

PAVAGES QUASI PERIODIQUES ET CRISTAUX ICOSAEDRIQUES

La découverte à l'automne 84 d'un alliage d'aluminium et de manganèse présentant la symétrie de l'icosaèdre a suscité une intense activité tant chez les expérimentateurs que chez les théoriciens. Rappelons que l'icosaèdre est l'un des cinq solides platoniciens, les autres étant le tétraèdre, le cube, l'octaèdre (6 sommets, 8 faces, dual du cube) et le dodécaèdre (20 sommets, 12 faces, dual de l'icosaèdre). L'icosaèdre a 12 sommets, 30 arêtes et 20 faces triangulaires identiques et son groupe de symétrie contient 60 éléments correspondant à 6 axes d'ordre 5, 15 axes d'ordre 2 et 10 axes d'ordre 3.

Les alliages en question sont caractérisés par la présence simultanée d'un ordre positionnel à grande distance, attesté par des figures de diffractions très « piquées » (comme dans les structures cristallines) et de la symétrie du groupe de l'icosaèdre qui apparaît dans l'organisation des pics de Bragg. Or cette symétrie est interdite pour des structures périodiques : à cause des axes d'ordre cinq que contient ce groupe, il est impossible en effet de fabriquer des pavages de l'espace à trois dimensions possédant à la fois la symétrie de l'icosaèdre et l'invariance par translation caractéristique des cristaux ordinaires. Pour cette raison, la nature de l'ordre présenté par la phase icosaédrique est apparue très mystérieuse.

Avant d'expliquer comment peut se résoudre ce mystère, il est sans doute utile de préciser les circonstances de la découverte. Cette phase icosaédrique apparaît dans des échantillons obtenus par trempe rapide : on fait couler le mélange en fusion d'aluminium et de manganèse sur une roue ou un tambour métallique tournant à grande vitesse. L'alliage qui s'étale sur le tambour y est très brutalement refroidi et s'en détache sous forme d'un ruban de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

Quand la trempe est suffisamment rapide, on peut obtenir un verre métallique amorphe. C'est pour des vitesses de trempe un peu moins grandes qu'ont été observées les structures icosaédriques qui nous intéressent, d'abord dans une coulée d'alliage Al-Mn avec environ 20 % de manganèse, puis dans d'autres alliages d'aluminium, binaires (Al-Fe, Al-Co...) ou ternaires (pour des trempes plus lentes, on retrouve des structures cristallines connues).

L'étude de ces matériaux s'est d'abord faite en microscopie électronique haute résolution (figure 1) et en diffraction électronique : par décapage chimique ou électrochimique, on creuse un trou dans le ruban et c'est sur les bords de ce trou, où l'épaisseur du matériau n'est que de quelques nanomètres, que l'on étudie la structure au microscope électronique. Pour une

orientation adéquate de l'échantillon, on peut alors observer une figure de diffraction comme celle de la figure 2, qui présente une surprenante symétrie d'ordre cinq. En faisant tourner l'échantillon, on rencontre à leur place exacte tous les autres axes du groupe de l'icosaèdre. Cependant, ceci ne suffit pas encore pour affirmer qu'on a affaire à autre chose qu'à un cristal ordinaire : il se pourrait en effet que la symétrie d'ordre cinq n'existe pas au niveau de l'empilement des atomes eux-mêmes, mais seulement à une échelle beaucoup plus grande, dans le « collage » (le maillage disent les cristallographes) pentagonal de cinq microcristaux tout à fait classiques...

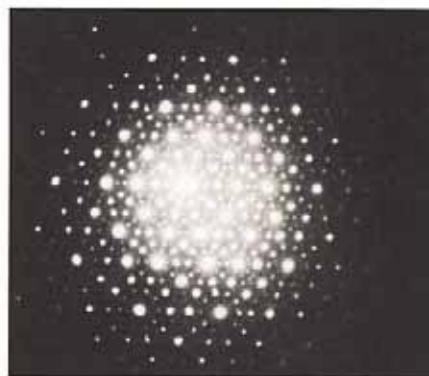


Fig. 2 : Image de diffraction électronique de l'alliage Al-Mn, prise parallèlement à un axe d'ordre 5.

