

LES QUASI-CRISTAUX OU LES SYMÉTRIES CACHÉES DE LA NATURE

Couronnée du prix Nobel de chimie en 2011, la découverte de « cristaux impossibles » dans des alliages a révolutionné la compréhension de la structure des solides. Une aventure scientifique retracée par **Denis Gratias**, qui y a contribué.

CRISTALLOGRAPHIE

Dans le cadre de notre partenariat avec l'Académie des sciences, les académiciens nouvellement élus fin 2019 présentent un éclairage sur leur discipline et ses enjeux scientifiques, éthiques, politiques et sociétaux, à travers leur expérience personnelle.

Le 8 avril 1982. Stupeur du chercheur israélien Daniel Shechtman, à l'Institut de métallurgie du National Bureau of Standards (États-Unis). Alors que le faisceau du microscope électronique traverse une feuille de quelques centaines de nanomètres d'un alliage d'aluminium et de manganèse rapidement solidifié, la figure de diffraction qu'obtient le scientifique est de symétrie... pentagonale. Imaginait-il déjà que, vingt-neuf ans plus tard, sa découverte de ce que l'on appellera les quasi-cristaux lui vaudrait le prix Nobel de chimie ?

Il faut dire que l'observation d'une telle symétrie remettait en cause le principe fondamental de la cristallographie, la périodicité cristalline, posé dès l'origine de la discipline. En 1784, l'abbé René Just Haüy (1743-1822), de l'Académie royale des sciences et professeur d'humanités dans l'université de Paris, publie son « Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées ». Il y développe l'hypothèse que les cristaux sont des solides formés de briques élémentaires microscopiques toutes identiques se répartissant de façon périodique, c'est-à-dire répétitive et régulière, à l'instar d'une planche de timbres, dans

les trois directions de l'espace, sans interstices ni recouvrements. Cette idée lui serait venue alors que, étudiant un cristal de sa collection, il l'aurait laissé tomber par mégarde, le brisant en mille morceaux. La consternation passée, il eut la curiosité d'observer les morceaux pour constater que tous, malgré leurs tailles et leurs formes différentes, présentaient les mêmes angles entre facettes contiguës, bien définis et typiques de la substance. Il venait de découvrir que la symétrie d'un cristal se lit dans les angles entre les facettes et non dans leurs formes macroscopiques.

Il s'aperçut aussi qu'on pouvait calculer ces angles à partir d'un petit nombre d'entre eux correspondant à des rotations de 180° , 120° , 90° et 60° , à l'exclusion de toutes les autres ; ces rotations sont les seules compatibles avec des édifices périodiques. Ainsi, réaliser un dallage périodique à deux dimensions – comme le carrelage d'une cuisine – avec des dalles identiques n'est possible que si celles-ci ont la symétrie

L'idée générale, énoncée dans les plus grands textes de cristallographie, que tout solide diffractant les rayons X est nécessairement un cristal, est tout simplement fausse.



DIDIER GOUPY / SIGNATURES

PROFIL

Directeur de recherche CNRS émérite à l'Institut de recherche de chimie Paris, **Denis Gratias** est membre de l'Académie des sciences. Spécialiste de cristallographie, il est impliqué dans la découverte des quasi-cristaux, annoncée en 1984 dans l'article fondateur cosigné avec le découvreur Daniel Shechtman, un champ de recherche pluridisciplinaire qui ne cesse de se développer depuis.

du losange, du rectangle, du carré ou de l'hexagone régulier, à l'exclusion par exemple de pentagones réguliers, qui laissent des interstices, ou d'octogones réguliers, qui, à l'inverse, engendrent des superpositions entre polygones proches voisins.

