

Astérisque

ANDRÉ KATZ

Introduction aux quasicristaux

Astérisque, tome 252 (1998), Séminaire Bourbaki, exp. n° 838, p. 81-103

http://www.numdam.org/item?id=SB_1997-1998__40__81_0

© Société mathématique de France, 1998, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la collection « Astérisque » (<http://smf4.emath.fr/Publications/Asterisque/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

INTRODUCTION AUX QUASICRISTAUX

par André KATZ

1. INTRODUCTION

Découverts à l'automne 1984, les quasicristaux ont renouvelé la cristallographie et secoué la physique du solide, dont un des dogmes (l'équilibre thermodynamique d'un solide est atteint dans une structure cristalline) s'est trouvé défectueux.

Ce sont des alliages intermétalliques, souvent à base d'aluminium, avec des éléments d'addition qui peuvent être aussi bien "exotiques" (palladium, rhénium, etc) que parfaitement usuels, comme avec l'alliage aluminium - cuivre - fer.

Leur propriété caractéristique est de former une structure *ordonnée et non périodique*.

Précisons cette notion d'ordre. La physique du solide explore la matière à l'échelle microscopique en y faisant diffracter un rayonnement : rayons X, électrons ou neutrons. L'information extraite de ces expériences est d'autant plus riche que les ondes diffractées par chaque atome interfèrent de manière systématique plutôt que de se brouiller mutuellement : c'est cela qui définit la notion d'ordre dans ce domaine. C'est une notion de cohérence positionnelle, qui se traduit instrumentalement par la finesse plus ou moins grande des taches de diffraction. Un échantillon est d'autant mieux ordonné qu'il donne des diffractions fines.

Quant à la non périodicité, elle est attestée par l'observation de symétries interdites pour les structures cristallines : principalement par la présence d'axes quinaires (d'ordre cinq) ou même de la symétrie complète de l'icosaèdre, dont il sera question ici. Mentionnons cependant que d'autres types de quasicristaux que le type icosaédrique sont connus. Il s'agit de structures qui sont périodiques dans une direction et non périodiques dans le plan orthogonal. La direction de périodicité est un axe de symétrie non cristallographique : 5, 8, 10 et peut-être 12.

Cet exposé propose une introduction aux quasicristaux centrée sur leur description cristallographique. Je n'aborderai pas leurs propriétés physiques, dont certaines sont remarquables : notamment, ces alliages de métaux bon conducteurs s'avèrent de mauvais

conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Cette dernière propriété fonde (entre autres) l'espoir d'applications industrielles.

La communauté quasicristallographique est jeune et active. De nombreux chercheurs ont apporté des contributions significatives. Devant l'impossibilité de citer tous les travaux auxquels j'emprunte des éléments pour cet exposé, j'ai choisi de ne citer que très peu de noms. Je présente ici mes excuses à toutes les personnes concernées. Je mentionne ici deux références didactiques récentes sur les quasicristaux, où l'on pourra trouver toute la bibliographie souhaitable : [1], [2].

2. PHÉNOMÉNOLOGIE DES QUASICRISTAUX

Rappelons tout d'abord les principes de la cristallographie expérimentale : l'outil principal utilisé pour l'étude microscopique de la structure des solides est la diffraction des rayons X, des électrons ou des neutrons. Les rayons X et les électrons interagissent principalement avec les électrons du solide, alors que les neutrons interagissent avec les noyaux. Considérons par exemple la diffraction des rayons X, et soit $\rho(\mathbf{r})$ la densité électronique, avec $\mathbf{r} \in \mathbb{R}^3$. Les mesures de diffraction fournissent essentiellement le module carré $|\hat{\rho}(\mathbf{k})|^2$ de la transformée de Fourier $\hat{\rho}(\mathbf{k})$ de $\rho(\mathbf{r})$.

Pour un cristal (périodique) parfait, la fonction $\rho(\mathbf{r})$ est périodique et $|\hat{\rho}(\mathbf{k})|^2$ est un réseau de mesures de Dirac (que les cristallographes appellent des pics de Bragg). On mesure les coefficients de ces pics de Bragg (les *intensités*) et l'objet de la cristallographie est de reconstruire la fonction $\rho(\mathbf{r})$ (ou au moins les positions atomiques) à partir de ces données de diffraction. Ce n'est pas une tâche simple, car on n'accède qu'au carré du module de $\hat{\rho}(\mathbf{k})$: les phases sont perdues. Pour décrire la structure, il faut faire appel à toutes sortes d'autres informations, comme la composition et la densité du solide étudié, ses propriétés chimiques, la comparaison avec des structures connues etc.

