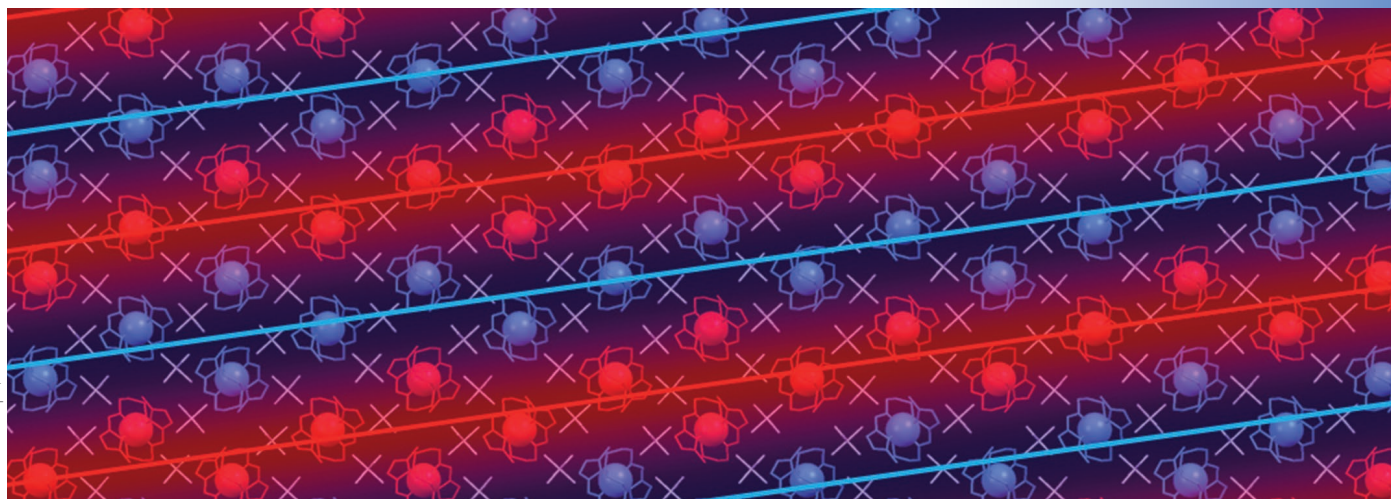
Historiquement, le cristal a été pensé comme un objet périodique

Dès l'antiquité, les hommes étaient fascinés par la géométrie et les formes des cristaux qu'ils découvraient. Au quatrième siècle avant notre ère, les cinq solides de Platon (tétraèdre, octaèdre, icosaèdre, cube et dodécaèdre) auraient été imaginés grâce aux cristaux de mines situées près d'Athènes. Au premier siècle avant notre ère, le nom *Krystallos* est donné au quartz par les Grecs, *Krystallos* signifiant refroidi, comme la glace. À la fin du XVII^e siècle, Nicolaus Steno, établissant la loi de constance des angles dans ces cristaux de quartz, pensa le cristal comme l'accrétion d'unités identiques. En 1784, René Just Haüy publia son « Essai d'une théorie sur la structure des cristaux », où il énonça la loi des troncatures simples dont découle la loi des indices rationnels. Celle-ci permet d'exprimer l'orientation de toute face d'un cristal au moyen de trois nombres entiers, qui caractérisent les intersections de cette face avec trois axes cristallographiques (fig. 1). Ces nombres



1. Cristaux de calcite CaCO_3 .

- Photo.
- La loi des indices rationnels (1784).
- La maille élémentaire rhomboédrique, dont les faces sont parallèles aux plans cristallographiques (100), (010) et (001).



Structure magnétique aperiodique (molécules non magnétiques en bleu, molécules magnétiques en rouge) superposée à la structure cristalline d'un composé moléculaire à base de fer II.

sont connus aujourd'hui sous le nom d'indices de Miller (voir glossaire p. 28). Haüy introduit aussi le concept d'une molécule intégrante, qui dicterait la forme finale du cristal. Ainsi apparaît l'idée d'une maille élémentaire, reproduite de façon périodique dans les trois dimensions de notre espace physique.

Cette idée de Haüy sera développée de façon mathématique dans la première partie du XIX^e siècle, en appliquant la théorie des groupes de Cauchy. Le grand pas en avant est cependant effectué vers 1850 par Auguste Bravais, qui établit le concept de réseau : une distribution régulière de points dans l'espace, qui sont les sommets de mailles. La structure du cristal est obtenue par simple translation de cette maille. Formellement, un réseau de Bravais en dimension n est défini comme l'ensemble des vecteurs $\{l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + \dots + l_n\mathbf{a}_n\}$, où les l sont des entiers et où les vecteurs de base du réseau, $\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_n$, sont n vecteurs linéairement indépendants. La périodicité engendre un groupe de symétrie, constitué des opérations de translation et de rotation laissant ce réseau de Bravais invariant. On dénombre 5 types de réseaux de Bravais dans l'espace bidimensionnel et 14 types dans l'espace tridimensionnel. Lorsqu'il existe dans un cristal une invariance par rotation, on dit qu'il possède un axe de symétrie d'ordre 2, 3, 4 ou 6, selon que la rotation en question correspond respectivement à un angle de $\pm\pi$, $\pm 2\pi/3$, $\pm\pi/2$ ou $\pm 2\pi/6$. On montre aisément que dans les espaces bidimensionnel et tridimensionnel, il n'existe pas de cristal ayant un axe de symétrie d'ordre 5 : autrement dit, il est impossible de paver l'espace euclidien avec respectivement des pentagones et des icosaèdres (analogues tridimensionnels des pentagones).