LE CRISTAL IMPOSSIBLE

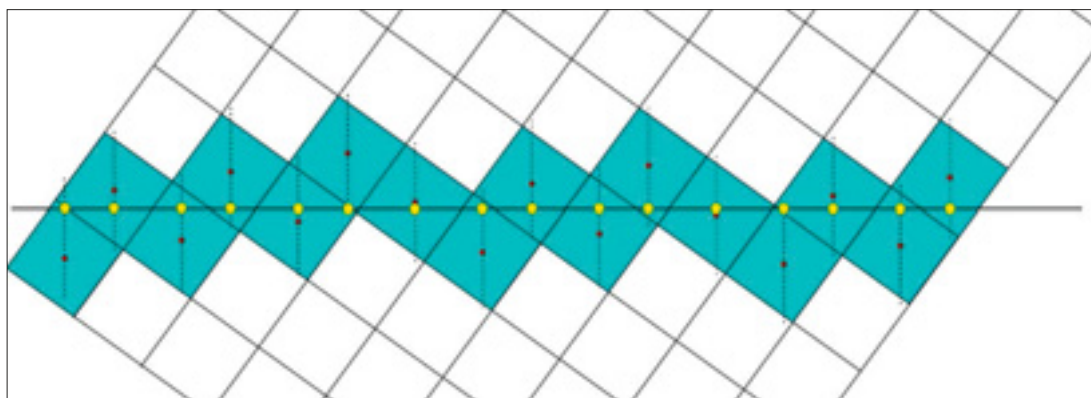
Un cristal présentant une symétrie d'ordre 5 : la découverte de Shechtman tenait de l'impossible. Le faisceau incident du microscope était en effet scindé en une série de faisceaux diffractés, chacun dans une direction bien définie, signature de périodicité, mais se distribuant selon une symétrie pentagonale, elle-même incompatible avec la périodicité.

Il faudra deux ans pour que ce paradoxe apparent trouve son explication : la périodicité est une condition suffisante pour que le phénomène de diffraction se produise, mais elle n'est pas une condition nécessaire ! L'idée générale, énoncée dans les plus grands textes de cristallographie, que tout solide diffractant les rayons X est nécessairement un cristal est tout simplement fautive.

On doit à Michel Duneau et André Katz, chercheurs au Centre de physique théorique de l'École polytechnique (concomitamment aux Russes Pavel Kalugin, Andrei Kitaev et Leonid Levitov, et à l'Américain Veit Elser), d'avoir explicité l'ordre qui régit le solide de Shechtman. Il s'agit de la quasi-périodicité, cas particulier de la presque périodicité dont la théorie mathématique pour les fonctions continues date de 1925-1926 sous la plume du mathématicien Harald Bohr, frère de Niels, le célèbre physicien.

Une construction géométrique simple permet de comprendre l'essence de la quasi-périodicité (voir figure ci-dessous). On trace sur une feuille de papier quadrillé une droite quelconque, c'est-à-dire ne passant (au plus) que par un seul sommet des carrés du quadrillage. On dit alors que cette droite est orientée de façon irrationnelle par rapport au réseau du quadrillage. On collecte ensuite tous les carrés qui sont intersectés par la droite (en bleu) et on projette leur centre (en rouge) sur la droite. On obtient ainsi une collection de points (en jaune) – qui peuvent représenter les atomes du solide – définissant un pavage de la droite avec deux segments prototypes : un segment court (C) lorsque les deux points projetés voisins sont issus de deux carrés consécutifs s'empilant vers le haut, et un segment long (L) lorsque les deux carrés s'empilent vers le bas.

Comme la droite est orientée de façon irrationnelle avec le réseau du quadrillage, la séquence de segments L et C ainsi obtenue est un pavage quasi périodique)))



On trace une droite quelconque sur un papier quadrillé et on collecte les centres (rouges) des carrés intersectés (bleus) qu'on projette sur la droite. Si la droite est orientée de façon irrationnelle par rapport aux axes du quadrillage, la séquence (jaune) obtenue est une suite quasi périodique de segments courts (C) et longs (L), ici de gauche à droite : CLCLLLCLLLCLC...

La recherche sur les quasi-cristaux aura été un remarquable exemple de pluridisciplinarité, depuis les mathématiques jusqu'à la physico-chimie des matériaux, et où chacun a fait l'effort d'écouter l'autre.

» de la droite de coupe par deux segments prototypes L et C à partir d'un pavage bidimensionnel périodique, le quadrillage initial de la page.

D'une façon générale, un objet quasi périodique est l'empreinte d'un objet périodique défini dans un espace de grande dimension (5, 6, voire plus) dans un espace de plus basse dimension (2, 3), cette empreinte étant effectuée selon une orientation irrationnelle par rapport aux périodes de l'objet – autrement dit « ne tombant pas juste » avec les périodes.

