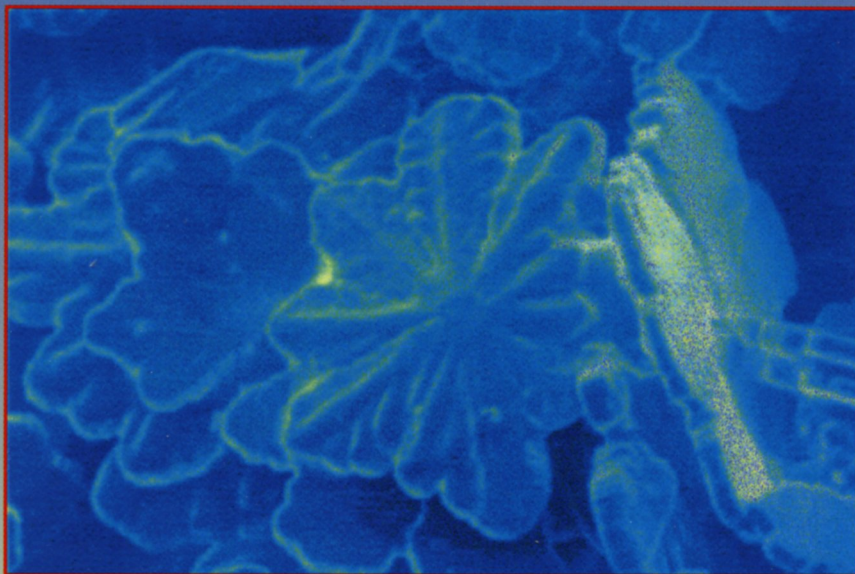


Les
QUASICRISTAUX
MATIÈRE À PARADOXES

C. JANOT et J.-M. DUBOIS



LES QUASICRISTAUX

MATIÈRE À PARADOXES

Christian Janot

Institut Laue-Langevin, Grenoble
Universita di Roma, La Sapienza, Italia

Jean-Marie Dubois

École des Mines, Nancy



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activités de Courtabœuf, B.P. 112
91944 Les Ulis cedex A, France

MONOGRAPHIES DE MATÉRIALOGIE

Directeur de collection : Jean PHILIBERT

Ouvrage déjà paru

Mécanique de la rupture

D. Miannay

Ouvrages à paraître

Physique et ingénierie des surfaces des matériaux

A. Cornet et M. Deville

Objets et matériaux polymères : le pourquoi et le comment

M. Carrega



Illustration de couverture : Morphologies « florales » d'une phase approximante de structure décagonale du système AlCuFeCr.

ISBN : 2-86883-314-4

ISSN : 1275-3807

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 1998

*À celles et ceux que nous aimons ...
... s'il leur plaît.*



Table des matières

Prologue	1
-----------------------	---

1 • Pavages et autres histoires

1. Introduction	5
2. Au-delà des pavages faciles des cristaux périodiques	6
2.1. <i>Cas des pavages périodiques du plan</i>	6
2.2. <i>Cas des pavages périodiques de l'espace physique</i>	10
3. Les structures non périodiques	13
3.1. <i>Les structures modulées</i>	13
3.2. <i>Le changement d'espace</i>	16
3.3. <i>Les structures désordonnées</i>	18
4. Il était une fois... les pavages interdits	23
4.1. <i>Croissance d'une structure par substitution</i>	23
4.2. <i>Les pavages « interdits » du plan</i>	26
4.3. <i>Généralisation tridimensionnelle</i>	37
4.4. <i>Notion d'approximants périodiques</i>	38
5. Les quasicristaux à travers les âges	39
5.1. <i>Découverte, science et croyances</i>	39
5.2. <i>Les grandes étapes</i>	43

2 • Où sont les atomes ?

1. Introduction	49
2. L'image périodique des quasicristaux	50
2.1. <i>Diffraction et espace réciproque</i>	50
2.2. <i>Et les quasicristaux ?</i>	54

2.3.	<i>Le théorème de coupe et projection.....</i>	57
2.4.	<i>Les propriétés de base du réseau image et du motif dans l'espace N-dimensionnel.....</i>	59
2.5.	<i>Coupe et projection pour un quasicristal à une dimension.....</i>	62
3.	Grandeurs et servitudes de la quasicristallographie.....	67
3.1.	<i>Comment indexer un diagramme de diffraction ?.....</i>	67
3.2.	<i>Les matrices de projection de l'image périodique sur les espaces physique et complémentaire.....</i>	70
3.3.	<i>Indexation des diagrammes de poudre.....</i>	71
3.4.	<i>Indexation pour les autres structures.....</i>	73
3.5.	<i>Algorithme de coupe et passage dans l'espace physique de la structure.....</i>	74
4.	Les champs de phasons ou le désordre organisé.....	77
4.1.	<i>Des phasons souvent mal nommés.....</i>	77
4.2.	<i>Isomorphisme local.....</i>	78
4.3.	<i>Et si le champ de phasons n'est plus uniforme ?.....</i>	81
4.4.	<i>Champs de phasons linéaires et structures périodiques approximantes.....</i>	82
4.5.	<i>Rôle des champs de phasons dans la stabilité des quasicristaux et les changements de phase.....</i>	90
5.	Mais enfin, où sont les atomes ?.....	91
5.1.	<i>Des diagrammes de diffraction à la structure.....</i>	91
5.2.	<i>On reparle des surfaces atomiques... pour la dernière fois !.....</i>	95
5.3.	<i>La structure du quasicristal AlPdMn : ce qu'on peut en dire.....</i>	98