Un cristal est finalement caractérisé par son groupe d'espace, qui est l'ensemble des opérations de symétrie qui laissent invariante sa structure périodique. Dès les années 1890, Fedorov et Schoenflies ont dénombré, sur des considérations purement théoriques, les 230 groupes d'espace qui décrivent les 230 façons distinctes de distribuer périodiquement des objets dans un espace triplement périodique (notre espace euclidien usuel).

Le début du XX^e siècle a vu une découverte qui a totalement changé le monde : la diffraction des rayons X. Cette découverte va permettre l'analyse de la structure interne de la matière, confirmant de façon magistrale cette vision périodique annoncée du cristal [1]. Nous retiendrons ici simplement que l'image de diffraction d'une onde (rayons X, électrons, neutrons) sur une distribution de matière est la transformée de Fourier de cette distribution [2, 3]. On définit alors un réseau dual du réseau direct correspondant à l'espace physique, qu'on appelle réseau réciproque. Ce réseau, situé dans un espace de même dimension n que celui du réseau direct, est caractérisé par l'ensemble des vecteurs $\{m_1\mathbf{a}_1^* + m_2\mathbf{a}_2^* + \dots + m_n\mathbf{a}_n^*\}$, où les n vecteurs de base, $\mathbf{a}_1^*, \dots, \mathbf{a}_n^*$, définis par $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$, sont linéairement indépendants. Les nombres m , appelés indices de Miller, sont les composantes des vecteurs réciproques les plus courts perpendiculaires aux plans réels de mêmes indices. On retrouve ainsi la loi de Haüy, décrivant les faces de tous les cristaux avec trois indices (dans notre espace à trois dimensions, voir figure 1). Un résultat fondamental est que l'espace réel et l'espace réciproque ont la même symétrie.

Expérimentalement, la quasi-totalité des images de diffraction obtenues à partir de 1912 ont longtemps largement confirmé l'interprétation périodique des cristaux. De même, la loi des indices rationnels définissait une règle stricte pour classer les cristaux par simple observation macroscopique. La remise en question de cette loi n'était donc pas un acte mineur. C'est pourtant à cette conclusion que sont arrivés Goldschmidt, Palache et Peacock en 1931, en analysant les cristaux de calavérite ($\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$). Dans ce composé, les faces du cristal ne pouvaient pas être indexées par les trois indices de Miller. La première observation d'une image de diffraction X dont les taches de Bragg ne pouvaient pas non plus être indexées par trois indices, n'a été obtenue qu'en 1936 par Johansson et Linde dans un alliage Au-Cu. Le niveau de connaissances dans ces années-là ne permettait pas de comprendre de telles observations.

Il faut attendre 1959 pour que soit introduit un concept qui allait mettre à mal les fondements même de la cristallographie : l'**aperiodicité** ! Cette idée apparaît dans une problématique *a priori* différente : l'ordre magnétique, dans le cas de couplages antiferromagnétiques entre *spins* premiers et entre *spins* seconds voisins sur un réseau périodique. Dans ce cas, le concept de frustration se manifeste lorsqu'aucune configuration des moments magnétiques ne peut satisfaire simultanément tous les couplages mis en jeu. A. Yoshimori, d'un point de vue théorique, et A. Herpin, P. Mériel et J. Villain, d'un point de vue expérimental, montrent que la solution d'un tel problème est l'apparition d'une modulation de l'orientation des moments magnétiques, de période incommensurable avec le réseau de base du cristal : l'hélimagnétisme [4].

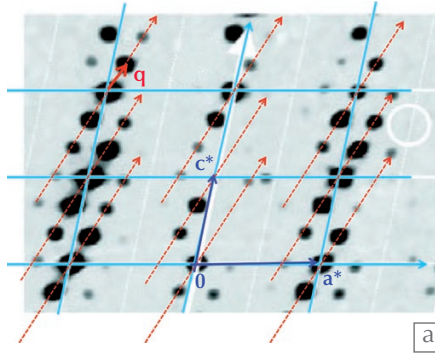
>>>

>>>

Les phases incommensurables modulées

Dans le cas de l'hélimagnétisme, les deux réseaux incommensurables entre eux restaient des entités différentes : le réseau atomique, d'une part, et celui des moments magnétiques ordonnés, d'autre part. En 1974, cette idée de superposition de modulations incommensurables entre elles allait être avancée pour une même entité, en l'occurrence les positions atomiques dans un cristal (fig. 2). Cette avancée majeure dans la compréhension de l'ordre dans les cristaux est le fruit de la rencontre de mathématiciens et physiciens néerlandais : P.M. de Wolff, A. Janner et T. Janssen. Le problème posé à P.M. de Wolff était l'interprétation d'une image de diffraction du carbonate de sodium $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ [5], image constituée de pics de Bragg qui ne pouvaient pas être indexés dans un réseau réciproque tridimensionnel $\mathbf{G}_{hkl} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^*$. Il lui apparaît toutefois que cette image peut être décrite par l'introduction d'un unique vecteur supplémentaire \mathbf{q} (fig. 3a). Ce vecteur définit les positions de raies de Bragg, dites raies satellites des raies de Bragg de la structure moyenne. Ainsi une base de rang 4 décrit toute l'image de diffraction, avec introduction simultanément de quatre indices de Miller h, k, l, m : $\mathbf{G}_{hkml} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* + m \mathbf{q}$. Cette interprétation vaut pour la calavérite, mentionnée précédemment, l'ensemble des faces de ce cristal se décrivant aussi avec quatre indices [6].

