

Quasicristaux : la symétrie interdite ?

Les cristaux

« De nombreuses substances naturelles ou produites par des opérations chimiques ont la forme de solides bornés par des surfaces planes et possèdent une tendance à se séparer, quand ils sont cassés, dans la direction de plans parallèles aux bords ou faisant avec ces derniers des angles particuliers. De tels solides sont appelés cristaux. » (William Miller, *A treatise on crystallography*, 1839)

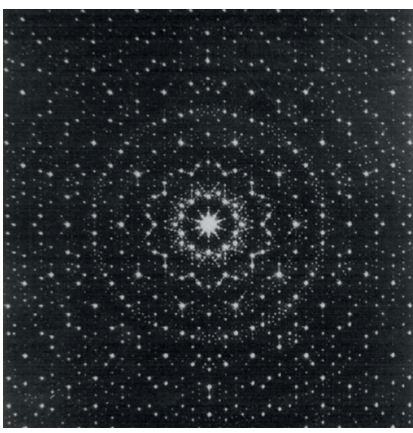
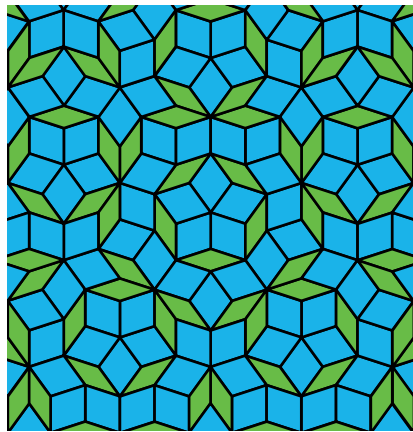
Comprendre ces propriétés est un défi pour les savants des XVIII^e et XIX^e siècles. En 1840, Gabriel Delafosse émet l'hypothèse qu'un cristal est formé de briques élémentaires placées aux nœuds d'un réseau, autrement dit, répétées selon trois directions indépendantes. Révisant le travail de Moritz Frankenheim, Auguste Bravais démontre en 1849 que les réseaux se groupent en sept systèmes et quatorze classes, distingués selon les symétries qu'ils présentent.

Cette hypothèse est confirmée par les expériences menées par Max von Laue et par Bragg père et fils : un cristal diffracte les rayons X, et les figures de diffraction présentent une série de tâches régulièrement disposées (prix Nobel de physique en 1914 et 1915).

Un nouvel état de la matière solide

Le 8 avril 1982, Dan Shechtman fit diffracter des rayons X sur un alliage obtenu en refroidissant très brutalement une goutte d'un mélange d'aluminium et de manganèse. L'image qu'il obtint était un ensemble discret de tâches présentant un axe de symétrie d'ordre 5. L'alliage obtenu n'était donc pas un cristal. Mais ce n'était pas non plus un verre (matériau amorphe, dans lequel les atomes ou les molécules sont disposés sans ordre apparent), car les verres ne produisent pas de figure de diffraction. Inquiet des réactions de la communauté scientifique, Shechtman mit deux ans avant de se décider à publier son travail, intitulé *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*.

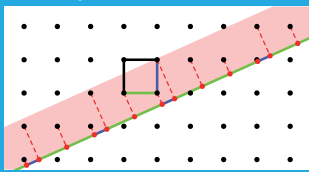
Depuis, de nombreux autres matériaux similaires ont été découverts, dont même un existant dans la nature. Pour cette découverte qui a « fondamentalement changé comment les chimistes perçoivent la matière solide » (rapport du comité Nobel), Shechtman obtint le prix Nobel de chimie en 2011.



pavage de Penrose et son image de diffraction.

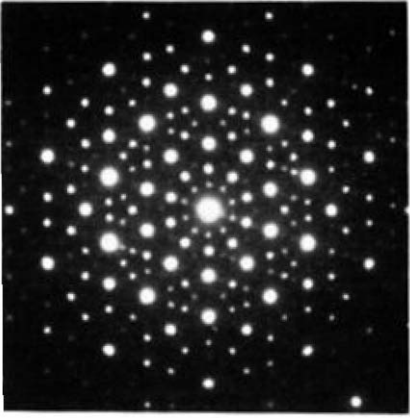
Couper et projeter

Une méthode populaire pour produire des pavages quasipériodiques en dimension d consiste à utiliser un espace E de dimension n supérieure à d. Dans E, on choisit un espace F de dimension d et un réseau R. On sélectionne les points de R proches de F, et on les projette sur F. Ces points forment les sommets d'un pavage de F. Les faces de ce pavage sont les projections sur F des faces d-dimensionnelles de la maille de R. Si F est orienté de façon irrationnelle par rapport à R, alors le pavage est aperiodique. La figure ci-contre illustre le cas d=1, n=2 : le pavage de la droite est réalisé à l'aide de deux tuiles. Le pavage de Penrose peut être obtenu de cette façon avec d=2, n=5 : la maille de R est ici un cube de dimension 5, et la symétrie d'ordre 5 s'obtient en faisant tourner ce cube autour de sa grande diagonale.



La symétrie d'ordre 5, paria de la cristallographie

Les réseaux de dimension 3 ne possèdent jamais d'axe de symétrie d'ordre 5. Cela peut se voir en étudiant la classification de Bravais. Un argument direct, mais plus abstrait, consiste à démontrer qu'il n'existe pas de matrice M de taille 3 x 3, à coefficients entiers, d'ordre 5. Dans le cas contraire en effet, $e^{i2\pi/5}$ ou $e^{i4\pi/5}$ serait valeur propre de M, donc serait racine du polynôme caractéristique de M. Ce dernier étant à coefficients entiers, il doit donc être multiple du polynôme minimal sur $\mathbb{Q}$ de $e^{i2\pi/5}$ ou de $e^{i4\pi/5}$, qui est $X^4 + X^3 + X^2 + X + 1$. Cela n'est pas possible puisque le polynôme caractéristique est de degré 3 (la dimension de l'espace).