Une des propriétés les plus importantes d'une structure cristalline est son *groupe de symétrie*. On définit habituellement trois groupes de symétrie : le *groupe d'espace* est le plus grand sous-groupe du groupe des déplacements qui laisse le cristal invariant. Son intersection avec le groupe de translation \mathbb{R}^3 est le *groupe de translation* du cristal : c'est un sous-groupe distingué et le quotient du groupe d'espace par le groupe de translation s'appelle le *groupe ponctuel*, sous-groupe fini du groupe orthogonal \mathcal{O}^3 . Il est connu depuis le siècle dernier que seul un nombre fini de sous-groupes de \mathcal{O}^3 sont susceptibles de constituer le groupe ponctuel d'un cristal : c'est la "restriction cristallographique". En particulier, il ne peut y avoir d'axes d'ordre cinq et un cristal ne peut présenter la symétrie de l'icosaèdre. C'est pourquoi la découverte des quasicristaux fut une telle surprise.

Le premier quasicristal a été découvert dans un alliage "hypertrempe" d'aluminium et de manganèse. C'est une technique utilisée pour produire des verres métalliques : on projette le métal en fusion sur une roue de cuivre tournant rapidement ; le liquide se

solidifie en un mince ruban, au sein duquel le refroidissement peut atteindre plusieurs millions de kelvins par seconde. Dans ces conditions, il arrive que l'alliage n'ait "pas le temps" de cristalliser et on obtient une structure amorphe, un verre métallique. Ce caractère amorphe se manifeste dans les expériences de diffraction par l'absence de pics de Bragg bien définis, dont la présence constitue la signature de l'ordre positionnel à grande distance. Pour des régimes de refroidissement moins rapide, on observe en général des structures microcristallines compatibles avec la cristallographie classique.

Dans le cas particulier de l'aluminium-manganèse, et pour un régime de refroidissement intermédiaire, Shechtmann, Blech, Gratias et Cahn ([3]) ont observé une nouvelle phase qui a reçu le nom de quasicristal icosaédrique. Elle est caractérisée par la présence simultanée en diffraction électronique de pics de Bragg bien définis et de la symétrie icosaédrique, interdite pour les cristaux. La symétrie icosaédrique dans une structure bien ordonnée n'avait jamais été observée.

Une fois reconnu que ces observations n'étaient pas artéfactuelles, l'étude des quasicristaux est devenue un champ de recherche actif. En particulier, les spécialistes réussissent à faire pousser des "mono-quasicristaux" icosaédriques de grande taille (plusieurs centimètres) de très bonne qualité cristallographique (bien meilleure que celle de tout autre alliage intermétallique). Ces progrès ont permis de rejeter les modèles structuraux à base de verres partiellement ordonnés ou d'assemblage (maclage) icosaédrique de microcristaux cubiques. Il est maintenant largement accepté que la description adéquate des quasicristaux doit se faire en termes d'édifices quasipériodiques.

3. SYSTÈMES DE POINTS QUASIPÉRIODIQUES

La description de systèmes quasipériodiques de points est calquée sur la notion de fonction quasipériodique. Rappelons qu'une fonction de d variables réelles sur un espace affine \mathbf{E} de dimension d est dite quasipériodique si elle est la restriction à \mathbf{E} (affinement plongé dans \mathbb{R}^n) d'une fonction périodique dans \mathbb{R}^n . Bien sûr, si l'espace \mathbf{E} (que l'on appellera ici la *coupe*) est orienté rationnellement par rapport au réseau de périodes de la fonction périodique, ou autrement dit si \mathbf{E} est parallèle à un sous-espace cristallin, alors cette restriction est encore périodique. Mais ce n'est pas le cas pour une orientation générique de \mathbf{E} . Observons que du point de vue de l'analyse, la restriction à \mathbf{E} peut être considérée comme la densité de la mesure sur \mathbf{E} définie par le produit multiplicatif de la fonction par la mesure de Lebesgue portée par \mathbf{E} ; ce produit est bien défini si la fonction est régulière.