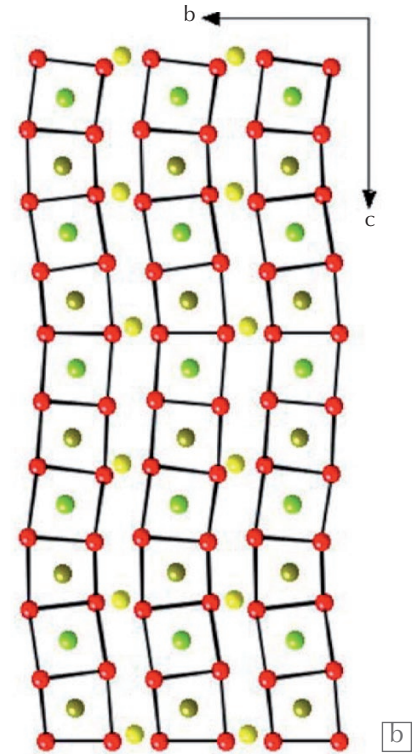
Le cristal de $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ possède un ordre à grande distance, puisque son image de diffraction est un jeu de pics de Bragg, mais il ne possède pas la symétrie de translation. On peut toutefois toujours définir une structure de base réciproque périodique à trois dimensions ($\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$), dans laquelle se définit le quatrième vecteur avec au moins une composante irrationnelle dans cette base. Dans le cas de $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, ce vecteur est $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ ($\alpha = 0,182$ et $\gamma = 0,318$ à 300 K). Un résultat important, confirmant cet aspect



3. Structure incommensurable modulée du carbonate de sodium $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$.

(a) Plan de diffraction ($\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*$) du réseau réciproque de $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Il est constitué de pics de Bragg, preuve d'un ordre à grande distance, mais requiert pour son indexation complète un vecteur de base complémentaire, $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$. On observe les pics de Bragg du réseau périodique moyen (aux sommets des parallélogrammes bleus), et les pics satellites alignés le long des flèches rouges (parallèles à \mathbf{q}).

(b) La solution structurale modulée, projetée selon \mathbf{a} (atomes d'oxygène en rouge, atomes de sodium en jaune et vert, les atomes de carbone sont omis). Une onde statique de déplacements transversaux (parallèles à \mathbf{b}) apparaît dans la direction \mathbf{c} . La longueur d'onde de la modulation est $2\pi/\mathbf{q}$.

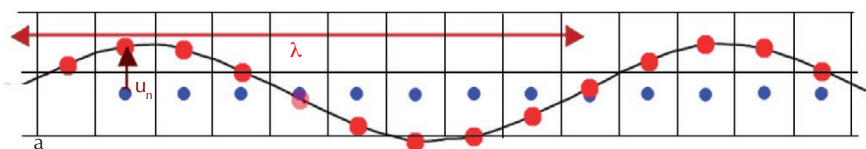


irrationnel du vecteur \mathbf{q} , est la variation continue de ses composantes α et γ en fonction de la température, preuve qu'elles ne sont pas des multiples rationnels mal identifiés.

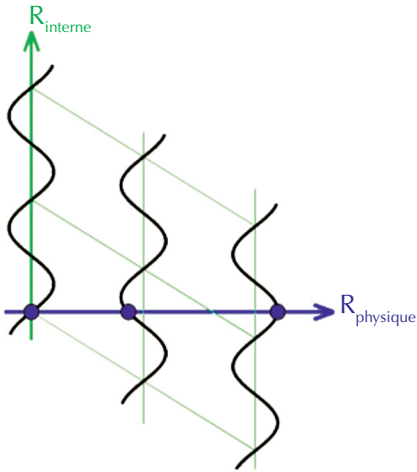
L'interprétation de cette image réciproque dans l'espace réel conduit à postuler l'existence d'une onde de modulation des positions atomiques, se superposant à une structure moyenne (fig. 3b), avec une période de la modulation qui est incommensurable avec au moins un vecteur de base de cette structure moyenne. Clairement, il n'y a plus de zone de Brillouin dans l'espace réciproque, plus de maille élémentaire dans l'espace réel : la maille est le cristal tout entier, avec ses $\sim 10^{23}$ atomes pour un cristal centimétrique. La simplicité extrême de la cristallographie, basée sur la recherche des coordonnées d'un nombre fini et

relativement petit (allant de 1 pour le polonium à, certes, des centaines de milliers en biocristallographie !) d'atomes dans la maille élémentaire, est perdue en même temps que la symétrie de translation.

P. M. de Wolff, A. Janner et T. Janssen ont alors une intuition géniale : la symétrie de translation est retrouvée dans des espaces de dimension supérieure à l'espace physique [7, 8]. Cet espace est de dimension (ou de « rang ») égale au nombre de vecteurs indépendants indexant l'ensemble des pics de Bragg de l'image de diffraction. Pour $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, ce rang est donc quatre. Dans ce superspace, on définit une supermaille périodique, où l'atome se décrit, non plus de manière ponctuelle, mais par la fonction (l'onde) de modulation des positions atomiques introduite précédemment (fig. 4). Un cristal sera défini comme périodique si son rang est égal à la dimension de son espace physique, quasi périodique ou apériodique si son rang est supérieur à cette dimension. La publication de ces résultats par ces auteurs au milieu des années 1970 marque la naissance de la cristallographie dite de superspace.



2. Phase incommensurable modulée. Une chaîne périodique d'atomes (en bleu) est soumise à des déplacements transversaux u_n , formant une onde statique de périodicité λ , incommensurable avec le pas du réseau bleu.