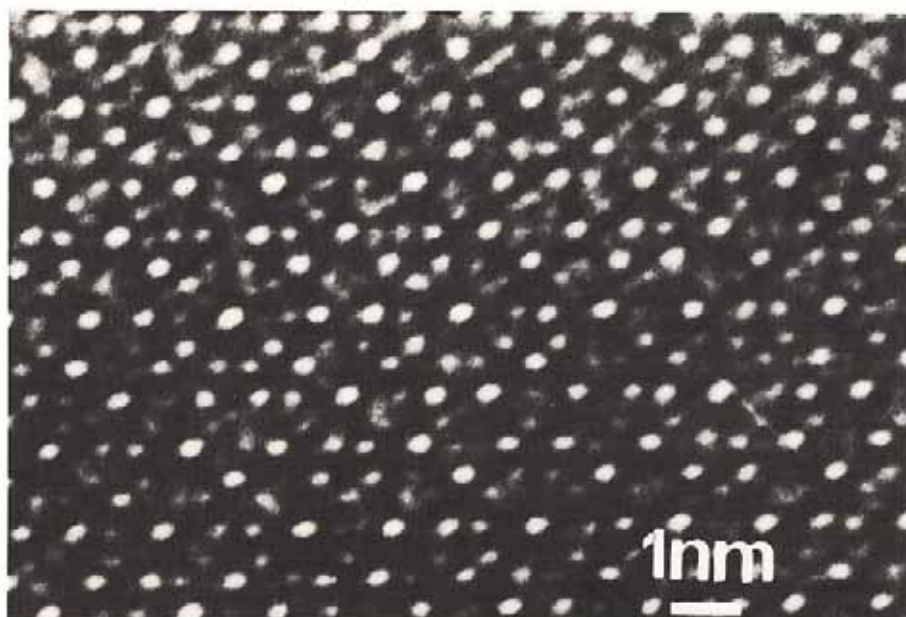


Fig. 1 Une micrographie électronique haute résolution de l'alliage Al-Mn, prise parallèlement à un axe d'ordre 5.

Pour lever cette ambiguïté, les auteurs de cette découverte (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J. Cahn) ont remarqué que la symétrie pentagonale est toujours visible quand le faisceau d'électrons est focalisé sur une zone de quelques nanomètres de diamètre. D'autre part, si on branche l'objectif du microscope (voir encadré 1) pour faire une « image haute résolution » de la structure en sélectionnant les unes après les autres les cinq familles de faisceaux diffractés, on obtient des images comparables, et couvrant en particulier tout le champ d'observation, ce qui ne serait pas le cas si on avait affaire à des microcristaux maclés : dans une telle situation, les cinq familles de faisceaux diffractés proviendraient de cinq microcristaux différents, dont les images ne se formeraient pas au même endroit.

Ainsi, cette phase semble-t-elle bien icosaédrique, et il s'agit maintenant d'en fabriquer un modèle, qui ne peut pas être un pavage périodique. On est donc amené à s'intéresser aux pavages non périodiques. La théorie de tels pavages trouve son origine dans des problèmes de logique mathématique, mais leur étude s'est largement déplacée sur le terrain de la géométrie

Encadré 1 :

Les images de diffraction électronique (qui ont révélé l'existence de la symétrie icosaédrique dans les solides) sont obtenues en utilisant un microscope électronique. Le faisceau d'électrons issu du canon est collimaté et diffracte sur l'échantillon analysé. La lentille correspondant à l'objectif est débranchée et l'on obtient une image de diffraction sur l'écran d'observation ou sur une plaque photo. Cette image correspond en première approximation à une transformation de Fourier de la densité électronique du système étudié. Cette transformée renseigne à la fois sur les propriétés d'ordre spatial et d'ordre orientationnel. Dans le cas d'un système périodique, la diffraction fournit une image composée de « pics de Bragg » situés aux nœuds du réseau réciproque, ce dont on rend compte du point de vue mathématique en montrant que la transformée de Fourier d'un réseau de mesures de Dirac est la somme des mesures de Dirac portées par le réseau réciproque. Dans le cas d'un système amorphe, on obtient au contraire une image très diffuse qui correspond à l'absence d'ordre positionnel à grande distance dans le système.

Le cas de la phase icosaédrique apparaît énigmatique en ce que l'on observe des pics de Bragg très fins, interprétés comme le signe d'un ordre positionnel bien précis, alors que la symétrie de l'icosaèdre qui apparaît également dans l'organisation de ces pics est incompatible avec une périodicité quelconque de la structure.

