Texte de la 222e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 9 août 2000.

Cristallographie et quasi-cristallographie

par Denis Gratias

Un *cristal* est un solide dont les atomes se répartissent de façon triplement périodique dans l'espace. À cette définition, datant du début du siècle, l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) a ajouté en 1991, celle de *cristal apériodique*, solide sans périodicité tridimensionnelle mais présentant un spectre de diffraction essentiellement discret. Ce sont les phases incommensurables, dont le premier exemple fut découvert en 1936 par Johnson et Linde, et les quasi-cristaux découverts en 1982 par Dany Shechtman. Ces nouveaux venus ont bouleversé le paysage de la cristallographie conduisant à la quasi-cristallographie, ou cristallographie à N dimensions, où N est un entier supérieur à 3.

La cristallographie s'appuie sur la notion de symétrie c'est à dire d'invariance. Celle-ci se rencontre en physique dans de multiples contextes. De la simple invariance géométrique de superposition d'un objet sur lui-même à la définition des grandeurs premières d'un système mécanique ou celle de la forme d'une équation d'état, la symétrie est la traduction rationnelle des redondances de la nature qui en permet une description minimale, nécessaire nulle part mais utile partout. La cristallographie utilise l'expression la plus élémentaire de la symétrie, celle immédiatement visuelle de la géométrie dont les éléments sont les isométries de l'espace euclidien, l'inversion, la rotation, la réflexion dans un miroir, auxquelles s'ajoute, un cristal idéal étant supposé infini, la translation dans l'espace. Déplacer le cristal d'un nombre entier de fois l'une quelconque de ses périodes revient à le superposer exactement ; c'est une opération d'invariance.

L'ensemble de toutes les translations du cristal est la famille des vecteurs s'exprimant comme la somme à coefficients *entiers* des trois périodes de base. On l'appelle le *réseau* ; c'est le groupe de translation du cristal. Les trois vecteurs de base qui engendrent ce réseau définissent un parallélogramme qu'on appelle la *maille élémentaire*. Décrire le cristal à l'échelle microscopique consiste à décrire cette maille en donnant les longueurs de ses cotés, les angles entre trois de ses arêtes concourantes et en précisant ce qu'on appelle le motif, c'est à dire, la nature chimique et les positions des atomes qu'elle contient. Construire le cristal macroscopique se fait ensuite par simple duplication de cette maille à l'infini en la décalant à chaque fois d'un vecteur du réseau. L'objet ainsi obtenu remplit l'espace au sens où chaque maille est adjacente à ses voisines, l'ensemble ne présentant ni interstices ni recouvrements.

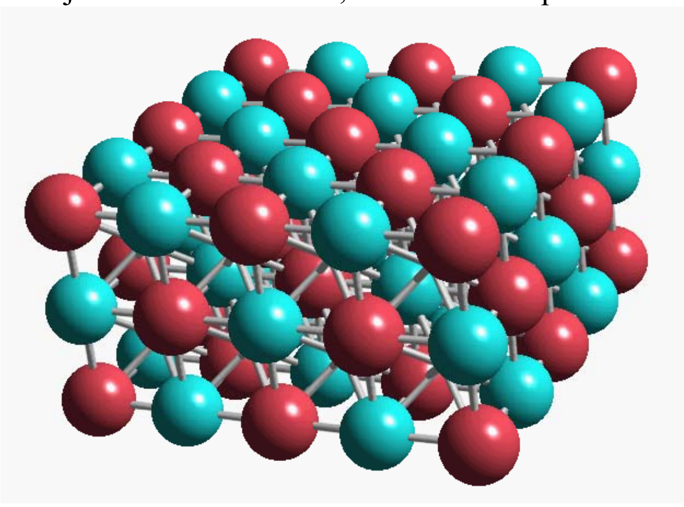


Figure 1 : Un cristal est un assemblage triplement périodique d'atomes: ici quatre mailles cubiques à faces centrées de la structure de NaCl (groupe Fm3m).

L'existence du réseau cristallin a d'importantes conséquences.