3.1. Surfaces atomiques

Pour décrire un système de points plutôt qu'une fonction, la généralisation naturelle est d'attacher à ces points une mesure de Dirac que l'on considèrera comme la restriction

μ d'une mesure périodique $\tilde{\eta}$ sur \mathbb{R}^n . Soit Λ le réseau des périodes de cette mesure $\tilde{\eta}$. Alors $\tilde{\eta}$ est l'image réciproque d'une mesure η portée par le tore $\mathbb{T}^n = \mathbb{R}^n/\Lambda$, par la projection canonique $\mathbb{R}^n \mapsto \mathbb{T}^n$. Le support σ de η sera une sous-variété compacte de \mathbb{T}^n , de dimension $n - d$ égale à la codimension de la coupe \mathbf{E} , et σ sera en général une variété à bord. Pour des raisons physiques qui seront clarifiées plus loin, nous nous limiterons à des mesures admettant une densité continue le long de leur support. La variété σ est appelée *surface atomique* et son relèvement canonique dans \mathbb{R}^n est le réseau Σ des surfaces atomiques.

Dans ce contexte, la détermination d'une structure quasicristalline consiste en deux étapes : d'abord construire le réseau Λ dans un espace \mathbb{R}^n de dimension adéquate, puis construire la surface atomique σ dans le tore \mathbb{R}^n/Λ . Ces deux étapes constituent la généralisation naturelle de la détermination de la structure d'un cristal : dans le cas classique, on commence par identifier le groupe d'espace du cristal, et ensuite on précise la position des atomes dans la maille du réseau, ou dans le tore \mathbb{T}^3 correspondant. On peut dire que cette seconde étape consiste à déterminer le plongement d'une variété compacte de dimension zéro (un ensemble fini de points . . .) dans \mathbb{T}^3 , tout comme on doit déterminer le plongement d'une surface atomique pour un quasicristal.

Mais la réalisation pratique d'un tel programme est beaucoup plus difficile qu'en cristallographie classique ; la raison en est que la position d'une variété plongée dans un tore de dimension élevée dépend de beaucoup plus de paramètres que celle d'un nombre fini de points, alors que les données de diffraction sont qualitativement les mêmes : un nombre fini d'intensités, mesurées avec une précision finie. Dans ces conditions, les spécialistes engagés dans la détermination de structure des quasicristaux cherchent à poser des contraintes *a priori* sur les surfaces atomiques, qui soient physiquement raisonnables et permettent de ramener la discussion à un nombre *fini* de paramètres réels.

Retournant à la géométrie, observons que le système quasipériodique, intersection de la coupe et du réseau Σ des surfaces atomiques, porte la mesure μ , produit multiplicatif de la mesure $\tilde{\eta}$ concentrée sur Σ par la mesure de Lebesgue sur la coupe \mathbf{E} . Sous notre hypothèse de régularité, ce produit est bien défini dès que la coupe rencontre *transversalement* les surfaces atomiques, et nous ne considérerons que des situations dans lesquelles cette condition est générale par rapport aux translations de la coupe. Cette condition de transversalité signifie simplement que la coupe ne rencontre aucune surface atomique sur son bord ou en un point tel que l'espace tangent à la surface atomique ait avec celui de la coupe une intersection non réduite à zéro. Cette condition n'est pas une restriction sévère et est vérifiée dès que la surface atomique n'a pas un bord trop compliqué, fractal par exemple.

En résumé, la définition d'un système quasipériodique de points requiert d'une part, un réseau périodique de surfaces atomiques et d'autre part, une coupe plane à travers ces surfaces. Observons que pour une *direction donnée* de la coupe, on définit en même temps

une infinité de structures différentes. En effet, pour une surface atomique générale, deux coupes donnent des structures isométriques si et seulement si elles sont appliquées l'une sur l'autre par une translation du réseau, à une translation parallèle à la coupe près. Ces translations sont les vecteurs de \mathbb{R}^n qui se projettent sur le sous-espace orthogonal à la direction de la coupe, sur la projection du réseau, en sorte que l'ensemble des structures différentes est paramétré par le quotient de ce sous-espace par la projection du réseau. Comme celle-ci est dénombrable, on voit qu'on engendre une infinité non dénombrable de structures différentes par translation de la coupe.

Cependant, toutes ces structures sont indiscernables d'un point de vue cristallographique, car leur diffraction fournit les mêmes intensités, comme nous allons maintenant le calculer.