4. Représentation d'un superspace de dimension 1+1 : à un espace physique de dimension 1 est ajouté perpendiculairement un espace, dit interne ou perpendiculaire, selon lequel se décrit la modulation incommensurable. L'espace physique est alors une coupe de ce superspace. Un degré de liberté supplémentaire apparaît par cette augmentation de la dimension, la coupe étant arbitraire par rapport à la phase de la modulation.

Dans cette supermaille périodique peuvent exister des éléments de symétrie spécifiques reliant les fonctions atomiques. Comme en cristallographie standard, ces éléments de symétrie sont déterminés par l'analyse des équivalences et de la condition d'extinction systématique de l'ensemble des raies de Bragg de structure et satellites. Par convention, le nom d'un groupe de superspace pour un cristal incommensurable modulé est donné par la juxtaposition de la notation internationale Hermann-Mauguin du groupe d'espace de la structure moyenne, avec le symbole du vecteur de modulation. Ainsi, le groupe de superspace de la phase incommensurable de $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ est $C2/m(\alpha, 0, \gamma)$, la structure moyenne étant monoclinique (groupe d'espace $C2/m$). Le nombre de groupes d'espace croît avec la dimension de l'espace. Il est de 755 dans un espace de dimension (3+1), 3338 dans un espace de dimension (3+2). Ces groupes sont tabulés dans les *Tables Internationales de Cristallographie* [8]. Cette multiplication des groupes dans le superspace cristallographique signifie une multiplication des solutions structurales, potentiellement très originales, offertes aux cristaux aperiodiques.

La symétrie de translation retrouvée dans des espaces de dimension supérieure est à l'origine de propriétés totalement spécifiques. L'espace physique est une

coupe, *a priori* arbitraire, du superspace (fig. 4). Cette dégénérescence infinie de l'état fondamental par rapport à la phase de la modulation entraîne l'existence d'excitations à coût théoriquement nul dans le cristal. De telles excitations, associées à des déplacements atomiques et appelées *phasons*, ont été mises en évidence par diffusion de neutrons et par des techniques de résonance magnétique.

De nombreux livres ont été dédiés à cette très riche famille de composés que sont les cristaux incommensurables modulés [9, 10] : systèmes à modulations de déplacements atomiques, de probabilités d'occupation de sites, systèmes à ondes de densité de charge, à ondes de densité de *spin*, supraconducteurs à haute température critique...

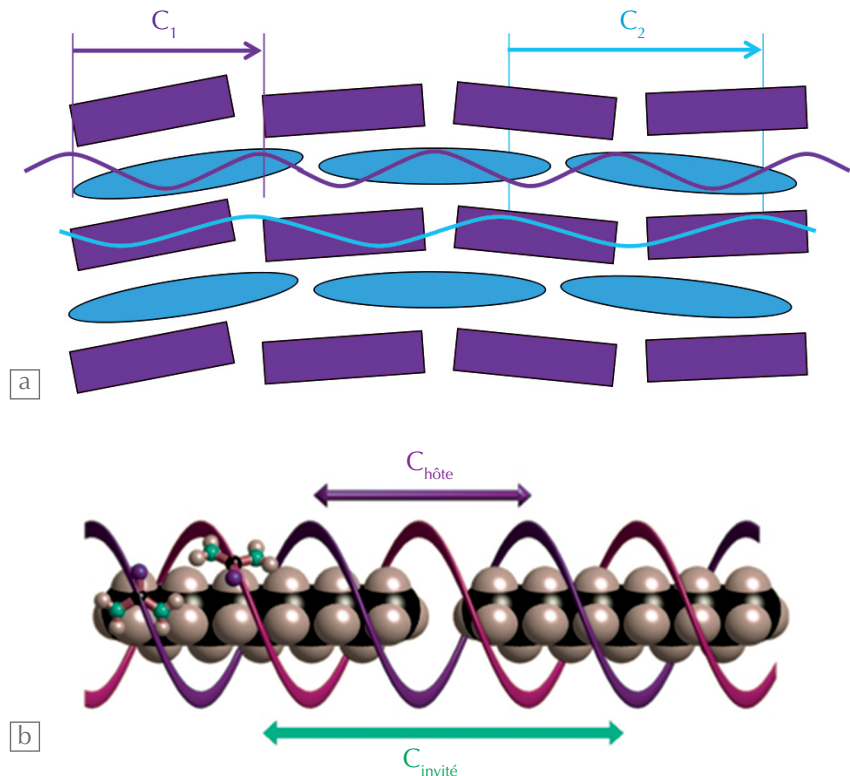
Une phase incommensurable modulée provient d'un équilibre fragile entre des forces « frustrées » à l'intérieur du cristal. Ces cristaux se caractérisent systématiquement par une phase de haute symétrie (généralement la phase de haute température), qui est périodique. La phase incommensurable résulte ainsi d'une transition de phase. Sans que cela ne soit

nullement une règle, cette phase incommensurable ne persiste généralement que sur une plage finie en fonction des paramètres extérieurs conjugués (température, pression, champ électrique, champ magnétique...). Au-delà d'une certaine valeur de ces paramètres, la modulation redevient alors commensurable avec la structure moyenne au travers d'une nouvelle transition de phase, dite d'ancrage.

Les cristaux composites incommensurables

Les cristaux composites aperiodiques le sont, quant à eux, généralement par construction, et ils le restent en fonction des paramètres extérieurs (bien que ceci ne soit pas une règle). Ces cristaux résultent de l'imbrication d'un ou de plusieurs sous-réseaux, avec des paramètres de maille dans un rapport irrationnel dans au moins une direction de l'espace [11, 12]. Chaque sous-réseau ressent la périodicité des autres et, en conséquence, les positions des atomes dans chaque sous-réseau sont intermodulées avec des périodes incommensurables (fig. 5a).