- La première est d'ordre géométrique. Les symétries de rotation d'angle θ du cristal laissant le réseau invariant, elles doivent transformer tout vecteur à coordonnées entières en un vecteur à coordonnées entières. Ceci se traduit, à deux et trois dimensions, par la contrainte géométrique que 2cosθ doit être un nombre entier. Ceci n'est satisfait que pour les angles θ = 0, π/3, π/2, 2π/3 et π, et eux seuls: les cristaux ne peuvent présenter que les symétries *binaire* (π), *ternaire* (2π/3), *quaternaire* (π/2) et *sénaire* (π/3). C'est ainsi que les cristaux son classés en sept systèmes cristallins répartis en 32 groupes de symétrie d'orientation et 230 groupes d'espace.

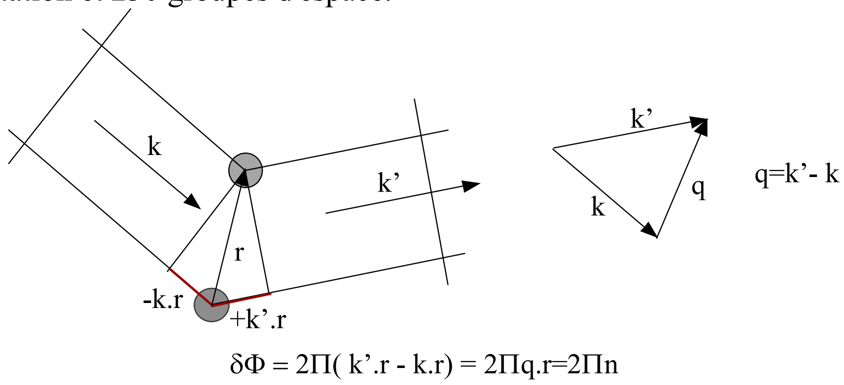


Fig. 2 : Diffraction cristalline: un faisceau incident de vecteur d'onde k n'est réfléchi dans la direction k' par deux motifs quelconques d'un cristal distants de r que lorsque leur différence de marche est un multiple de 2π, soit lorsque le vecteur d'onde q=k'-k est un vecteur du réseau réciproque (voir texte) du cristal.

- La seconde conséquence de la périodicité est d'ordre physique. Quand on envoie un faisceau monochromatique de particules (photons, électrons, neutrons,...) sur un cristal, il se produit un phénomène de *diffraction*; chaque atome du cristal diffuse les particules incidentes dans toutes les directions en sorte que les ondelettes émises se détruisent par interférence sauf lorsque les déphasages entre ondelettes sont tous d'un nombre entier de fois 2π à partir de quoi les interférences sont constructives et donnent naissance à une diffraction. Ce phénomène se produit lorsque le vecteur d'onde différence entre le vecteur d'onde de l'onde incidente et celui de l'onde diffracté est un vecteur dont le produit scalaire avec les translations de réseau est un entier. Les vecteurs d'onde possédant cette propriété forment un réseau, dual du réseau cristallin, qu'on appelle le *réseau réciproque*. Ainsi, pour certaines orientations du cristal, le faisceau incident se scinde en une séries de faisceaux diffractés dont les vecteurs d'ondes appartiennent au réseau réciproque réseau: on dit que le spectre de diffraction est discret. Cette propriété est à ce point fondamentale que l'observation d'un spectre de diffraction discret a été, jusqu'à une période récente, la signature de la périodicité cristalline.

L'annonce, en 1984, de la découverte des quasi-cristaux a eu l'effet d'une révolution : les quasi-cristaux présentent des figures de diffraction constituées de points finement résolus comme les cristaux, mais leur symétrie globale est non cristalline (ceux de Shechtman présentaient celle de l'icosaèdre régulier possédant, entre autres, des axes de symétrie quinaire). La cristallographie se trouvait devant un paradoxe, les quasi-cristaux de Shechtman avaient tous les attributs des cristaux… sauf la périodicité !

Les cristaux *apériodiques* étaient nés.

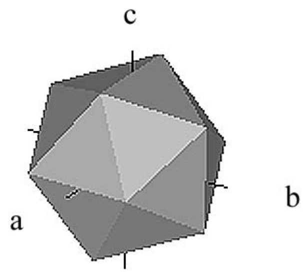


Fig 3 : Figure de diffraction d'électrons d'un alliage icosaédrique montrant une symétrie quinaire incompatible avec la périodicité cristalline.