3.2. Transformation de Fourier

Observons tout d'abord que dans les situations physiquement intéressantes, il y a une distance minimale uniforme entre deux points du système quasipériodique (le diamètre des atomes!), de sorte que la mesure μ est à croissance lente (elle est même bornée à l'infini) et admet une transformée de Fourier $\hat{\mu}$ au sens des distributions.

Pour la calculer, il suffit de reproduire dans l'espace de Fourier (l'espace réciproque des physiciens) les étapes de la construction de μ dans l'espace direct : considérant la mesure η attachée à un domaine fondamental du réseau Λ (on identifie ici ce domaine au tore \mathbb{T}^n), on construit la mesure $\tilde{\eta}$ sur le réseau Σ des surfaces atomiques en prenant le produit de convolution de η par la mesure définie en attachant une mesure de Dirac à chaque sommet du réseau Λ . On multiplie ensuite par la mesure de Lebesgue portée par la coupe, et on considère le résultat comme une mesure sur la coupe.

La transformation de Fourier échangeant produit multiplicatif et produit de convolution, il nous faut, pour calculer $\hat{\mu}$, prendre la transformée de Fourier $\hat{\eta}$ de η , calculer son produit multiplicatif par la transformée de Fourier du réseau de mesures de Dirac (qui est le réseau réciproque Λ^* de mesures de Dirac) et finalement prendre le produit de convolution du résultat par la transformée de Fourier de la mesure de Lebesgue portée par la coupe.

Les deux premières étapes sont toujours bien définies dans notre contexte : comme la surface atomique attachée à chaque sommet est compacte, la transformée de Fourier $\hat{\eta}$ existe et est analytique, de sorte que son produit multiplicatif par le réseau réciproque existe et consiste simplement à affecter chaque mesure de Dirac du réseau Λ^* d'un poids qui est la valeur de $\hat{\eta}$ en ce point.

Pour développer la dernière étape, considérons d'abord le cas où la coupe coïncide avec le sous-espace vectoriel \mathbf{E}^{\parallel} qui définit sa direction dans \mathbb{R}^n , et soit \mathbf{E}^{\perp} le sous-espace orthogonal. Alors la mesure $d\xi$ portée par la coupe s'écrit comme le produit tensoriel de

la mesure de Lebesgue dx_{\parallel} de \mathbf{E}^{\parallel} et de la mesure de Dirac à l'origine de \mathbf{E}^{\perp} :

$$d\xi = dx_{\parallel} \otimes \delta_{0 \in \mathbf{E}^{\perp}}$$

d'où

$$d\xi \cdot \hat{\eta} = d\xi \cdot (\eta * \Lambda) = \mu \otimes \delta_{0 \in \mathbf{E}^{\perp}}.$$

La transformée de Fourier du produit tensoriel est le produit tensoriel des transformées de Fourier des facteurs : on obtient la mesure de Lebesgue portée dans l'espace réciproque par le sous-espace $\mathbf{E}^{\perp*}$ dual de \mathbf{E}^{\perp} :

$$\widehat{d\xi} = \delta_{0 \in \mathbf{E}^{\parallel}} \otimes dx_{\perp}.$$

La convolution de cette mesure par le réseau $\hat{\eta} \cdot \Lambda^*$ de mesures de Dirac pondérées s'opère simplement en plaçant à chaque sommet de Λ^* une copie de $\mathbf{E}^{\perp*}$ portant la mesure de Lebesgue pondérée par la valeur de $\hat{\eta}$ en ce sommet. Le résultat a la forme d'un produit tensoriel entre la mesure de Lebesgue de $\mathbf{E}^{\perp*}$ et une distribution $\hat{\mu}$ dans le sous-espace orthogonal $\mathbf{E}^{\parallel*}$:

$$\widehat{d\xi} * (\hat{\eta} \cdot \Lambda^*) = \hat{\mu} \otimes dx_{\perp}$$

et cette distribution $\hat{\mu}$ est la transformée de Fourier de la mesure μ définie sur la coupe. Cette dernière étape correspond simplement à la projection du réseau $\hat{\eta} \cdot \Lambda^*$ de mesures de Dirac pondérées sur $\mathbf{E}^{\parallel*}$ parallèlement à $\mathbf{E}^{\perp*}$.