3 • La métallurgie des quasicristaux

1.	Introduction.....	107
2.	Les vrais quasicristaux et les cristaux qui leur ressemblent.....	109
2.1.	<i>Richesse et diversité.....</i>	109
2.2.	<i>Les quasicristaux à une, deux et trois dimensions.....</i>	121
2.3.	<i>Les quasicristaux stables.....</i>	128
3.	La formation des quasicristaux.....	129
3.1.	<i>Les prémices dans l'état liquide.....</i>	129
3.2.	<i>La formation du quasicristal en direct.....</i>	137
3.3.	<i>La réaction péritectique.....</i>	139
3.4.	<i>Deux exemples de diagrammes de phases.....</i>	140
3.5.	<i>Cinétiques de croissance.....</i>	147
3.6.	<i>Les composés approximants Al-Fe-Cu dérivés du quasicristal icosaédrique.....</i>	151
3.7.	<i>Concentration électronique et sélection des phases.....</i>	153
4.	Méthodes de préparation.....	157
4.1.	<i>Solidification lente.....</i>	157

4.2.	<i>Hypertrempe</i>	158
4.3.	<i>Réactions à l'état solide</i>	162
4.4.	<i>Films et couches minces</i>	164
4.5.	<i>La voie des dépôts épais : poudres atomisées et projection thermique</i>	167
4.6.	<i>Les monocristaux</i>	172
5.	Les quasicristaux tels qu'ils sont	174
5.1.	<i>L'effet des conditions de préparation sur la structure</i>	174
5.2.	<i>Le rôle des impuretés</i>	182
5.3.	<i>La composition de la surface</i>	185
5.4.	<i>La perfection des monocristaux</i>	191
6.	L'évolution des quasicristaux	196
6.1.	<i>Le transport atomique et les sauts de phasons</i>	196
6.2.	<i>L'ordre et le désordre des quasicristaux</i>	200
6.3.	<i>Les transitions de phases sous contrainte</i>	206
6.4.	<i>Les transitions quasicristal-microcristal dans Al-Cu-Fe</i>	212

.....

4 • Des propriétés bizarres

1.	Introduction	221
2.	Le quasicristal est-il un « solide d'amas » ?	224
2.1.	<i>Traitement des propriétés « à la Pauling »</i>	224
2.2.	<i>Retour sur la structure d'un quasicristal : la stabilité des amas</i>	233
2.3.	<i>Contraintes d'autosimilarité sur la composition d'un..... quasicristal et sur la valence des atomes</i>	241
2.4.	<i>Fonctions propres pour des états récurrents</i>	245
3.	Les propriétés électroniques des quasicristaux	247
3.1.	<i>Les principaux résultats expérimentaux</i>	247
3.2.	<i>Mécanisme de transport par sauts hiérarchisés et propriétés d'un solide d'amas</i>	260
4.	Vibrations atomiques et conduction thermique	266
4.1.	<i>Résultats expérimentaux</i>	266
4.2.	<i>Délocalisation assistée des modes d'amas</i>	275
5.	De tout un peu... Pour en finir !	282
5.1.	<i>Les autres propriétés des quasicristaux</i>	282
5.2.	<i>Un mot du transport atomique</i>	284
5.3.	<i>Et les approximants ?</i>	286

5 • Les quasicristaux, pour quoi faire ?

1. Introduction	289
2. Les propriétés mécaniques	291
2.1. <i>Dureté et fragilité</i>	291
2.2. <i>Plasticité à haute température</i>	298
2.3. <i>Le mécanisme de la déformation</i>	304
2.4. <i>La mobilité des défauts</i>	308
3. Le comportement de la surface	315
3.1. <i>La stabilité de la surface</i>	315
3.2. <i>Énergie de surface</i>	317
3.3. <i>Résistance à la corrosion</i>	324
3.4. <i>Propriétés tribologiques</i>	327
4. Quelques domaines d'applications potentielles	331
4.1. <i>Surfaces de cuisson</i>	331
4.2. <i>Réduction du frottement et de l'usure</i>	333
4.3. <i>Barrières thermiques</i>	338
4.4. <i>Films minces pour l'absorption du rayonnement solaire</i>	342
4.5. <i>Le stockage de l'hydrogène</i>	345
4.6. <i>Les catalyseurs</i>	347
4.7. <i>Composites à matrice métallique</i>	347
4.8. <i>Outils chirurgicaux</i>	351
5. Perspectives	353
5.1. <i>La surface, incomprise mais prometteuse</i>	353
5.2. <i>Les pièces massives</i>	356
5.3. <i>Un si long voyage</i>	361
Épilogue	363



Prologue

*« Le succès n'est pas un but,
c'est un résultat »*

Gustave Flaubert

Les quasicristaux n'en finissent pas de contrarier les habitudes les mieux établies. Dès la publication de leur découverte en 1984 par Shechtman, Blech, Gratias et Cahn, ils bousculent un interdit fondamental de la cristallographie par leur structure paradoxale où les atomes sont ordonnés à longue distance avec des symétries d'ordre cinq. C'est maintenant leurs propriétés étonnantes qui suscitent stupeur, intérêt et parfois convoitise.