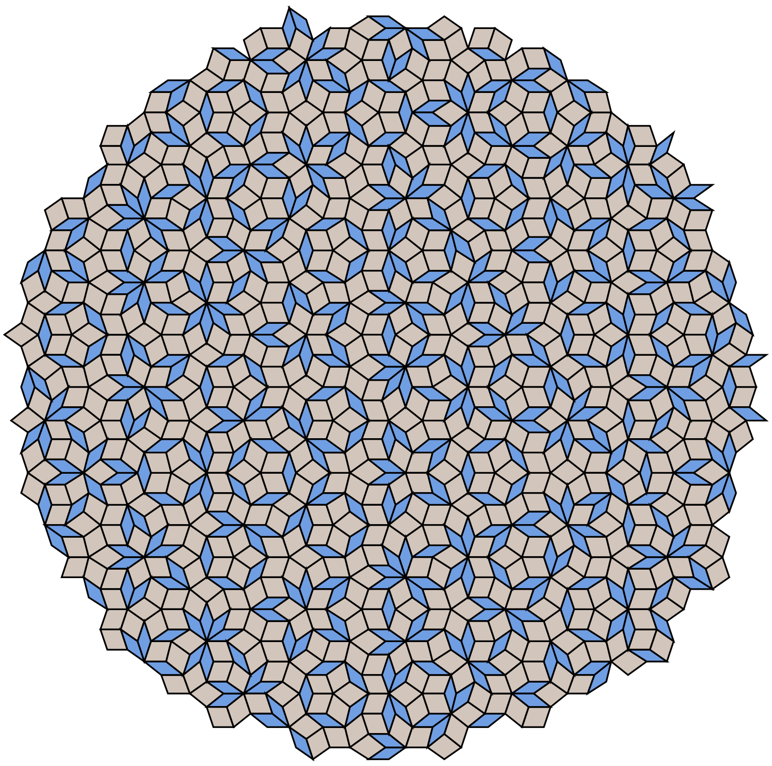


Fig. 4 : Pavage de Penrose de symétrie quinaire archétype bi-dimensionnel de la structure atomique des quasi-cristaux. Ce pavage est constitué de deux tuiles prototype, des losange d'angle aigu respectivement 72°(2π/5) et 36°(2π/10). Malgré les nombreuses figures pentagonales que contient cette figure, il n'existe aucun point qui soit centre d'un axe de rotation quinaire au sens strict. Pourtant les figures de Penrose admettent une véritable symétrie quinaire, pour le physicien, qui n'est pas une symétrie approchée ou une pseudo-symétrie.

L'élaboration d'un formalisme unique incluant cristaux et quasi-cristaux s'est faite dans les quelques mois qui ont succédés à la découverte basée sur la notion de *quasi-périodicité*. Observés au microscope électronique à haute résolution, les quasi-cristaux présentent une remarquable régularité qui, avec les figures de diffraction, témoigne d'un ordre à longue distance. Ces « plus périodiques des solides non périodiques » selon l'expression de Louis

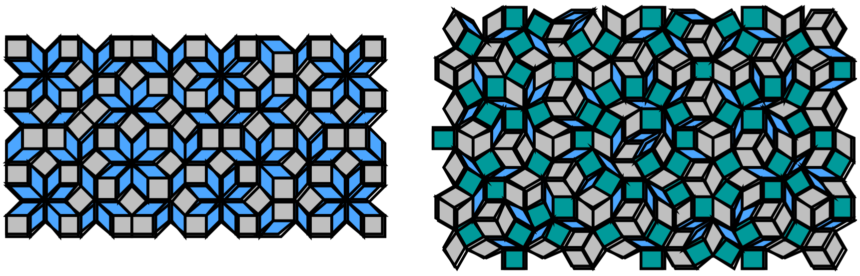
Michel, cachent leurs symétries dans des espaces de plus grande dimension. C'est l'essence de la quasi-périodicité, notion introduite par C. Esclandon en 1899 et développée en 1925 par H. Bohr puis généralisée par A. Besicovic en 1932 dans son ouvrage sur l'étude des fonctions continues presque périodiques. Les fonctions quasi-périodiques correspondent à des restrictions (coupes) à *d* variables de fonctions *périodiques* à N>d variables. Par exemple, la fonction périodique de deux variables x et y de la forme $f(x,y)=\cos(2\pi x) + \cos(2\pi\sqrt{2}y)$ de période 1 selon x et $1/\sqrt{2}$ selon y, est quasi-périodique selon la coupe diagonale x=y, puisqu'elle conduit à la fonction à une variable $F(x)= \cos(2\pi x) + \cos(2\pi\sqrt{2}x)$ qui, elle, n'est pas périodique compte-tenu de l'irrationalité entre les deux périodes.