Pour traiter le cas où la coupe \mathbf{E} ne coïncide pas avec le sous-espace \mathbf{E}^{\parallel} , notons \mathbf{x}_{\perp} le vecteur de \mathbf{E}^{\perp} tel que $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\perp} + \mathbf{x}_{\perp}$, et observons qu'on obtient le même résultat en déplaçant la coupe selon \mathbf{x}_{\perp} ou en déplaçant le réseau Σ des surfaces atomiques selon $-\mathbf{x}_{\perp}$, gardant \mathbf{E}^{\parallel} comme coupe. Une telle translation des surfaces atomiques revient à multiplier la fonction $\hat{\eta}(\mathbf{k})$ par le facteur de phase $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{\perp}}$, dont l'"échantillonnage" en chaque $\mathbf{k} \in \Lambda^*$ donne un facteur de phase différent pour chacune des mesures de Dirac dans $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_{\perp}} \cdot \hat{\eta} \cdot \Lambda^*$.

Ce calcul appelle quelques commentaires.

La transformée de Fourier $\hat{\mu}$ de la structure est la somme d'une famille dénombrable de mesures de Dirac pondérées, portées par le \mathbb{Z} -module projection de Λ^* sur $\mathbf{E}^{\parallel*}$, et ceci est bien ce qu'on attend d'une structure *quasipériodique*. Remarquons que pour une orientation "complètement irrationnelle" de la coupe par rapport au réseau Λ , ce \mathbb{Z} -module est dense dans $\mathbf{E}^{\parallel*}$.

Cependant la famille des coefficients n'est pas en général localement sommable, encore qu'elle soit localement ℓ^2 si la surface atomique σ a un bord suffisamment régulier. Pour cette raison, l'existence même de la somme peut dépendre des phases des coefficients, et cette restriction est l'"image de Fourier" de la condition de transversalité que nous avons posée dans l'espace direct : la transformée de Fourier ne peut être bien définie que si la structure elle-même l'est.

D'autre part, comme une translation de la coupe ne se traduit en transformée de Fourier que par un changement de facteur de phase pour chacun des coefficients des mesures de Dirac, il est clair qu'une telle translation n'affecte pas les *intensités* qui sont les modules au carré de ces coefficients. Comme les mesures de diffraction n'enregistrent que les intensités, on conclut que la "grande" infinité de structures différentes engendrées en traduisant la coupe sont indiscernables du point de vue expérimental.

Remarquons enfin que le caractère dense du support de la transformée de Fourier dans l'espace réciproque $\mathbf{E}^{\parallel*}$ pourrait soulever des difficultés spéciales pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Il s'avère en fait parfaitement possible d'"indexer" sans ambiguïté les pics de Bragg (c'est-à-dire de déterminer, pour chaque pic de Bragg, de quel sommet du réseau Λ^* il est la projection). Ceci tient à une forte hiérarchie des intensités, qui reflète elle-même le comportement monotone décroissant de la fonction $\hat{\eta}$ quand on s'éloigne de l'origine. En première analyse, on peut dire que les surfaces atomiques ne sont pas "pleines de trous"

4. SYMÉTRIE DES QUASICRISTAUX

Examinons maintenant les propriétés de symétrie des édifices quasipériodiques. Il n'est pas évident de les caractériser, car il apparaît immédiatement que les définitions de la cristallographie classique ne se laissent pas généraliser directement. En effet, les structures que nous venons de construire ont en général un groupe d'isométries réduit à l'identité. Le groupe spatial est trivial et il en est de même du groupe de translation et du groupe ponctuel. On est donc amené à affaiblir les notions de symétrie pour les quasicristaux.

Cette question n'est pas formelle, et a des conséquences considérables en particulier du point de vue de la physique des solides. La symétrie de translation des cristaux est en effet le levier essentiel qui permet de développer la théorie des vibrations thermiques (phonons) ou des états électroniques des solides, qui sont les piliers de notre savoir dans ce domaine. La théorie correspondante pour les quasicristaux est encore complètement à faire.

Ceci étant, on doit se contenter pour les quasicristaux de définitions phénoménologiques, dont le point de départ naturel est le diagramme de diffraction. On peut lui associer deux groupes: le premier est bien sûr le sous-groupe de \mathcal{O}^3 qui le laisse invariant; c'est ici le groupe de l'icosaèdre. Le second est le groupe de symétrie du \mathbb{Z} -module qui porte le diagramme de diffraction. Ce groupe contient le \mathbb{Z} -module lui-même comme son sous-groupe de translation, et son quotient par les translations contient, en sus du groupe de l'icosaèdre, des transformations dites d'*autosimilarité*.