On sait par exemple que l'aluminium est un métal qui conduit très bien l'électricité et la chaleur. La plupart des quasicristaux contiennent environ 70 % d'aluminium, plus un ou deux autres métaux tels que cuivre, fer, chrome, manganèse, palladium, ... On pourrait donc s'attendre à ce qu'ils soient aussi de bons conducteurs. Il n'en est rien. Leur résistance électrique à basse température peut être jusqu'à quelques millions de fois plus forte que celle de l'aluminium et ils rivalisent aussi avec les meilleurs des isolants thermiques habituels (zircone, par exemple). L'effet de la température ou/et des défauts est également l'inverse de ce que l'on observe pour un métal : le quasicristal devient un peu plus conducteur lorsqu'on le chauffe, s'il est impur ou contient des défauts. Les physiciens commencent seulement à comprendre ces comportements et à les relier à la structure atomique des quasicristaux.

Mais, avec ce matériau dérangeant, les curiosités ne s'arrêtent pas là. D'autres propriétés étonnantes s'associent avec bonheur pour conduire à des comportements très utiles. La surface des quasicristaux est par exemple difficilement mouillable (ce qui n'est pas le cas de l'aluminium). Cela signifie qu'une goutte de liquide ne s'y étale pas en une fine couche uniforme. Cette propriété, associée au comportement thermique déjà cité et à une très grande dureté mécanique, en font un revêtement rêvé pour les fonds de casseroles ou poêles à frire : les aliments collent moins que sur des surfaces métalliques ou émaillées, la cuisson est idéale et le résultat culinaire de meilleure qualité car les

couches de caléfaction sont éliminées ; de plus, le revêtement résiste bien au nettoyage !

Ce n'est pas tout. Les coefficients de frottement sur la surface d'un quasicristal peuvent être jusqu'à trois fois plus faibles que sur la surface d'un acier. Frottements réduits et dureté accrue sont des qualités appréciées lorsqu'il s'agit de protéger des pièces mécaniques en contact mobile. Un tel usage des quasicristaux pour certaines parties des moteurs de voiture réduirait fortement la consommation de carburant et de lubrifiant (et la pollution !) tout en augmentant la longévité des moteurs. Résistants à la corrosion, devenant ductiles et même superplastiques à haute température, leur faible conductivité thermique fait aussi des quasicristaux des candidats de choix pour la réalisation de barrières thermiques (moteurs, fusées, ...).

On peut encore citer une autre bizarrerie des quasicristaux, dans le domaine de l'optique cette fois. Si on réalise un « sandwich » d'une couche mince de quasicristal entre deux isolants bien choisis et d'épaisseur convenable, on obtient une sorte de filtre de lumière sélectif. On peut par exemple s'arranger pour que le « sandwich » (ou plusieurs sandwiches superposés) absorbe la lumière visible dans le spectre solaire (jusqu'à des longueurs d'onde tout juste inférieures à 1 μm environ) et réfléchisse au contraire parfaitement le rayonnement de longueurs d'onde plus grandes (infrarouge et au-delà). Une application de cette propriété est évidente puisqu'elle permet la « capture » de l'énergie solaire, pour tout usage ultérieur imaginable.

Alors oui, pourquoi ne pas le dire, les quasicristaux sont tout à fait fascinants. La réalité, bien sûr, s'acharne à jeter ici et là « de l'eau froide » sur ce bel enthousiasme. Il n'est pas facile de transférer à l'échelle d'une production industrielle la maîtrise de fabrication des quasicristaux, et cela reste un matériau plutôt coûteux. La mise en forme pour des applications éventuelles risque aussi de limiter leur usage, à la fois parce qu'elle n'est pas simple le plus souvent, parce qu'elle est coûteuse et parce qu'il faut être certain que cela vaut la peine d'envoyer à la ferraille les procédés et les matériaux que l'on prétend remplacer. Enfin, les études restent encore trop rares pour que les résultats puissent être considérés comme définitifs, et peut-être surtout, il y a tant de comportements des quasicristaux qui demeurent mal ou pas expliqués qu'il faut bien, pour un temps encore, se résoudre à la prudence et à la modestie ! Certainement, à peine plus de dix ans après leur apparition, les quasicristaux n'ont pas fini de surprendre.