Fig 5 : Principe de construction d'une séquence mono dimensionnelle quasi-périodique de deux types de segments. (a) on trace une droite de pente irrationnelle sur un réseau carré ; (b) on collecte les sommets supérieurs gauches des carrés intersectés qu'on projette orthogonalement sur la droite ; (c) la séquence de points ainsi obtenue est quasi-périodique et peut être engendrée directement par intersection de petits segments verticaux copiés en chacun des nœuds du réseau avec la droite : c'est la méthode dite de « coupe ».

C'est cette idée très simple de coupe diagonale de fonction périodiques, qui a été mise en œuvre pour construire des ensembles de points distribués de façon quasi-périodique. Ainsi, John Conway propose l'algorithme dit « la méthode des cages » qui se décrit comme suit. On dessine dans le plan un réseau carré simple que l'on intersecte par une droite quelconque de pente tgα-irrationnelle par rapport aux directions de base x et y du réseau **(figure 5a)**. On collecte tous les carrés élémentaires qui sont intersectés par cette droite ; on obtient ainsi une bande de carreaux en escalier où les marches se répartissent de façon uniforme mais non périodique, la pente de la droite étant irrationnelle. On choisit pour chaque carré intersecté un point représentatif, par exemple le sommet supérieur gauche, qu'on projette orthogonalement sur la droite **(figure 5b)**. On obtient ainsi une séquence de segments longs et courts correspondants, selon l'orientation choisie, aux projections sur la droite des sommets bordant les arêtes selon x et selon y des carrés. Un objet périodique du plan a engendré, par coupe d'orientation irrationnelle d'une droite, un objet quasi-périodique à une dimension.

La quasi-périodicité repose sur l'irrationalité de la pente de la droite. Dès que la pente est rationnelle, la séquence est périodique. Un objet quasi-périodique correspond ainsi à une interpolation irrationnelle entre objets périodiques. À une dimension, on peut en engendrer une infinité non dénombrable alors que les séquences périodiques sont, elles, dénombrables. Toute séquence quasi-périodique peut être vue comme la limite d'une suite de séquences périodiques de période croissante construites à partir d'un faisceau de droites dont les pentes (rationnelles) convergent vers le nombre irrationnel caractéristique de la séquence quasi-périodique limite. La proportion de segments courts par rapport aux longs dépend de la pente de la droite et la distribution relative entre longs et courts correspond, par construction, au mélange optimal. Les quasi-cristaux sont aux cristaux ce que les nombres irrationnels sont aux nombres rationnels : ils viennent enrichir la panoplie des solides ordonnés à longue distance[1] et partagent avec les cristaux la totalité de leurs propriétés géométriques, sauf la périodicité.

La version la plus utilisée aujourd'hui de l'algorithme générateur de quasi-cristaux est issue de celle proposée en 1985 indépendamment par M. Duneau et A. Katz en France, V. Elser aux USA et P. Kalugin, L Levitov et M. Kitaev en Russie. Elle consiste, à partir d'un réseau dans un espace de dimension N>d, (ici N=2, d=1) à placer orthogonalement à un hyperplan de dimension d, irrationnellement orienté par rapport au réseau, une collection de volumes bornés (des segments de droite sur la **figure 5c**) de dimension N-d et d'en collecter les intersections avec l'hyperplan : on obtient un ensemble de points qui constituent un pavage quasi-périodique de l'hyperplan.



(a) (b)

Fig. 6 : Exemples de pavages quasi-périodiques du plan de symétrie non cristallographique. (a) pavage octogonal construit à partir de deux tuiles prototypes, un losange d'angle aigu 45° et un carré d'arête de même longueur. (b) pavage dodécagonal construit à partir de trois tuiles élémentaires, deux losanges d'angle aigu respectivement 30 et 60° et un carré. Ce pavage dodécagonal est une sorte de construction hybride entre les systèmes carré et hexagonal.

Cet algorithme appliqué dans des espaces de dimension supérieure à deux conduit, pour le pavage du plan à des constructions admettant toutes les symétries d'ordre n (rotation de $2\pi/n$) possibles et non plus les seules symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6 autorisées par les lois de la cristallographie. À titre d'exemples, la **figure 6**, montre deux pavages du plan de symétrie de rotation d'ordre n=8 (octogonal) et 12 (dodécagonal).