»»»



5. Cristal composite aperiodique.

- (a) Représentation schématique. Les réseaux imbriqués violet et bleu ont des périodes C_1 et C_2 incommensurables (indiquées par des flèches), et chaque réseau est spatialement modulé par la période de l'autre.
- (b) Illustration par le composite d'inclusion urée (réseau hôte, en violet) / alcane (molécules invitées, en vert).



L'apériodicité se traduit par une non-stœchiométrie dans ces matériaux. La liste des matériaux composites est très longue, allant des composites bidimensionnels de couches intercalées aux systèmes supramoléculaires d'inclusion (fig. 5b), en passant par les chaînes d'ions dans des matrices organiques ou inorganiques. Un des composites prototypes, reporté dans la littérature en 1973, est $\text{Hg}_{2,86}\text{AsF}_6$, matériau formé de chaînes linéaires de mercure dans une matrice d'hexafluoroarsenate.

L'image de diffraction de ces matériaux est constituée de pics de Bragg. Dans une analyse simplifiée, un premier jeu de pics de Bragg peut être indexé en se référant séparément à l'un et à l'autre des deux sous-réseaux (premier niveau d'incommensurabilité). Ces deux sous-réseaux contenant grossièrement le même nombre d'atomes, il est impossible de définir une structure périodique moyenne, contrairement aux cristaux incommensurables modulés. À ces taches de Bragg des sous-réseaux s'ajoutent, preuve de leur intermodulation réciproque, une infinité de pics de Bragg satellites se décrivant comme dans les cristaux incommensurables modulés par des vecteurs \mathbf{q} , combinaisons linéaires de tous les vecteurs de base. La symétrie de translation perdue est retrouvée dans un superspace dont la dimension est, comme toujours, donnée par le nombre de vecteurs indépendants. Les matériaux composites apériodiques se décrivent, en majorité, dans des espaces de rang 4 ou 5.

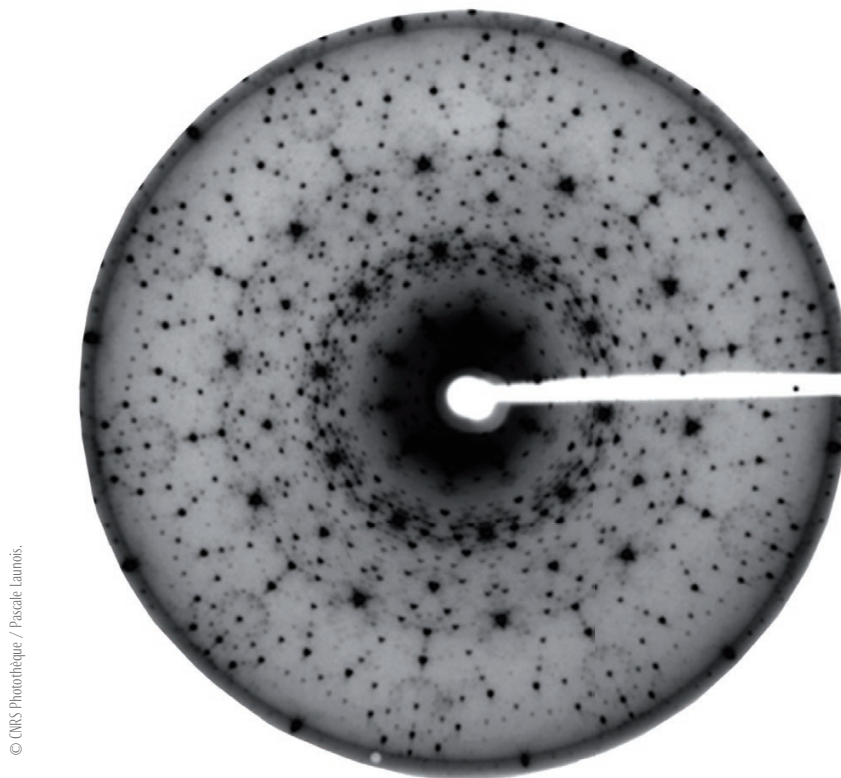
Le fait que ces matériaux sont apériodiques par construction en fait des objets modèles pour étudier les brisures de symétrie à l'intérieur des superspaces cristallographiques [13]. On peut ainsi généraliser dans ces espaces la compréhension des phénomènes critiques statiques et dynamiques, sujet important de la physique de la matière condensée. Ces matériaux présentent aussi, en théorie, la possibilité de glissement à coût nul des différents sous-réseaux, ouvrant à des applications potentielles très riches en subnanotribologie dans des conditions de confinement ultime (nanotubes de carbone, matrices organiques ou inorganiques supramoléculaires).

Les quasicristaux

Le point d'orgue dans cette discipline, jusqu'à aujourd'hui, est évidemment la découverte des quasicristaux en 1982, résultat publié en 1984 sous la signature de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn (fig. 6a) [14]. Cette découverte a été récompensée par le prix Nobel de chimie en 2011 [15]. La diffraction des quasicristaux diffère radicalement de celle des autres cristaux, en ce sens qu'ils présentent des symétries de rotation interdites. Ainsi, dans le cas de l'alliage AlPdMn , elle révèle les signatures de l'icosaèdre, c'est-à-dire des axes quinaires (d'ordre 5). Un axe de symétrie 5 est naturellement associé au nombre d'or $\tau = 2 \cos(2\pi/10) = 1,618\dots$, ce nombre irrationnel correspondant à la longueur de la diagonale d'un pentagone de côté 1. L'image de diffraction présente, en effet, une auto-inflation : la distance entre la première tache de Bragg et l'origine étant 1, les distances suivantes dans la même direction seront τ , τ^2 , $\tau^3\dots$ (fig. 6b). Une introduction aux quasi-cristaux est présentée par Denis Gratias [16]. Nous ne focaliserons ici que sur les similitudes et les différences avec les deux autres membres de la famille des cristaux apériodiques.