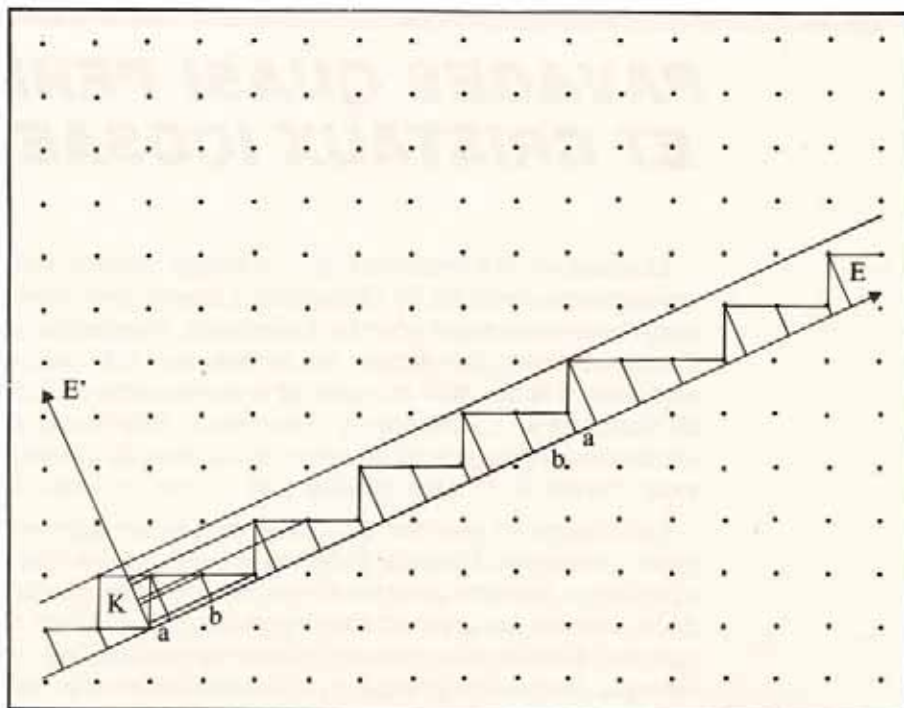


Fig. 3 : La méthode de projection à une dimension : la bande est obtenue par translation du carré type K le long de la droite E. La ligne brisée qui passe par tous les sommets contenus dans la bande se projette sur E en un pavage par les projections des deux arêtes du réseau.

depuis l'invention par R. Penrose de ses célèbres pavages, au début des années soixante-dix (voir encadré 2). Ces pavages du plan présentent la symétrie pentagonale, et sont rapidement apparus comme de possibles analogues bidimensionnels du modèle cherché.

C'est en développant la théorie encore embryonnaire que nous avons mis au point la « méthode de projection » sous la forme décrite ici. Cette méthode permet de produire des pavages d'un espace de dimension quelconque par un nombre fini de pièces, à partir d'un réseau cristallin pris dans un espace de dimension plus grande. Décrivons-la d'abord dans un cas très simple.

Un modèle à une dimension

Le fonctionnement général de la méthode de projection se comprend aisément dans le cas du pavage le plus simple, celui d'une droite à partir du plan. On considère le réseau carré noté Z^2 des points $\xi = (\xi_1, \xi_2)$ du plan à coordonnées entières ($\xi_1, \xi_2 \in Z$). La droite à paver E étant donnée dans ce plan, on construit alors une bande en translatant le carré unité de Z^2 le long de E (voir fig. 3) et on a la propriété suivante : pour presque toutes les positions de la droite E dans le plan, la bande ainsi définie contient une ligne brisée unique passant par tous les nœuds contenus dans cette bande et constituée d'arêtes du réseau. La projection orthogonale de cette ligne brisée sur la droite E elle-même détermine un pavage de E

au moyen de deux pavés élémentaires a et b qui sont les projections sur E des arêtes horizontales et verticales du réseau Z^2 .

Cette construction dépend essentiellement de trois facteurs : - le choix du carré unité dans la construction de la bande ; - la pente de la droite E par rapport aux axes du réseau et - la position (à pente fixée) de cette droite dans le plan. Examinons leurs différents rôles dans la construction précédente.

Le fait que l'on choisisse un carré unité est déterminant dans l'obtention d'une ligne brisée en ce sens qu'il fixe la largeur de la bande. En effet, si la bande était plus large, elle contiendrait des carrés entiers et la projection ferait apparaître de nouveaux pavés par le recouvrement de deux pavés initiaux. Au contraire, si la bande était plus étroite, la ligne brisée présenterait des trous et la projection ferait également apparaître de nouveaux pavés plus larges.