Ce livre que nous leur consacrons risque de surprendre également. Nous essayons certes d'y raconter les quasicristaux, mais tout de même avec une certaine partialité, pour ne pas dire parti pris. Nous avons décidé de renoncer à une « approche bibliographique » qui tenterait de faire plaisir à chacun en citant toute chose et son contraire. Ce type de travail, nécessaire et utile, a été entrepris avec succès et a donné lieu à la production d'assez nombreux livres, pour la plupart remarquables, dont nous donnons une liste à la fin de cet

ouvrage. Le lecteur y trouvera toute la documentation scientifique désirée. Notre livre n'est donc pas une monographie complète du sujet et ne fournit que de rares références aux articles originaux. Nous y développons les outils nécessaires à une approche générale de la structure et des propriétés des quasicristaux en essayant de convaincre le lecteur que notre façon de les voir n'est pas déraisonnable, même si ce n'est certainement pas la seule approche possible. L'idée forte, discutable certes, est que nous sommes en présence de « solides d'amas atomiques », d'un type un peu spécial toutefois, car leurs arrangements seraient légèrement fluctuants pour que s'établisse (à très basse énergie) un équilibre plus dynamique que statique. Ces amas possèdent une grande stabilité et se comportent comme des puits quantiques pour les électrons de valence des atomes. Enfin, il nous a été sans doute difficile de cacher complètement notre bonheur de voir émerger très rapidement un matériau « applicable » à partir des démarches de pensée propres à la recherche fondamentale, avec ses espaces de liberté et sa part de rêve, trop souvent abandonnés ailleurs sous prétexte de réalisme et d'impératifs de société.

Le contenu du livre se distribue en cinq chapitres. Le premier est un peu une longue introduction, aussi peu mathématique qu'il est permis, plutôt écrite au fil de la plume. Il fait un inventaire descriptif des différents types de structures propres à la matière condensée, introduit les pavages quasipériodiques (un peu les autres aussi) et résume l'histoire des quasicristaux à travers les âges. Le second chapitre entre dans le vif du sujet de la structure des quasicristaux réels, en passant par les concepts de base et un aperçu des techniques nécessaires. Dans un troisième chapitre assez complet, nous avons rassemblé tout ce qu'il est permis de raconter sur la métallurgie des quasicristaux, leur diversité, les méthodes de préparation, les diagrammes de phases, les caractérisations nécessaires, les limites et les espoirs. Le quatrième chapitre parle des propriétés, assez peu sous la forme d'un catalogue, plutôt à travers des illustrations à large spectre et en essayant de relier les comportements à ce que la structure nous suggère, souvent en référence à une culture connue des mêmes sujets dans les cristaux ordinaires. Le dernier chapitre enfin s'intitule « Les quasicristaux, pour quoi faire ? », et nous laissons au lecteur le soin de deviner son contenu, ou de bondir immédiatement à la fin du livre, comme l'on fait habituellement pour lever le voile sur l'intrigue d'un roman policier !

La lecture de ce livre peut être tentée à différents niveaux. Nous avons essayé de ne rendre aucun passage indispensable à la compréhension de la suite. Le lecteur peut donc, en principe, « sauter » les paragraphes obscurs et/ou ennuyeux pour poursuivre son exploration plus loin dans le texte !

Nous espérons que la communauté des chercheurs (de France et d'ailleurs) sur les quasicristaux se reconnaîtra dans « deux de ses enfants » ! Nous les remercions tous, en tout cas, pour leurs contributions (même involontaires et non citées) à ce livre qui n'aurait évidemment pas vu le jour sans leurs travaux remarquables. La création d'un groupement de recherche (GDR-CINQ) par le

Centre National de la Recherche Scientifique a été, et reste, la base efficace de nos contacts permanents avec cette communauté.

Notre reconnaissance s'adresse également à celles et à ceux qui, par leur aide matérielle et morale, nous ont accompagnés tout au long de cet exercice de rédaction.

Il nous est enfin plaisant de remercier particulièrement Dan Shechtman et, plus près de nous géographiquement, Denis Gratias : ils nous ont ouvert les portes d'un grand plaisir quotidiennement renouvelé.

C. Janot

J.M. Dubois

Pavages et autres histoires

*« La liberté, c'est d'abord
celle de celui qui pense autrement »*

Rosa Luxemburg

1. Introduction

Jusqu'à un passé récent, l'histoire de la matière condensée telle qu'on la raconte dans les livres s'est singulièrement confondue avec celle des solides cristallins. Ce que l'on appelle physique du solide n'est rien de plus que la physique des cristaux, ou peu s'en faut. Il est vrai que les cristaux présentent d'intéressantes symétries de translation qui simplifient bien la vie des expérimentateurs et des théoriciens. Et pourtant, ces cristaux ne constituent qu'une toute petite partie de l'Univers, dont plus de 99 % est sous forme de plasmas et le reste est surtout fait de matière non cristalline, plus ou moins bien organisée. Les liquides, les verres, ou autres solides amorphes, n'ont qu'un ordre atomique très local et, en tout cas, les symétries de translations n'y existent pas. Plus près du cristal, on a découvert plusieurs types de « structures modulées » où on peut encore définir un réseau périodique sous-jacent mais où les atomes sont « déplacés » par rapport aux sites de ce réseau, de manière régulière et plus ou moins compliquée selon les types de modulation.