Le point commun à l'ensemble de ces matériaux est d'avoir une image de diffraction essentiellement constituée de pics de Bragg, sans présenter la symétrie de translation. D'un point de vue mathématique, pour l'ensemble de ces familles, la symétrie de translation est retrouvée dans des espaces de dimension supérieure à celle de l'espace physique. Une différence majeure entre les quasicristaux et les autres solutions apériodiques concerne la représentation de la fonction atomique le long des directions internes (perpendiculaires) du superspace cristallographique. En effet, cette fonction est une fonction affine ($y = ax+b$) discontinue dans le cas des quasicristaux, définissant un nombre fini de solutions ou « tuiles » [11, 17].

Pour illustrer un tel résultat, nous allons considérer un exemple beaucoup plus simple, la séquence déterministe unidimensionnelle $F(N)$ de Fibonacci. Sous la forme de suite de nombres, elle est obtenue par l'addition des deux nombres précédents, $F(N+1) = F(N) + F(N-1)$, à partir de $F(1) = F(0) = 1 : 1, 2, 3, 5, 8, 13, 21\dots$ Cette séquence est caractérisée par le nombre d'or τ , limite du rapport $F(N+1)/F(N)$ quand $N \rightarrow \infty$.



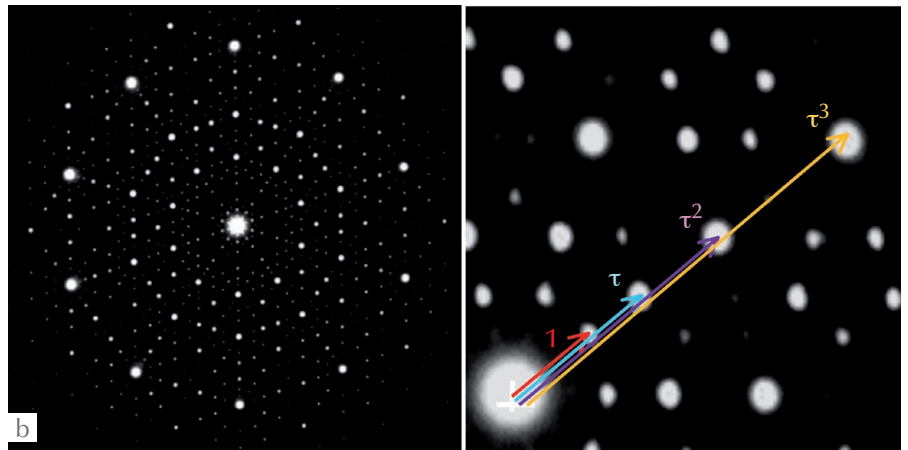
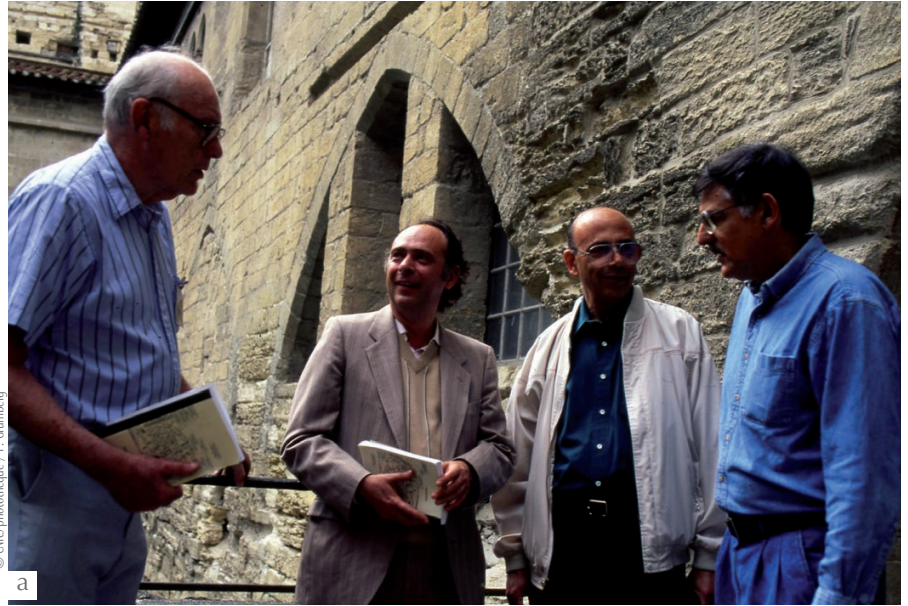
© CMS Photonique / Pascale Lamais

Diffraction de rayons X d'un microcristal de symétrie décagonale, fait d'un alliage d'aluminium, cuivre, cobalt et silicium.