4.1. Le groupe de symétrie du \mathbb{Z} -module

Pour clarifier la pertinence qu'il peut y avoir à attacher à un quasicristal le groupe de symétrie du *support* de son diagramme de diffraction, il faut dire un mot de la stratégie classique de la cristallographie : pour déterminer une structure, on commence par identifier son groupe ponctuel en étudiant le diagramme de diffraction. La symétrie de ce diagramme est en effet le groupe ponctuel du cristal, éventuellement étendu par l'inversion par rapport à l'origine, qui est toujours présente dans le diagramme de diffraction (l'inversion change le signe des phases, qui sont perdues dans la diffraction). On identifie ensuite le groupe d'espace par un examen plus approfondi du diagramme de diffraction : pour une symétrie ponctuelle donnée, il faut choisir dans une liste finie de groupes d'espace possibles, qui correspondent à différents réseaux réciproques, lesquels constituent (à l'inversion près) le support du diagramme de diffraction. Une fois connu le groupe spatial, et donc la maille élémentaire du cristal (le domaine fondamental du groupe spatial), il reste à préciser la position des différents atomes au sein de la maille. Le travail est considéré comme achevé quand on dispose d'un modèle qui reproduit "suffisamment bien" les données expérimentales de diffraction.

Il est important d'observer que la question de savoir si les symétries du diagramme de diffraction reflètent ou non des symétries du cristal lui-même ne joue nullement un rôle central dans cette stratégie, en sorte qu'on peut l'appliquer telle quelle (au moins pour ses deux premières étapes) au cas des quasicristaux, bien que ceux-ci ne présentent aucune isométrie non triviale.

On peut classier les sous- \mathbb{Z} -modules de \mathbb{R}^3 invariants sous l'action tridimensionnelle standard du groupe de l'icosaèdre par les mêmes méthodes de théorie des groupes qui sont utilisées pour classier les réseaux cristallins. Les résultats sont les suivants :

Le premier point est que le rang d'un tel \mathbb{Z} -module invariant est 6 ou un multiple de 6. Mais les modules de rang $6n$ avec $n > 1$ sont des sommes de modules de rang 6. Il suffit donc de connaître le rang 6. Remarquons qu'une telle situation n'apparaît pas en cristallographie classique où il s'agit de classier les \mathbb{Z} -modules *discrets* (les réseaux) de rang 3, parce que la somme de deux réseaux différents est de rang supérieur à 3 et est donc dense.

Le second point est qu'il n'y a que trois types de \mathbb{Z} -modules de rang 6 icosaédriques. Ce sont le primitif P , le faces-centrées F et le corps-centré I . Un \mathbb{Z} -module de rang 6 dans \mathbb{R}^3 peut toujours être vu comme la projection sur \mathbb{R}^3 (plongé dans \mathbb{R}^6) d'un réseau de \mathbb{R}^6 . Le choix de ce réseau n'est pas unique mais on montre qu'on peut toujours choisir un réseau cubique. En particulier, le cubique simple "primitif" s'obtient par la construction suivante :

Considérons dans \mathbb{R}^3 un icosaèdre régulier et les douze vecteurs joignant le centre aux sommets. Choisissons six vecteurs dans ces douze, sans prendre une paire de vecteurs opposés. Il existe un unique plongement de \mathbb{R}^3 comme sous-espace vectoriel de \mathbb{R}^6 tel que

la base canonique de \mathbb{R}^6 se projette orthogonalement sur ces six vecteurs. Maintenant, considérons l'action dans \mathbb{R}^6 du groupe de l'icosaèdre, qui permute les six vecteurs de base de la même manière que l'action standard du groupe dans \mathbb{R}^3 permute les six vecteurs choisis. Comme le groupe agit par permutations signées, cette action laisse invariant tout le réseau \mathbb{Z}^6 engendré par cette base.