Les structures quasipériodiques, ou quasicristaux, sont d'émergence récente sur le plan expérimental (à peine plus d'une douzaine d'années) mais le « concept » date de presque un millénaire avec la fameuse série de Leonardo Fibonacci (1175-1240), et l'étude mathématique des fonctions quasipériodiques et presque périodiques fait l'objet de publications dès le début de ce siècle. Les quasicristaux ont des structures strictement ordonnées, c'est-à-dire que les positions atomiques peuvent être déduites d'opérations parfaitement déterminées. Néanmoins, on n'y observe aucune trace de périodicité. Cet aspect structural, ordre parfait sans périodicité, fut pendant un temps refusé par la cristallographie

classique. C'est le propre des idées neuves d'avoir à combattre les réticences du conservatisme naturel !

Ce premier chapitre est destiné à familiariser le lecteur avec les aspects les plus élémentaires de la géométrie des pavages qui est à la base de toute structure atomique. Un cristal, un quasicristal, peuvent être vus comme des pavages de l'espace, chimiquement décorés par des atomes. Beaucoup de contraintes sur les propriétés des solides sont liées à la géométrie des pavages. On ne fera pas ici une « leçon de cristallographie ». Ce n'est pas l'objet du livre. Mais les différents types de structures seront cependant évoqués, ne serait-ce que pour mieux situer les pavages quasipériodiques dans cet ensemble. La structure des quasicristaux réels et les techniques d'études sont renvoyées au second chapitre.

Ce premier chapitre se terminera sur la belle histoire de D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn et sur leur énergique combat pour faire accepter l'idée que les solides peuvent avoir des symétries d'ordre cinq en même temps qu'un ordre atomique à grande distance !

2. Au-delà des pavages faciles des cristaux périodiques

Paver l'espace, c'est simplement être capable de trouver un nombre réduit de types d'objets, les pavés, et de remplir ensuite l'espace, ou un morceau d'espace, avec des copies de ces pavés. On parlera de pavages si les deux conditions suivantes sont remplies :

- on n'utilise qu'un nombre limité, petit de préférence (1, 2, 3 ...), de formes différentes pour les pavés. Si on n'impose pas cette condition la notion de pavage est caduque de toute évidence puisqu'il est toujours possible de découper l'espace en petits morceaux de formes quelconques ;
- les pavés ne doivent pas se chevaucher et ne laisser aucun espace libre (trous) entre eux.

Les pavages périodiques du plan (deux dimensions) et de l'espace physique (trois dimensions) sont à la fois bien répertoriés et peu diversifiés. C'est que la contrainte d'être périodique impose aux pavages de n'utiliser qu'un seul type de pavé de base que l'on recopie à l'infini, et force la géométrie de ce pavé à n'obéir qu'à un très petit nombre d'opérations de symétries différentes.

2.1. Cas des pavages périodiques du plan

A priori, les types de pavés plans sont infiniment nombreux. Pourtant, l'observation des carrelages de cuisine ou de salle de bains nous incite fortement à

douter que toutes les formes de polygone (à 3, 4, 5, 6, 7... n ... côtés égaux ou non) peuvent s'arranger en pavages périodiques du plan. Les pavages périodiques de base constituent des réseaux de points qui sont des sommets communs à plusieurs pavés. Les opérations de symétrie du pavé prototype doivent aussi conserver l'ensemble du réseau. C'est cette condition, tout à fait évidente, qui limite les cas de figures possibles.

La première caractéristique d'un réseau périodique est que chaque point du réseau est un centre de symétrie (ou centre d'inversion) pour l'ensemble de la structure car deux translations opposées doivent aboutir à des points équivalents. Il en résulte que le pavé de base doit lui aussi avoir un centre de symétrie : ce sera sa symétrie minimale. À cela, on peut ajouter, en principe, tout axe de rotation. En fait, cette rotation d'angle $2\pi/n$ autour de tout point du réseau doit transformer un pavé quelconque de la structure en un autre pavé équivalent. Il faut donc que les angles aux sommets du pavé de base soient une fraction entière de 2π . Ce pavé de base peut donc être :

- un parallélogramme quelconque ; le pavage résulte simplement d'un maillage du plan par deux familles de droites parallèles équidistantes ; le seul élément de symétrie superposé aux translations est une inversion ;
- un rectangle ayant pour angle au sommet $\pi/2 = 2\pi/4$ et un axe de rotation d'ordre 2 (structure conservée par des rotations d'ordre 2) ;
- un losange régulier équivalent à deux triangles équilatéraux : rotation d'ordre 3 et angles aux sommets $\pi/3 = 2\pi/6$;
- un carré : rotation d'ordre 4 et angles aux sommets $\pi/2 = 2\pi/4$;
- un hexagone : rotation d'ordre 6 et angles aux sommets $2\pi/3$.