Le choix de la pente de la droite E par rapport au réseau contrôle les propriétés de périodicité du pavage. Si cette pente est un nombre rationnel alors la ligne brisée contenue dans la bande est périodique et le pavage obtenu est la répétition périodique d'une maille (éventuellement très longue) caractérisée par une certaine succession de pavés a et b. Par contre si la pente de la droite est un nombre irrationnel, le pavage est non-périodique. En effet, dans les deux cas, le rapport des abondances relatives des deux pavés a et b est égal à la pente de E ; pour le voir, il suffit de considérer des morceaux de plus en plus grands de la ligne brisée : les

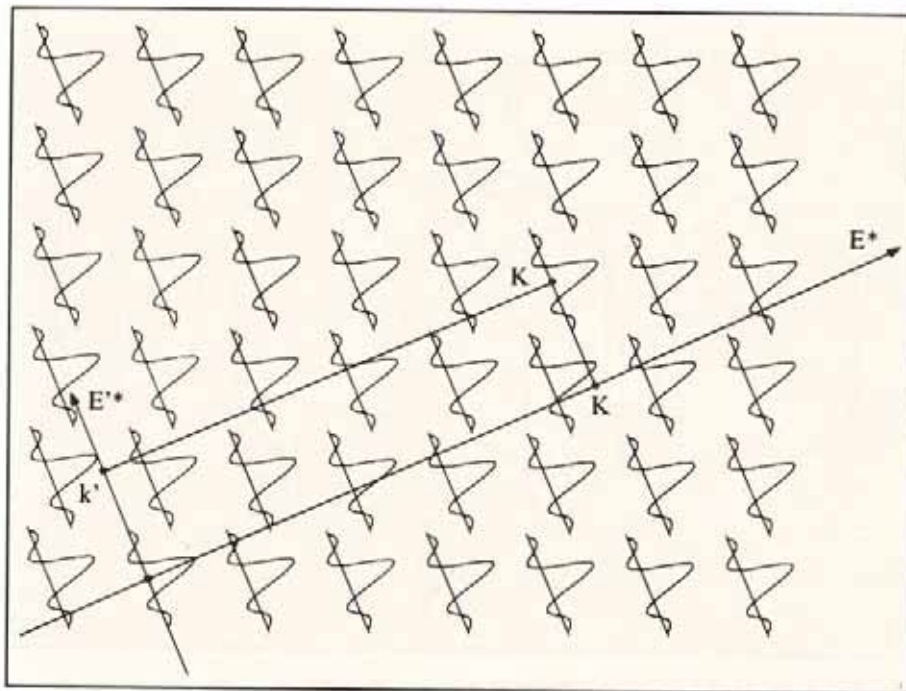


Fig. 4 : Construction de la transformée de Fourier du pavage à une dimension. Chaque point k du réseau réciproque détermine une mesure de Dirac en k , sa projection sur E^* dont l'amplitude $\sin(k')/k'$ ne dépend que de la projection k' sur E^* . Si la pente de E est irrationnelle, à chaque mesure de Dirac sur E^* ne correspond qu'un point du réseau.

quotients p/q des nombres d'arêtes verticales et horizontales qu'ils contiennent convergent vers la pente de E . Un tel rapport irrationnel ne peut évidemment être obtenu dans un pavage périodique. Les pavages non-périodiques apparaissent ainsi comme des « interpolations » entre les pavages périodiques correspondant aux pentes rationnelles, qui ont des valeurs approchées de celles de la pente irrationnelle.

La pente étant fixée, la bande peut être traduite parallèlement à elle-même dans le plan : on détermine ainsi une infinité de lignes brisées différentes. Une translation de la bande a pour effet de provoquer localement un saut correspondant aux deux contournements possibles d'un carré de Z^2 : considérons (fig. 3) un sommet de la ligne brisée proche d'un bord de la bande ; il appartient à un carré qui s'y trouve presque contenu ; si une petite translation de la bande fait sortir ce point, le point diagonalement opposé de ce carré y entre aussitôt.

Lorsque la pente est irrationnelle, on peut engendrer par translation de la bande une infinité (non dénombrable) de pavages qui sont différents en ce qu'ils ne se correspondent pas par une translation. En effet, parmi toutes les translations possibles de la bande, seules celles qui sont parallèles à E ou qui appartiennent à Z^2 conduisent à des pavages identiques : les lignes brisées correspondantes sont alors soit identiques, soit traduites l'une de l'autre.

Une propriété importante des pavages non-périodiques obtenus par cette méthode est qu'en dépit de l'absence de périodicité, tout motif fini d'un pavage s'y trouve répété une infinité de fois. Un motif donné

correspond à un morceau fini de la ligne brisée contenu dans la bande et à chaque répétition du motif dans E correspond une répétition du morceau de ligne brisée. Si la pente de E est irrationnelle, la projection de Z^2 sur E^* est dense (les points projetés sont « infiniment serrés ») et l'on peut alors trouver une infinité de translations de Z^2 qui laissent le morceau de ligne brisée à l'intérieur de la bande. On obtient ainsi, après projection sur E , autant de répétitions du motif initial.