Duneau et Katz, appliquant ce principe au cristal impossible de Shechtman, ont fait la démonstration qu'il pouvait être décrit comme l'empreinte quasi périodique tridimensionnelle d'un objet périodique dans un espace de dimension 6. Shechtman avait ainsi observé le premier quasi-cristal, abréviation de cristal quasi périodique, terme introduit fin 1984 par Dov Levine et Paul Steinhardt. En fait, le quasi-cristal a été inventé, sauf le nom, en 1972, par le grand mathématicien français Yves Meyer, qui en avait prévu toutes les caractéristiques, dont le spectre de diffraction, mais dont les écrits n'avaient pas été diffusés dans le monde des cristallographes d'alors ! Heureusement, de nos jours, la communauté scientifique internationale ne s'y est pas trompée, qui classe ces quasi-cristaux dans la catégorie générale des ensembles de Meyer (Meyer Sets).

La simplicité de construction d'un pavage quasi périodique ne doit pas occulter les problèmes délicats qu'elle pose. En effet, la symétrie cachée du quasi-cristal n'apparaît qu'au prix de l'ajout de dimensions supplémentaires dans la description de l'objet, autant de degrés de liberté fictifs qui ne doivent avoir aucune incidence sur ses propriétés physiques. Ainsi, faire glisser verticalement la droite de la figure (voir page précédente) revient à substituer par endroits un carré par un autre de part et d'autre de la droite et transformer ainsi la suite de segments L-C en C-L ou réciproquement. On peut engendrer ainsi un nombre infini de séquences. Mais sont-elles différentes ? Il existe un magnifique théorème qui stipule que toute partie finie de l'une se retrouve dans les autres et avec la même fréquence : il y a superposition locale entre toutes ces séquences et aucun moyen d'investigation physique de portée finie ne permet de les différencier, elles sont localement indiscernables et physiquement équivalentes.

L'autre question fondamentale toujours en suspens est celle de la propagation de l'ordre dans les solides

quasi cristallins : comment un carreleur peut-il poser des tuiles de façon non périodique sans l'aide du modèle ? Des règles d'incidence existent qui interdisent certaines configurations et conduisent, si elles sont satisfaites partout, à un pavage quasi périodique parfait. Mais ces règles ne sont pas suffisantes pour assurer la croissance : à de nombreux endroits le carreleur, en les respectant, arrive à une impossibilité géométrique ou a le choix entre plusieurs solutions, la bonne dépendant de choix effectués préalablement à d'autres endroits. Le pavage quasi périodique est obtenu finalement après un nombre exponentiellement croissant d'essais et erreurs !

DES APPLICATIONS POTENTIELLES DE CES NOUVEAUX MATÉRIAUX

Peu après la publication de Shechtman, A.-P. Tsai et son équipe découvrirent en quelques années de nombreux quasi-cristaux dans des alliages métalliques ternaires et binaires. Ces alliages, dont beaucoup sont à base d'aluminium, sont remarquablement durs et cassants et, pour la plupart, de très mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Ainsi, le quasi-cristal constitué d'un mélange d'aluminium, de cuivre et de fer présente une résistivité (1) à basse température un million de fois supérieure à celle de ses constituants. L'idée est donc de pouvoir utiliser ces nouveaux composés comme revêtements de surface, soit pour augmenter la dureté de certains outils en mécanique (mèches de forage, outils de fraisage) ou en chirurgie (lames de bistouri, scalpels), soit pour en faire un isolant thermique à basse température, par exemple sur les surfaces des parois des containers utilisés pour le transport et le stockage des gaz liquéfiés.

Au-delà de ces applications, la recherche sur les quasi-cristaux aura été un remarquable exemple de pluridisciplinarité, depuis les mathématiques jusqu'à la physico-chimie des matériaux, et où chacun a fait l'effort d'écouter l'autre : une époque féconde où la recherche fondamentale offrait aux chercheurs le temps nécessaire pour approfondir leurs réflexions sans avoir à en justifier l'utilité à chaque pas... ★

(1) La résistivité mesure l'aptitude d'une substance à s'opposer à la circulation du courant électrique : plus elle est faible, plus le matériau est conducteur.

EN SAVOIR PLUS

Le site de l'Académie des sciences : WWW.ACADEMIE-SCIENCES.FR

En ligne : le dossier « **Les mille atouts de la cristallographie** » du « CNRS le Journal », 2014. <https://lejournal.cnrs.fr/dossiers/les-mille-atouts-de-la-cristallographie>



« **La Magie des matériaux** », de Michel Duneau et Christian Janot. Odile Jacob, 1996.