La rotation d'ordre 5, qui fournit un pavé pentagonal, est inacceptable pour un pavage périodique car l'angle au sommet d'un pentagone régulier, égal à 108° , est contenu 3,333... fois dans 2π ; ce n'est pas un nombre entier. D'une manière générale, l'angle aux sommets d'un polygone régulier de n côtés est égal à $\pi(n-2)/n$; on doit avoir :

$$\frac{\pi(n-2)}{n} = \frac{2\pi}{p}, \text{ soit } \frac{2n}{n-2} = p, \quad (1.1)$$

où p est un entier positif. On voit immédiatement que n ne peut être égal qu'à 3, 4 et 6 correspondant respectivement à $p=6$, 4 et 3. En conclusion, les réseaux correspondant à des pavages périodiques plans ne peuvent être constitués que de pavés ayant un centre d'inversion et des rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6 exclusivement. Cette conclusion est résumée et illustrée sur la figure 1.1 qui montre les cinq réseaux plans périodiques possibles.

La décoration des pavés de base par des motifs augmente la diversité des réseaux plans, dont le nombre peut alors passer de 5 à 17, qui représentent ce que l'on appelle les groupes d'espace alors que les 5 pavages de base constituent les réseaux de Bravais du plan.

Il existe de nombreuses constructions géométriques qui permettent de se convaincre que le « pavage pentagonal » ne peut pas être périodique. Considérons par exemple le pavé pentagonal de la figure 1.2.

Supposons que le centre O et le sommet P du pentagone soient des points du réseau périodique. Le vecteur $\mathbf{r}_1 = \mathbf{OP}$ est donc une translation du réseau ; le vecteur $-\mathbf{r}_1 = \mathbf{OP}'$ soit être aussi une translation du réseau et P' être un point de ce réseau. On voit bien qu'il n'en n'est rien. On peut s'obstiner et décider que pour inclure P' et les points homologues dans le réseau, il faut partir d'un pavé décagonal (en pointillé sur la Fig. 1.2) ; mais alors il faudrait que des points P'' tels que $\mathbf{OP}'' = \mathbf{r}_2$ (arête du décagone) appartiennent au réseau. Ce n'est pas le cas.

Une approche plus physique consiste à se dire qu'un pavage aura une chance de représenter une structure réaliste si on peut y définir une distance minimale entre points du réseau. Ceci est évidemment imposé par la taille des

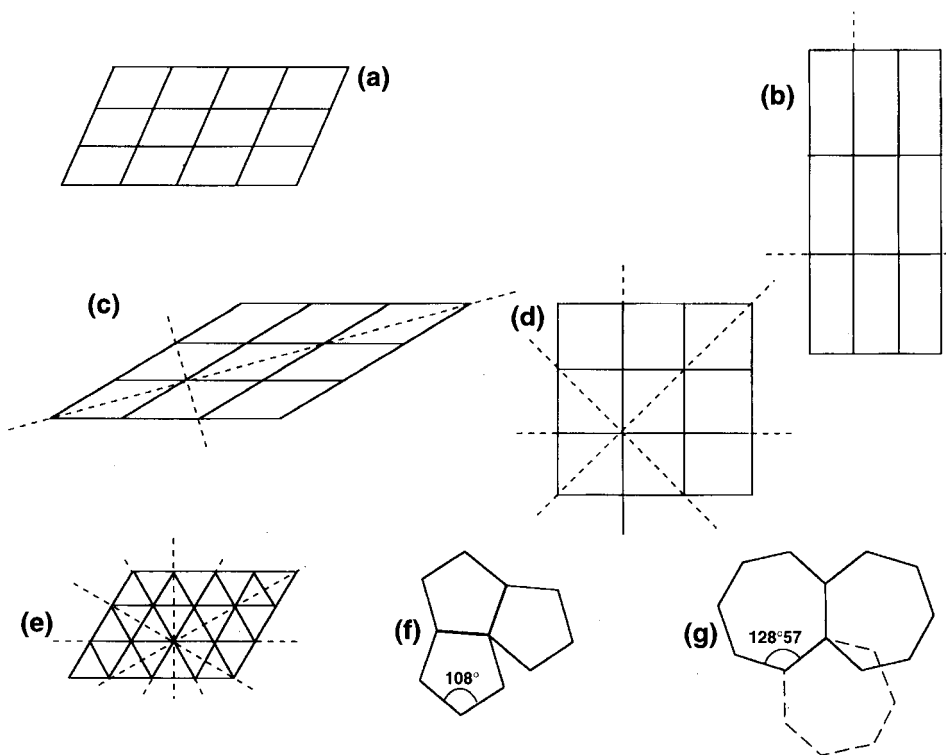


Fig. 1.1. Pavages périodiques du plan avec des pavés en forme de parallélogramme (a), de rectangle (b), de losange (c), de carré (d) et d'hexagone régulier (e) ; les pavages périodiques par des pentagones réguliers (f) ou des polygones réguliers ayant 7 côtés (g) ou plus sont impossibles.