Dans une telle situation, on peut étudier la fréquence de répétition des différents motifs, et plus précisément estimer cette fréquence en fonction de leur taille. Les pavages périodiques sont caractérisés par une distance de répétition constante (la période du pavage) qui est indépendante du motif choisi. Dans le cas non-périodique, il apparaît que cette propriété de répétition dépend directement des propriétés arithmétiques de la pente. Rappelons qu'un nombre algébrique de degré n est par définition solution d'une équation algébrique de degré n à coefficients entiers. On peut montrer en particulier que la distance moyenne de répétition d'un motif est proportionnelle à sa taille lorsque la pente est un nombre algébrique de degré deux comme le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$, solution de $x^2 = x + 1$.

La méthode de la bande présentée ici permet de calculer explicitement les transformées de Fourier des pavages (figure 4). La mesure (au sens mathématique) associée à un pavage est définie par une masse de Dirac unité sur tous ses sommets (qui sont les projections des points de Z^2 contenus dans la bande). Dans le cas d'un réseau périodique de période a , la transformée de Fourier est la somme des mesures de Dirac portées

Encadré 2 :

Les pavages de Penrose sont des pavages du plan à symétrie pentagonale, dont une version utilise deux sortes de losanges d'arêtes identiques et d'angles 36° et 72° que l'on peut voir sur la figure 8. Ils sont obtenus par subdivisions successives d'un pentagone en pentagones plus petits. Evidemment, chaque subdivision laisse des « trous » dans le grand pentagone, mais R. Penrose a observé qu'à partir de la troisième génération, il n'apparaît plus de nouvelle forme de « trous ». On peut alors itérer le processus pour obtenir un pavage du plan par un nombre fini de pièces, dont un redécoupage fournit les deux losanges. Penrose montre qu'à condition de respecter certaines règles de construction, on peut paver tout le plan avec ces deux losanges, et ce d'une infinité de manières différentes ; les pavages obtenus sont nécessairement non-périodiques et présentent diverses propriétés de régularité qui révèlent une structure extrêmement hiérarchisée et rigide.

La méthode de la bande fournit une autre manière de construire ces pavages : on considère un plan P de dimension deux dans l'espace à 5 dimensions (muni du réseau cubique Z^5), dans une position telle qu'il est invariant par le groupe d'ordre 5 engendré par la permutation circulaire des coordonnées autour de la diagonale principale de R^5 . On construit alors une bande le long de P en traduisant le cube unité de R^5 , et cette bande contient une unique surface constituée de facettes bidimensionnelles du réseau Z^5 , dont la projection sur P fournit le pavage cherché. Les dix facettes du réseau se projettent sur les deux losanges de Penrose, chacun étant réalisé dans cinq orientations différentes.

L'orientation de la bande étant fixée par la symétrie, le seul facteur dont dépend la construction est une translation de la bande dans R^5 , translation qui ne dépend que de 3 paramètres. Les pavages de Penrose correspondent à certaines positions de la bande, (il n'y a plus alors que 2 directions de translation permises). Dans le cas général, on obtient des pavages généralisés qui se distinguent de ceux de Penrose par l'apparition de nouveaux motifs (en particulier l'étoile à 10 branches formée de 10 losanges étroits). On retrouve ces pavages à partir de coupes perpendiculaires à un axe d'ordre 5 du pavage icosaédrique à trois dimensions de l'espace, et en projetant la surface à facette obtenue parallèlement à cet axe (voir figure 8).

par le réseau réciproque de période a^* . Dans le cas présent la transformée de Fourier associée à un pavage est une somme de mesures de Dirac (avec des amplitudes variables) portées par l'ensemble des points de la forme $m.a^* + n.b^*$, où a^* et b^* sont deux fréquences fondamentales et m, n des entiers quelconques. Les fréquences spatiales sont donc engendrées par les combinaisons entières de ces deux fréquences et leur ensemble est dense si a et b sont incommensurables entre eux (c'est-à-dire si la pente de la droite E est irrationnelle).

L'amplitude du « pic » situé en $k = m.a^* + n.b^*$ est donnée par la valeur de la fonction $\text{sin}(k)/k$ (à une normalisation près) évaluée en $k = n.a^* - m.b^*$ (voir figure 4). On montre alors que les intensités supérieures à un certain seuil correspondent à des points isolés du spectre (séparés par une distance minimum les uns des autres).

Du point de vue mathématique la propriété mise en évidence ici est la quasi-périodicité, et l'on peut donc dire que les pavages considérés sont quasi-périodiques.