Tous ces pavages partagent la propriété dite d'uniformité : toute partie finie du pavage se répète quasi-périodiquement un nombre infini de fois dans le pavage. Ainsi, toute partie finie aussi grande que l'on veut de la séquence à une dimension de la **figure 5c** se répète régulièrement le long de la séquence de façon quasi-périodique. La distance moyenne de

[1] Enrichir seulement, car la quasipériodicité n'épuise pas toutes les solutions ordonnées possibles, loin s'en faut ! De très nombreux autres algorithmes déterministes de complexité finie existent qui donnent naissance à des objets parfaitement ordonnés à longue distance et qui ne sont ni périodiques ni quasipériodiques.

répétition dépend de la partie choisie et croît avec la taille de celle-ci. Dans les cristaux, cette distance est constante, indépendante de la partie considérée, et est égale à la période du réseau. Une conséquence remarquable de cette propriété est que le nombre de configurations différentes dans une boule de rayon r fini d'un quasi-cristal est fini ; on peut ainsi classifier de manière exhaustive tous les environnements locaux des tuiles autour d'un point.

Le second théorème fondamental est relatif à l'action d'un déplacement vertical de la droite de coupe. Nous considérons cette fois deux séquences obtenues par deux droites de coupe distinctes parallèles. Nous supposons que le déplacement vertical qui fait passer de l'une à l'autre est générique et les deux séquences ainsi obtenues sont non superposables. Le théorème d'isomorphisme local stipule que[2] toute partie finie de l'un des pavages se retrouve dans l'autre et réciproquement. Avec le théorème d'uniformité, nous voyons que les deux pavages sont essentiellement indiscernables… sauf à l'infini ! Nous ne pouvons pas les distinguer l'un de l'autre par examen d'une partie finie de pavage, aussi grande soit-elle. Ils sont localement isomorphes.

Peut-on dire que les figures de Penrose admettent une symétrie quinaire ? La réponse est oui, mais dans un sens un peu différent de celui de superposition géométrique d'un objet sur lui-même, il s'agit ici de quasi-symétrie notion issue des deux théorèmes précédents, uniformité et isomorphisme local.

Pour en comprendre le sens, examinons d'abord la plus simple des symétries cristallines : celle de translation de réseau. Considérons pour cela la séquence quasi-périodique de la **figure 5c** que nous déplaçons par rapport à elle-même d'une quantité égale à la distance entre deux quelconques de ses points.

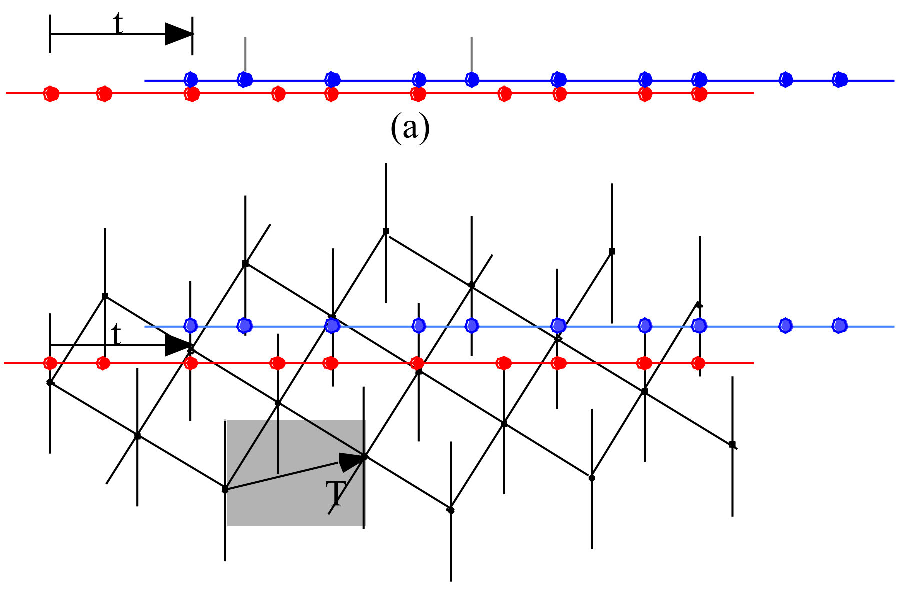


Fig. 7 : Décaler une séquence quasi-périodique d'une translation t, entre deux quelconques de ses points ne conduit pas à une invariance exacte bien qu'un nombre infini de points se superposent. La séquence translatée est engendrée en décalant la droite de coupe rouge de la translation T du réseau à deux dimensions dont la composante horizontale correspond à la translation t originale.