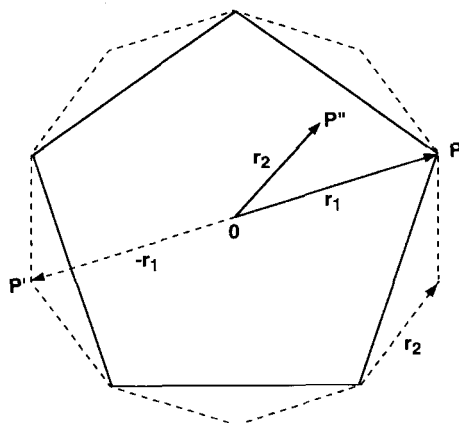


Fig. 1.2. Un pavé pentagonal ou décagonal n'est pas compatible avec une symétrie de translation.

atomes. Si le réseau est périodique, il n'y a aucune difficulté à identifier cette distance minimale. Examinons si un pavage de pentagones est compatible avec cette notion. Supposons donc qu'une structure soit périodique, possède une symétrie d'ordre 5 et que nous ayons identifié deux points A et B séparés par la plus petite distance entre deux points du réseau correspondant (Fig. 1.3).

A étant un point du réseau, les points déduits de B, par rotations d'ordre 5, forment un pentagone centré sur A et appartiennent aussi au réseau. Il en est de même des sommets du pentagone centré sur B et passant par A. Les points C et D (indiqués sur la figure) définissent à l'évidence une distance CD plus courte que AB. On peut recommencer la même construction de deux pentagones à partir de C et D, ce qui nous donnera deux nouveaux points du réseau E et F tels que $EF < CD$, et ainsi de suite. Il n'y a donc pas de plus petite

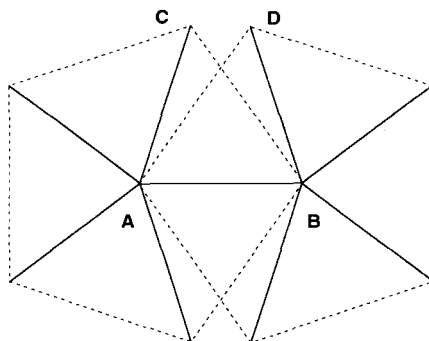


Fig. 1.3. La périodicité et la symétrie d'ordre 5 ne peuvent coexister.

distance identifiable, le réseau de points générés progressivement forme un ensemble dense dans le plan et ne peut être périodique.

A contrario, on devine dès maintenant que s'imposer des symétries d'ordre 5 risque d'être une bonne stratégie initiale si on veut construire des pavages du plan qui ne soient pas périodiques : la symétrie locale *forcerait* donc le type d'ordre à grande distance. Nous reviendrons sur cette remarque plus loin dans l'ouvrage. Elle fut en tout cas à la base de l'invention des pavages de Penrose par son auteur. Les mêmes conclusions valent aussi pour d'autres symétries non cristallographiques.

2.2. Cas des pavages périodiques de l'espace physique

L'analyse faite au paragraphe précédent pour les réseaux périodiques du plan se généralise sans difficultés dans l'espace physique à trois dimensions. La cristallographie classique identifie ainsi les 14 réseaux de Bravais (Fig. 1.4) qui correspondent à 230 groupes d'espace (227 d'entre eux ont été trouvés dans des cristaux naturels).

Comme pour le plan, les réseaux périodiques à trois dimensions n'acceptent que les rotations d'ordre 2, 3, 4 et 6.

Il faut noter que, d'une manière générale, la construction des pavages est plus complexe que celle des réseaux sur lesquels ils peuvent éventuellement s'articuler. En fait, il semblerait même que c'est seulement la réalisation d'un pavage qui permet de conclure qu'un polygone (dans le plan) ou un polyèdre (dans l'espace physique) est capable de paver l'espace. Dans le cas où on ne sait pas réaliser un pavage, on ne sait pas prouver qu'il ne pave pas. Il reste donc du pain sur la planche pour les mathématiciens paveurs !

Passer de deux à trois dimensions ne change pas fondamentalement les choses tant que l'on s'intéresse uniquement aux pavages périodiques. Il en va différemment si cette contrainte de périodicité disparaît. Il y a en effet une limitation supplémentaire due au fait qu'il existe seulement cinq polyèdres (pavés tridimensionnels) réguliers alors qu'on peut construire une infinité de polygones réguliers. Ce petit nombre de polyèdres réguliers est imposé par la relation d'Euler. Si on désigne respectivement par F , A et S les nombres de faces, d'arêtes et de sommets d'un polyèdre régulier ou non, on peut vérifier que :

$$F - A + S = 2 \quad (1.2)$$

Les polyèdres réguliers convexes sont évidemment appelés à jouer des rôles particuliers dans les structures atomiques. Les faces d'un polyèdre régulier convexe sont toutes identiques, les arêtes sont toutes égales et « la valence » des sommets est constante ; les circonstances sont donc favorables pour placer des atomes sur ces sommets. Désignons par V le nombre d'arêtes arrivant à

un sommet (valence) et par n le nombre d'arêtes bordant une face. Une arête relie deux sommets voisins et elle est commune à deux faces adjacentes ; il en résulte que :

$$A = \frac{SV}{2} = \frac{Fn}{2}. \tag{1.3}$$

Les équations (1.3) permettent d'exprimer S et F pour introduire V et n dans la relation d'Euler (1.2), soit :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{V} + \frac{1}{n} - \frac{1}{2} \tag{1.4}$$