Les pavages à trois dimensions et l'icosaèdre

La méthode présentée ci-dessus dans le cas simple des pavages de la droite peut s'appliquer à un nombre quelconque de dimensions. Il suffit pour cela de plonger l'espace E (de dimension p) que l'on veut paver dans un « hyperspace » R^n (avec $n \geq p$) muni d'un réseau, par exemple le réseau cubique Z^n . On construit une bande en translatant le long de E un domaine fondamental du réseau, par exemple le cube unité de Z^n . Cette bande détermine une unique surface composée des p -faces du réseau contenues dans la bande (les p -faces sont les généralisations à p dimensions des arêtes, le cube unité de Z^n étant la n -face). La projection sur E de cette p -surface fournit un pavage de E dont les pavés élémentaires sont les projections des p -faces du réseau Z^n et dont les sommets sont les projections des points de Z^n contenus dans la bande. Il y a C_n^p différents types de p -faces dans le réseau Z^n (par exemple, à trois dimensions il existe 3 orientations d'arêtes et également 3 orientations de 2-faces). Si l'orientation de E est quelconque dans Z^n , les différentes p -faces se projettent en autant de polyèdres différents. Par contre si E a une orientation telle qu'il est invariant par un sous-groupe du groupe du cube à n dimensions, les p -faces qui s'échangent par ce sous-groupe se projettent en des polyèdres de E de même forme. La complexité du pavage peut être ainsi fortement

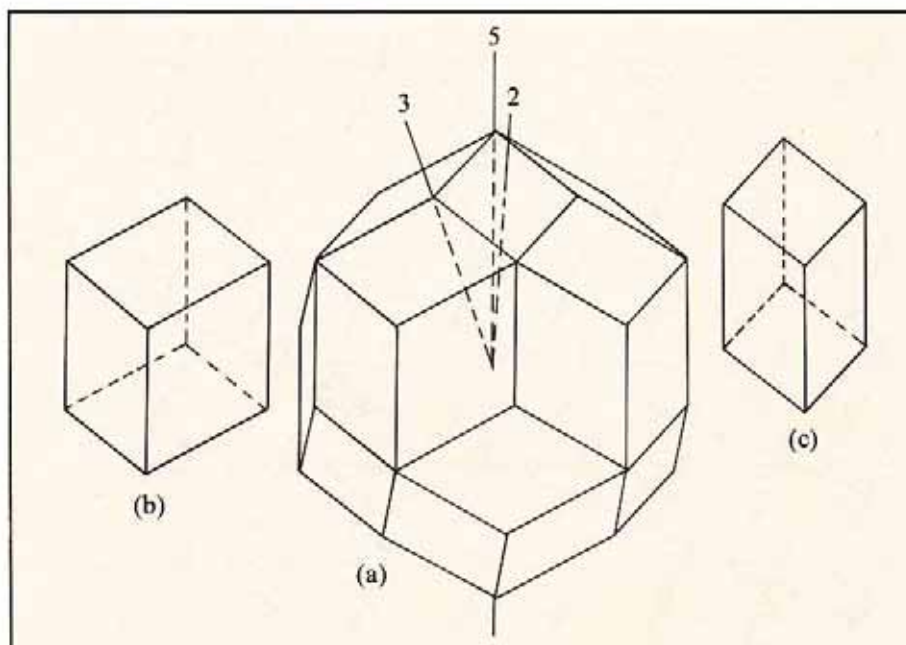


Fig. 5 : a) Le triacontaèdre rhombique et ses axes de symétrie
b) et c) Le rhomboèdre mince et le gros rhomboèdre

diminuée par l'intervention de la symétrie et la diminution correspondante du nombre de pavés distincts.

Il est bien connu que l'étude des cristaux périodiques est intimement liée à celle des pavages périodiques de l'espace. Dans le cas des édifices d'Aluminium-Manganèse, les considérations précédentes suggèrent d'élaborer des pavages de l'espace physique E de dimension trois en sorte que le groupe de symétrie de l'icosaèdre soit naturellement impliqué dans la construction. La solution la plus simple consiste à plonger E dans l'espace R^6 , muni du réseau cubique Z^6 . Ce réseau est invariant par une représentation du groupe de l'icosaèdre que l'on construit aisément : ce groupe permute d'une façon précise les 12 axes orientés d'ordre 5 de l'icosaèdre ; il suffit de « remonter » cette action dans R^6 pour obtenir la représentation cherchée. Cette représentation est réductible et laisse invariants deux espaces de dimension trois orthogonaux : un espace E , qui sera celui du pavage, et son orthogonal E' . Ces deux espaces ont en particulier la propriété suivante : les 6 vecteurs de base du réseau cubique Z^6 se projettent dans E et dans E' sur 6 des vecteurs au centre d'un icosaèdre régulier. D'ores et déjà nous pouvons dire que les arêtes du futur pavage, qui sont des projections des arêtes de Z^6 , seront toutes prises parmi les 12 vecteurs au centre de cet icosaèdre. La bande est construite en translatant le cube unité de Z^6 le long de E et les sommets du pavage sont obtenus en projetant sur E les points de Z^6 qui tombent à l'intérieur de cette bande. Les pavés élémentaires sont les projections des 3-faces de Z^6 : il existe 20 orientations différentes de