[2] sous réserve que l'ensemble des points image orthogonal des pavages soit uniformément dense ce qui est le seul cas que nous considérons ici.

Nous observons (**figure 7a**) qu'alors, une fraction seulement des points se superposent. Si nous comptons le nombre n de points en superposition dans un intervalle de taille d et le nombre total N de points dans l'intervalle, nous constatons que le taux de recouvrement, mesuré par le rapport n/N, tend vers une limite non nulle : un nombre infini de points sont superposés.

L'explication en est simple : la translation t étant la distance entre deux points existants de la séquence, elle est donc égale à la composante horizontale du vecteur *T* qui relie les nœuds du réseau carré portant les segments verticaux ayant donné naissance aux deux points en question. La séquence translatée peut être ainsi obtenue en déplaçant la droite de coupe rouge, **figure 7b**, d'une distance égale à la composante verticale du vecteur *T* pour donner la droite bleue. Ramenées à une même origine, les deux séquences sont localement isomorphes. Les points communs entre la séquence et sa translatée sont donc engendrés par les segments verticaux qui sont simultanément intersectés par les droites rouge et bleu. Pour connaître le taux de recouvrement, il suffit de faire glisser (rectangle grisé sur le bas de la **figure 7b**) le long de l'horizontale les deux segments prototypes décalés l'un par rapport à l'autre du vecteur *T* pour les amener sur une même verticale : leur partie commune est un petit segment dont la longueur divisée par celle du segment prototype donne le taux de recouvrement qui, selon les points initiaux choisis, varie ainsi de 0 à 1 bornes excluses[3]. Plus la composante verticale du vecteur T est faible, plus la séquence et sa translatée ont de points communs. Pour les engendrer, il suffit d'appliquer l'algorithme de coupe en choisissant ce petit segment commun comme segment prototype : l'ensemble des points communs est une séquence quasi-périodique : le recouvrement partiel s'étend donc de façon régulière à l'infini[4].

Peut-on qualifier la translation t d'opération de symétrie ? Puisque appliquer cette translation est équivalent à déplacer la droite de coupe verticalement, effectuons un déplacement vertical infinitésimal. La projection des nœuds du réseau carré sur la verticale étant un ensemble dense de point, il existe un endroit où la droite de coupe intersecte un segment générateur au voisinage immédiat d'une de ses extrémités. La translation infinitésimale a pour effet d'éliminer cette intersection au profit d'une nouvelle provenant du segment générateur dont l'une des extrémités se projette sur une droite verticale au même point que celle du segment précédent: un point de la séquence « saute » d'un site à un autre proche voisin (*phason*). Cette situation critique se produit lorsque la droite de coupe passe au centre d'un carré et donc lorsque la séquence admet un centre de symétrie à égale distance des deux points de saut. Ainsi, la configuration où l'on choisit le point de droite pour compléter la séquence est équivalente à celle où l'on choisit le point de gauche : elles se déduisent l'une de l'autre par inversion autour du centre. Un déplacement vertical fini consiste à appliquer une infinité de fois ce processus élémentaire autour d'une infinité de centres d'inversion différents. Nous désignerons ainsi par opération de quasi-symétrie, « toute opération de symétrie de l'ensemble formé par les segments générateurs distribués sur le réseau carré et qui transforme la séquence en une autre localement isomorphe en laissant une fraction finie des points invariants. »

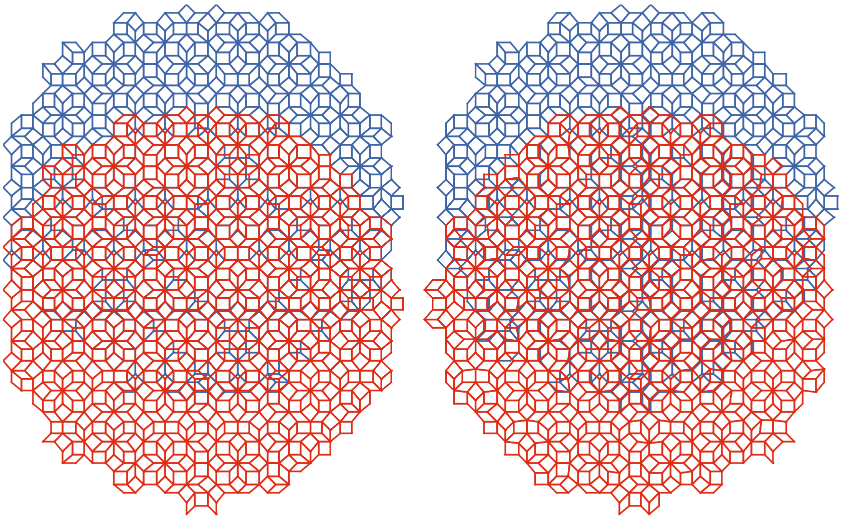
Ceci se retrouve à l'identique pour les pavages quasi-périodiques à deux et trois dimensions. Ainsi, la **figure 8a** montre la superposition d'un pavage octogonal sur lui-même