Une telle séquence peut aussi être illustrée par formation d'une suite S de points, résultat de la juxtaposition des deux chaînes précédentes de la série $S(N+1) = S(N) + S(N-1)$. Illustré par des cercles de couleur respectivement rouge et bleu sur la figure 7a, nous obtenons à 1D une séquence aperiodique ordonnée à l'infini. L'addition d'une dimension à cet espace physique de rang 1, permet de montrer cette suite aperiodique comme une coupe d'un espace periodique de rang 2. Cet espace de rang 2 est décrit par une supermaille periodique carrée, dont les côtés verticaux définiraient la couleur rouge des cercles et les côtés horizontaux la couleur bleue. La séquence de Fibonacci est obtenue pour une droite de pente de valeur $1/\tau$ (fig. 7b). La propriété du nombre τ , vérifiant $\tau-1 = 1/\tau$, nous fait apparaître la séquence aperiodique comme la superposition de deux séquences séparément periodiques, incommensurables entre elles puisque la fréquence des cercles rouges est, d'après le théorème de Thalès, τ fois plus grande que celle des cercles bleus.

Cette description, dite des grilles, a été remplacée par une méthode analogue, dite de coupe et projection, développée par A. Katz et M. Duneau en 1985. Dans cette description unidimensionnelle, la surface atomique est un segment et chaque point du quadrillage bidimensionnel possède sa surface atomique (fig. 7c). Le pavage est obtenu par intersection de la droite $E_{//}$ avec les surfaces atomiques concernées.

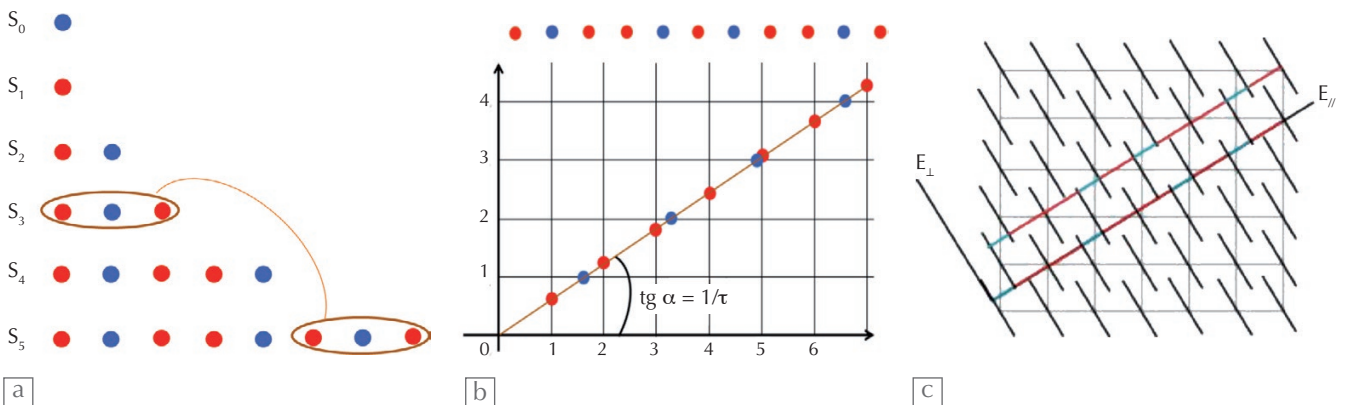
>>>



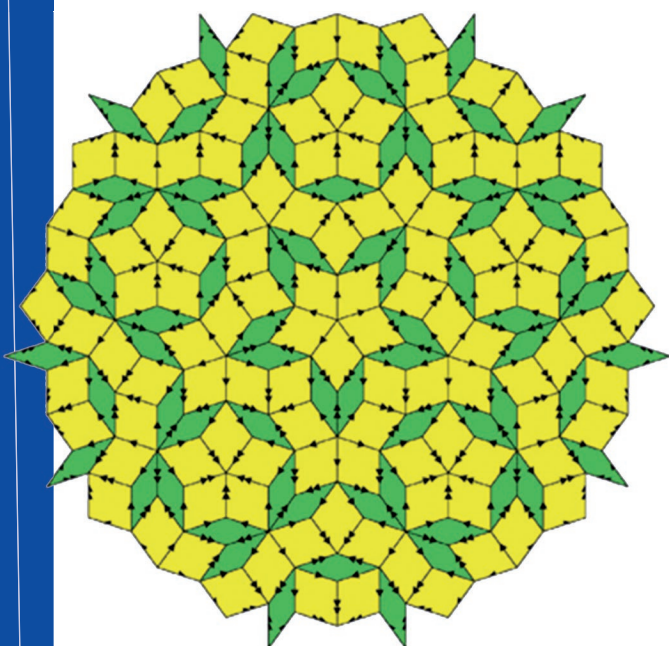
6. La découverte des quasicristaux.

(a) Les auteurs de l'article fondateur des quasicristaux, de gauche à droite : J.W. Cahn, D. Gratias, I. Blech et D. Shechtman.

(b) Images de diffraction d'un quasicristal icosaédrique, présentant une symétrie rotationnelle d'ordre 5 et la propriété d'autosimilarité caractérisée par le nombre d'or τ .



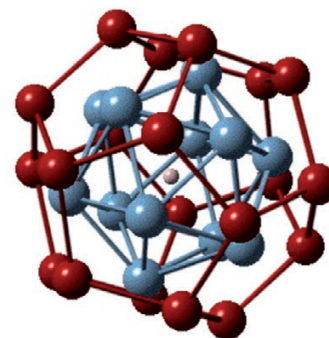
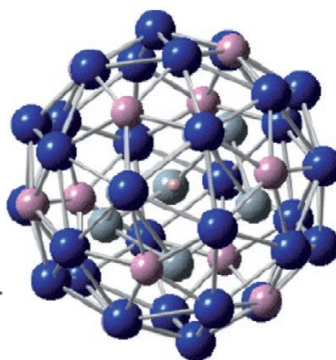
7. Construction de suites aperiodiques. (a) Séquence de Fibonacci générant une suite $S(N+1)$ aperiodique de points de couleur rouge et bleu, par juxtaposition des deux précédentes suites $S(N)$ et, dans l'ellipse orange, $S(N-1)$. (b) Cette suite aperiodique est une coupe par une droite de pente $1/\tau$ d'un espace periodique de rang 2, caractérisé par une supermaille carrée. (c) Méthode dite de la coupe : la surface atomique est un segment parallèle à la direction perpendiculaire du superspace.