ces 3-faces dans Z^6 , mais par suite de l'orientation particulière de E dans Z^6 , la projection sur E (et sur E') n'engendre que deux pavés distincts, réalisés chacun dans 10 orientations différentes. Ces pavés sont des rhomboèdres (c'est-à-dire des cubes étirés ou comprimés dans la direction d'une grande diagonale), un « gros » et un « mince » (figure 5), dont les faces (identiques) sont des losanges d'angles $\text{Arctg}(2) = 63^\circ 26'$ et $\pi - \text{Arctg}(2) = 116^\circ 34'$.

La question des environnements des sommets du pavage est cruciale du point de vue physique. On voudrait en effet identifier ces sommets aux atomes d'Aluminium ou de Manganèse, ou du moins à certains d'entre eux. Une confrontation rapide des propriétés du pavage et des données expérimentales montre que l'on est dans le deuxième cas. Le pavage fournit une sorte de squelette de l'édifice qu'il s'agirait de compléter pour tenter d'obtenir un modèle structural compatible avec la densité, les spectres de diffraction et la stœchiométrie, c'est-à-dire la composition chimique, de l'alliage.

Comme à une dimension, une construction équivalente du pavage consiste à sélectionner les points de Z^6 dont la projection dans E' (l'orthogonal de E) tombe à l'intérieur de la projection de la bande. Cette projection est la même que celle du cube unité de R^6 et constitue un polyèdre connu, le triacontaèdre rhombique (figure 5) qui a 32 sommets, 60 arêtes et 30 faces (les mêmes que celles des deux pavés).

Pour décrire l'environnement d'un sommet x du pavage (projection d'un point ξ de Z^6 contenu dans la bande),

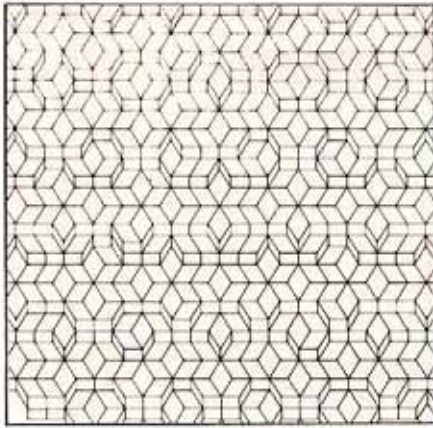


Fig. 6 : Le bord apparent d'un pavage, vu dans la direction d'un axe d'ordre 2.

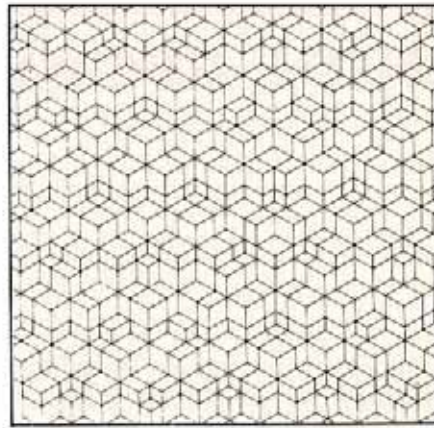


Fig. 7 : Le bord apparent d'un pavage, vu dans la direction d'un axe d'ordre 3.