---

[3] Tout vecteur du réseau carré admet une composante verticale non nulle car la droite de coupe est orientée irrationnellement par rapport au réseau ; ceci exclut un taux de recouvrement strictement égal à 1 comme pour les cristaux qui correspondent, dans ce contexte, a une orientation rationnelle. Quant à un taux de recouvrement nul, il est exclu par hypothèse puisque les deux points définissant la translation sont des points de la séquence et donc correspondent aux intersections simultanées de deux segments prototypes dont les projections sur une droite verticale ont donc une partie commune non-nulle.

[4] C'est cette propriété (ordre à longue distance) qui confère le caractère ponctué (pics de diffraction) du spectre de diffraction de la séquence.

après translation. On peut, de même, effectuer une rotation de 2π/8 du pavage autour de l'un quelconque de ses points **(figure 8b)**. La superposition conduit à un nombre infini de points en superposition et les deux pavages sont localement isomorphes.



(a) (b)

Fig. 8 : Superposition d'un pavage octogonal sur lui-même après (a) une translation du pavage, (b) une rotation de 2π/8 *autour d'un point du pavage. Contrairement au cas des cristaux, on n'obtient pas une superposition complète, mais un nombre infini de points tombent néanmoins en coïncidence : le taux de recouvrement (fonction d'auto corrélation) du pavage ne décroît pas à l'infini, ce pavage est ordonné à longue distance et possède une symétrie d'ordre 8.*

Le sens physique de la quasi-symétrie est le suivant. Considérons deux copies d'un même pavage, par exemple octogonal, et faisons subir à l'une une rotation de 2π/8 autour d'un point quelconque du pavage. Prenons-en une partie finie aussi grande que l'on veut. Les deux pavages étant localement isomorphes, cette partie se retrouve une infinité de fois dans l'autre pavage : nous ne pouvons pas les différentier par examen local ; ils sont localement indiscernables. En ce sens, la rotation de 2π/8 est bien une opération de symétrie du pavage. De même, toute configuration de taille finie dans un pavage octogonal se retrouve, avec la même fréquence, selon toutes les orientations équivalentes de l'octogone.

Ainsi, de la notion classique de symétrie, opération d'invariance par superposition globale d'un objet, nous sommes passés, avec les quasi-cristaux, à une notion plus souple, une sorte de version « locale » de la symétrie, où l'invariance se traduit par une superposition à l'échelle locale de toutes les parties finies de l'objet qui se redistribuent sous l'action de l'opération de symétrie en respectant leurs fréquences d'apparition initiales. Mais n'est-ce pas finalement cela le sens profond de la symétrie spatiale en physique ? Ce qui importe en effet n'est pas l'invariance de la façon dont les atomes se distribuent dans leur ensemble mais celle, plus subtile, de la façon dont ils se disposent *les uns par rapport aux autres*. Les opérations de quasi-symétrie respectent cette seconde invariance à toute échelle finie. À cet égard, elles sont pour le physicien, parfaitement équivalentes aux symétries cristallines. Les pavages de Penrose admettent bien une symétrie pentagonale au sens où leurs propriétés physiques sont les mêmes dans toutes les directions équivalentes du pentagone régulier. Ainsi, symétrie géométrique et équivalence physique ont cessé, avec les quasi-cristaux, d'être synonymes pour le physicien, l'équivalence physique étant plus permissive que la symétrie géométrique : il n'est pas nécessaire que l'ossature atomique soit géométriquement invariante pour qu'il y ait symétrie ; une opération est dite de symétrie si elle engendre un objet image qui est partout localement indistinguable de l'objet initial.