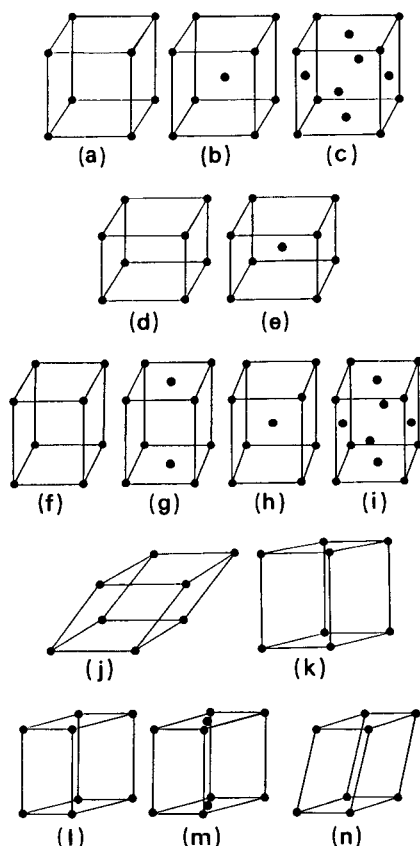


Fig. 1.4. Les 14 réseaux de Bravais de l'espace physique : cubiques (a, b, c), tétraogonaux (d, e) orthorhombiques (f, g, h, i), rhomboédriques (j, k) monocliniques (l, m) et triclinique (n).

- hiérarchie : 26, 103, 226, 240
 Hume-Rothery : 230, 231, 248, 253
 hyperspace : 60
 hypertrempe : 159, 161

 image périodique : 57, 66, 76, 79, 80, 91
 images haute résolution : 41
 indexation : 55, 65, 67, 71, 74
 inflation : 24, 27, 28, 33, 56, 70, 103, 106
 irrationnel : 56
 isomorphe : 60
 isomorphisme : 245, 262

 jellium : 235

 Lamé : 294
 lévitation : 134
 liquide : 107, 108
 localisation : 221, 222, 228, 245, 260

 Mackay : 37
 maclage : 180
 macle : 36, 37
 maille : 87, 89
 Miller : 51, 54, 69, 95
 mobilité des défauts : 308
 modulation : 147, 49, 53
 module d'Young : 292
 modulée (structure) : 14
 modules élastiques : 294
 monocristaux : 107, 172
 monograin : 45, 46
 morphologie : 110, 113
 mosaïcité : 46
 motif : 48
 Mott : 248, 262
 mouillage : 317, 319

 nombre d'or : 25, 33
 nombres magiques : 235

 ordre-désordre : 201
 Orowan : 308
 oxydation : 183

 Pauling : 41, 42, 228
 pavage : 6, 7, 8, 10
 pavage aléatoire : 45
 Penrose : 10, 29, 30
 pentagone : 7
 péritectique : 108, 140, 164
 péritectoïde : 164
 phase dodécagonale : 128
 phase pentagonale : 124

 phase octogonale : 125, 127
 phase décagonale : 114, 128
 phason : 17, 45, 77, 78, 80, 147, 199, 209, 219, 311
 phonons : 223, 224, 247, 266, 274
 plasma : 166, 168, 170
 plasticité : 296, 300
 Platon (solide de) : 12
 Poisson : 292, 294
 potentiel de paires : 132
 préparation : 109
 projection : 54, 55, 57
 propagation par sauts : 26
 propriétés électroniques : 258
 pseudo-gap : 230
 puits sphérique : 22

 quasicristal 1D : 127
 quasicristaux stables : 107

 réciproque (espace, réseau) : 50, 51
 réflectance : 342
 règles d'assemblage : 29, 30, 38
 relation de dispersion : 223
 résistivité électrique : 248, 249, 260, 279
 résonance : 257, 260, 264
 revêtement : 168, 170

 satellites : 49
 Schmid : 301
 Shechtman : 6, 39, 41, 43, 45
 solidification : 107, 108, 110
 sous-refroidissement : 134
 structure électronique : 224
 substitution : 23, 24, 26
 surface : 108, 112, 128, 290, 291, 320
 surfaces atomiques : 61, 62, 63, 66, 67, 74

 transport atomique : 109, 284
 triacontaèdre : 45
 tribologie : 327

 umklapp : 224, 256, 276
 usure : 359

 valence effective : 230
 valence : 156
 Van Hove : 129
 Van der Waals : 317
 verre : 44, 45, 46
 verre icosaédrique : 247
 Vickers : 291, 292, 295, 326

© EDP Sciences 1998

Imprimé en France. - JOUVE, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS
N° 256621W - Dépôt légal : Avril 1998