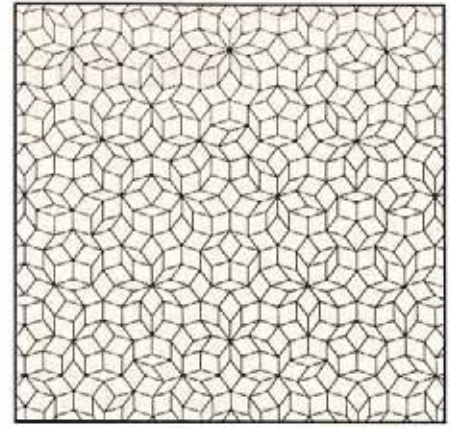


Fig. 8 : Le bord apparent d'un pavage, vu dans la direction d'un axe d'ordre 5.

c'est-à-dire pour énumérer les différents pavés adjacents à ce point, il suffit de connaître lesquelles des 3-faces de Z^0 adjacentes au point ξ , sont contenues dans la bande. On les identifie en exigeant que leurs projections dans E' qui sont adjacentes au point x' projection de ξ dans E' , soient entièrement contenues dans le triacontaèdre. On observe qu'à chaque type de pavé et à chacune de ses orientations, correspond pour ses sommets un lieu dans le triacontaèdre. L'environnement d'un point x du pavage est donc complètement déterminé par la position de x' dans le triacontaèdre dont on peut définir une partition relativement à ces environnements.

Une étude attentive montre qu'il y a 24 environnements différents dans le pavage (à symétrie près). Le plus simple correspond à 4 rhomboèdres (2 gros et 2 minces) partageant un sommet, et le plus complexe, mais le seul qui ait toute la symétrie de l'icosaèdre, est formé d'une étoile à 20 branches de gros rhomboèdres autour d'un sommet commun. On accède directement aux différentes fréquences de ces environnements en calculant le volume des cellules correspondantes dans la décomposition du triacontaèdre. Par exemple, les gros rhomboèdres sont τ fois plus nombreux que les minces ; le nombre moyen d'arêtes issues d'un sommet est de 6 ; près de 80 % des sommets appartiennent aux étoiles à 20 branches mentionnées plus haut, etc.

Nous présentons figures 6,7,8 des coupes d'un tel pavage prises dans certaines directions particulières, qui montrent les surfaces à facettes bordant le pavage d'un demi espace. On y observe des pavages du plan qui sont non-périodiques, même quand la symétrie présente est cristalline (Axe 2 et Axe 3). La coupe perpendiculaire à un axe d'ordre 5 fait apparaître des pavages du type de ceux de R.Penrose (voir encadré 2). Les losanges ont en effet les angles caractéristiques de 36° et 72° . En fait, une méthode de bande appliquée directement à partir de 5 dimensions permet de retrouver ces pavages de Penrose et d'en donner la généralisation que l'on trouve ici.

Comme à une dimension, la transformée de Fourier associée au pavage se calcule explicitement : on obtient une somme de mesures de Dirac (avec des amplitudes variables) portées par l'ensemble des points qui sont des combinaisons linéaires entières des vecteurs au centre d'un icosaèdre. Les intensités de ces pics présentent la symétrie du groupe de l'icosaèdre et sont indépendantes des translations éventuelles de la bande dans R^5 . Les simulations de cette transformée de Fourier sont étonnamment proches des images de diffraction obtenues expérimentalement. Nous présentons ici le cas de l'axe 5 (figure 9), où sont représentés les pics dont l'amplitude est supérieure à un certain seuil, les rayons des cercles étant proportionnels aux amplitudes théoriques.

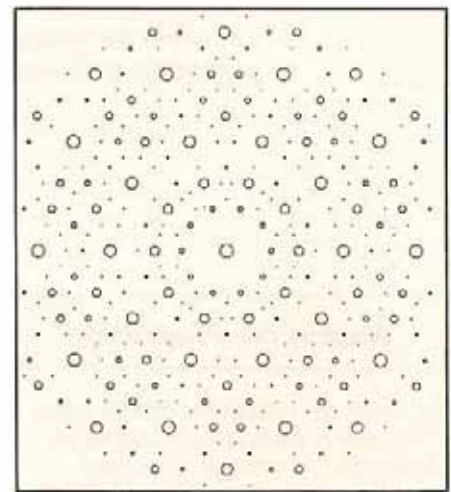


Fig. 9 : Simulation par la méthode de projection de la diffraction par les nœuds du pavage icosaédrique, parallèlement à un axe d'ordre 5. Cette image est à comparer à la photographie de la figure 2.

Article proposé par M. Duneau et A. Katz
Tél. 69.41.82.00, p. 20-59

Pour en savoir plus
Sur les pavages de Penrose :
R.Penrose, Math. Intelligencer, 2,32-37 (1979)
M.Gardner, Scientific American, 236,110 (janvier 1977)
Sur les cristaux aperiodiques :
D.Shechtman, I.Blech, D.Gratias et J.Cahn, Phys. Rev. Lett. 53,1951 (1984)
Aperiodic Crystals, Jour. de Phys. Colloque C₃ - 1986
A. Katz, M. Duneau, Jour. de Phys. 47 (1986) 181-196