© APS

Les défis posés par les quasicristaux

Un quasicristal est donc un matériau solide dont les atomes forment des motifs qui se répètent sur de grandes distances, mais pas de façon périodique. Plusieurs problèmes se posent. Les métallurgistes veulent connaître précisément la position des atomes dans l'espace. Les physiciens souhaitent comprendre les propriétés physiques (conductivité thermique ou électrique, tension superficielle, variation selon la température) : la théorie des bandes électroniques, classique en physique des solides et servant de base à toute l'électronique, utilise de façon cruciale l'hypothèse de périodicité et est donc réservée aux matériaux cristallins. Les mathématiciens aimeraient bien savoir classer les motifs d'atomes fournissant des images de diffractions avec des tâches isolées.

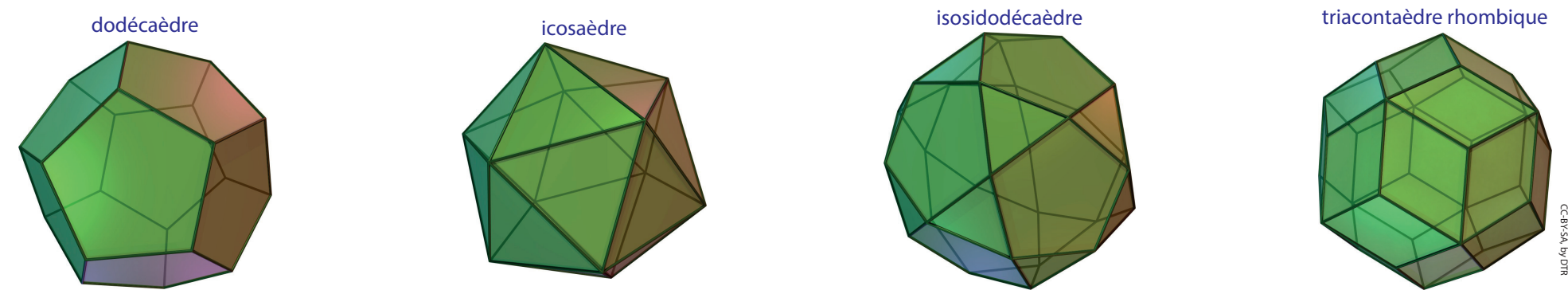
Dans les années 1960-70, les mathématiciens Hao Wang, Robert Roger, Raphael Robinson et Roger Penrose s'intéressent aux pavages non périodiques du plan par des familles finies de polygones. Le pavage de Penrose présente des motifs qui se répètent sur de grandes distances, mais pas de façon périodique, et possède une symétrie d'ordre 5. En 1982, le cristallographe Alan Mackay publie le cliché de diffraction (obtenu expérimentalement) de la figure formée par les sommets du pavage de Penrose : on obtient des tâches discrètes, avec une symétrie d'ordre 5 !

Les cousins de l'icosaèdre

En 2007, Hiroyuki Takakura, Cesar Pay Gómez, Akiji Yamamoto, Marc de Boissieu et An Pang Tsai ont déterminé la structure du quasicristal formé par l'alliage binaire ytterbium-cadmium. Les atomes sont essentiellement groupés dans des amas. Chaque amas est formé de cinq couches emboîtées comme des pelures d'oignon. Au centre, quatre atomes de cadmium occupant les sommets d'un tétraèdre régulier. Puis vingt atomes de cadmium aux sommets d'un dodécaèdre régulier. Puis douze atomes d'ytterbium aux sommets d'un icosaèdre régulier. Puis trente atomes de cadmium aux sommets d'un icosidodécaèdre. Enfin, à l'extérieur, quatre-vingt-douze atomes de cadmium disposés sur les sommets et sur les milieux des côtés d'un triacontaèdre rhombique. Ces amas soit sont collés entre eux le long d'une face, soit partagent un rhomboèdre obtus. La structure est complétée par des rhomboèdres, qui bouchent les interstices entre les amas, et peuvent apporter un atome supplémentaire d'ytterbium.

L'apparition de l'icosaèdre et de ses cousins n'est probablement pas fortuite. En fait, on s'aperçoit très vite qu'au contact d'une balle de ping-pong, on peut mettre jusqu'à douze autres balles de ping-pong. Ces douze balles seront régulièrement disposées si elles forment les sommets d'un icosaèdre régulier. Transposant cette observation au monde microscopique, on conçoit que quand on refroidit une population d'atomes identiques, les atomes commencent parfois par se grouper les uns autour des autres en formant des amas ayant une symétrie icosaoédrale. Ceci reste vrai tant que les amas restent de taille modeste (moins de deux mille atomes). Au delà, des lacunes apparaissent dans la structure, et la thermodynamique privilégie les structures de cristal.

Pour conclure : avez-vous remarqué que l'icosaèdre possède un axe de symétrie d'ordre 5 ?



L'icosidodécaèdre remonte à l'Antiquité (Archimède). Les milieux des arêtes d'un icosaèdre forment l'ensemble des sommets d'un icosidodécaèdre. Les centres des faces d'un icosidodécaèdre forment l'ensemble des sommets d'un triacontaèdre rhombique. Enfin, le triacontaèdre rhombique est une projection en dimension 3 d'un cube de dimension 6.