8. Pavage de Penrose : coupe aperiodique par un plan d'un espace periodique de rang 4. Il est construit à partir de deux types de losanges, dont les côtés sont de même longueur et les surfaces sont dans le rapport τ .

En 1979, c'est-à-dire avant la découverte des quasicristaux, Roger Penrose avait imaginé des pavages bidimensionnels avec deux tuiles caractérisées par les chiffres 1 et τ , généralisant dans un espace physique à deux dimensions la séquence des deux tuiles de Fibonacci (fig. 8). On montre que le pavage de Penrose est une solution aperiodique résultant de la coupe par un plan d'un espace periodique de rang 4. Cette approche illustre aussi le quasicristal icosaédrique, construit par des briques tridimensionnelles caractérisées, elles aussi, par 1 et τ : ce quasicristal est une coupe d'un superspace periodique de rang 6. Cette représentation periodique dans des superspaces cristallographiques permet aujourd'hui de répondre à la question « où sont les atomes dans un quasicristal ? » (fig. 9).

De nombreux quasicristaux stables sont aujourd'hui synthétisés (fig. 10), ouvrant le champ à de nouvelles études statiques, dynamiques et thermodynamiques de ces matériaux. Bien sûr, comme pour l'ensemble des autres cristaux aperiodiques, periodiques dans des espaces de dimension supérieure, des excitations spécifiques le long de la direction interne aux superspaces sont prédites et observées (les phasons).



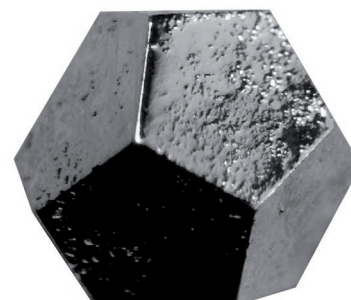
9. Amas atomiques dont est constitué principalement un alliage quasicristallin de type AlMnPd. À gauche, amas de type Mackay (51 atomes) ; à droite, amas de type Bergman (33 atomes).

Conclusion

L'ensemble de ces observations a fondamentalement remis en question notre définition du cristal. Pendant des siècles, la symétrie de translation, par répétition à l'identique d'une maille élémentaire, était la seule façon de penser un ordre à grande distance. De très nombreux exemples dans la nature amènent à ne plus retenir que la seule condition de l'existence d'un ordre à grande distance pour définir un cristal. Ce critère ne peut expérimentalement être vérifié qu'au travers de l'image de diffraction de l'objet. En 1992, l'Union internationale de cristallographie modifie la définition du cristal, la donnant désormais par référence à la signature dans l'espace réciproque, l'espace de Fourier :

“A material is a crystal if it has essentially a sharp diffraction pattern.”

Cette définition a pour objectif d'englober tous les nouveaux matériaux dont le point commun est d'avoir un ordre à grande distance. Elle constitue un critère expérimentalement simple pour classer tel matériau comme étant un cristal ou pas. Le terme « essentiellement » rend compte du fait que ces nouveaux matériaux, comme d'ailleurs aussi les cristaux periodiques, ont des fluctuations spécifiques dynamiques (phasons) ou statiques qui génèrent de la diffusion diffuse, quelquefois significative, en dehors des pics de Bragg. Une rigueur plus mathématique aurait pu être attendue, voire souhaitée, pour décrire un objet aussi magnifique qu'un cristal. Force est de constater qu'une telle définition, aisément utilisable à l'expérience, est encore à trouver. ■



10. Photo d'un quasicristal de Ho-Mg-Zn de forme dodécédrique.

Références

- 1• A. Authier, *Reflète de la physique*, **39** (2014) 24-29.
- 2• A. Guinier, *X-ray diffraction*, Freeman, New-York (1963).
- 3• P.M. Chalkin et T.C. Lubensky, *Principle of condensed matter physics*, Cambridge University Press (1995).
- 4• A. Herpin et al., *C. R. Acad. Sci.*, **249** (1959) 1334.
- 5• E. Brouns et al., *Acta Cryst.* **17** (1964) 614.
- 6• A. Janner et B. Dam, *Acta Cryst. A* **45** (1989) 115.
- 7• P.M. de Wolff, *Acta Cryst. A* **30** (1974) 777.
- 8• T. Janssen et al., dans *International Tables for Crystallography*, Vol. C (ed. A.J.C. Wilson), pp. 907-955, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2006).
- 9• R. Blinc et A. Levanyuk, *Incommensurate phases in dielectrics*, North-Holland (1986).
- 10• P. Monceau, *Advances in physics* **61** (2012) 325.
- 11• T. Janssen, G. Chapuis et M. de Boissieu, *Aperiodic crystals: from modulated phases to quasicrystals*, Oxford University Press (2007).
- 12• S. van Smaalen, *Incommensurate Crystallography*, Oxford University Press (2007).
- 13• B. Toudic et al., *Science* **319** (2008) 69.
- 14• D. Shechtman et al., *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 1951.
- 15• www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2011/advanced-chemistryprize2011.pdf
- 16• D. Gratias, *Reflète de la physique* **29** (2012) 12-16.
- 17• C. Janot, *Quasicrystals: A Primer*, 2^e édition, Clarendon Press, Oxford (1994).