Cette action à six dimensions n'est pas irréductible : elle est la somme directe des deux représentations irréductibles non-équivalentes de dimension trois, du groupe de l'icosaèdre. Les deux sous-espaces invariants sont bien sûr notre plongement de \mathbb{R}^3 et son orthogonal. Nous les noterons $\mathbf{E}^{\parallel*}$ et $\mathbf{E}^{\perp*}$, par référence au fait que le \mathbb{Z} -module étudié est le support du diagramme de diffraction. Comme l'action à six dimensions est orthogonale et que le réseau cubique simple est son propre réseau réciproque, on trouve dans l'espace direct exactement la même géométrie : le réseau cubique simple Λ et deux sous-espaces invariants, que nous identifions à \mathbf{E}^{\parallel} et \mathbf{E}^{\perp} .

Observons que bien que le choix d'un réseau cubique dans \mathbb{R}^6 soit commode, il n'a rien de nécessaire : on peut effectuer une homothétie quelconque le long de \mathbf{E}^{\perp} sans rien changer à la projection du réseau sur \mathbf{E}^{\parallel} qui est seule pertinente.

Il est facile de fabriquer deux autres réseaux invariants en remarquant (comme à trois dimensions) que le sous-réseau d'indice 2 formé des points dont la somme des coordonnées est paire est conservé par le groupe, de même que le sous-réseau d'indice 32 des points dont les six coordonnées sont simultanément paires ou impaires. Ce sont respectivement le réseau F et le réseau I . Il est beaucoup moins simple de montrer que les projections de ces trois réseaux sont les seuls \mathbb{Z} -modules invariants sous le groupe de l'icosaèdre en dimension trois.

Cette classification joue le même rôle pour les quasicristaux icosaédrique que la classification des trois réseaux de Bravais cubiques pour les cristaux. On peut aller plus loin et classifier complètement les groupes d'espace, mais nous n'entrerons pas dans cette discussion.

Revenant à l'analyse des données de diffraction, on voit qu'il est toujours possible d'indexer les diagrammes dans un réseau réciproque cubique simple P^* . Si le quasicristal est effectivement primitif, on trouve de l'intensité sur la projection de chaque nœud. Si le quasicristal est de type F ou I , alors certains nœuds primitifs sont systématiquement éteints. On peut ainsi décider du bon \mathbb{Z} -module. Jusqu'à présent, tous les quasicristaux icosaédriques étudiés ont été trouvés de type P ou F .

Finalement, il s'avère facile d'exécuter les deux premières étapes de la stratégie rappelée ci-dessus. La troisième étape, qui consiste à construire la surface atomique dans la maille élémentaire du réseau à six dimensions, est beaucoup plus difficile. Avant d'y venir, nous dirons un mot des propriétés d'autosimilarité des \mathbb{Z} -modules invariants.

4.2. Autosimilarité

Outre les symétries icosaédrique et de translation, les \mathbb{Z} -modules invariants sont invariants sous certaines homothéties.

Pour les identifier, considérons un réseau à six dimensions se projetant sur le module, et choisissons le réseau cubique par souci de simplicité. Ce réseau est stable sous $GL(6, \mathbb{Z})$. D'après le lemme de Schur, les seuls automorphismes de \mathbb{R}^6 qui commutent avec l'action du groupe sont de la forme $\lambda\pi^{\parallel} + \lambda'\pi^{\perp}$, où π^{\parallel} et π^{\perp} sont les projecteurs sur \mathbf{E}^{\parallel} et \mathbf{E}^{\perp} , λ et λ' étant des réels quelconques. Il se trouve qu'il existe des matrices de cette forme dans $GL(6, \mathbb{Z})$, et on calcule facilement que ce sont, au signe près, les puissances de :

$$M = \tau^3 \pi^{\parallel} - \tau^{-3} \pi^{\perp}$$

où $\tau = (\sqrt{5} + 1)/2$ est le nombre d'or.

Ainsi le module est-il invariant sous les homothéties de rapport $\tau^3 = \sqrt{5} + 2$ et ses puissances. L'indexation des diffractions doit donc préciser non seulement l'orientation des vecteurs de base, mais aussi leur longueur, mesurée, dans l'espace réciproque, en nm^{-1} .

On peut voir de la même manière que les deux autres modules F^* et I^* sont invariants sous les homothéties de rapport τ . Ceci permet une distinction facile entre les quasicristaux de type P et ceux de type F ou I (mais le type I n'a pas été observé) : pour ces derniers, pour chaque pic le long d'un axe quinaire, on en trouve un autre τ fois plus loin. Pour le type P , il faut aller chercher le pic suivant τ^3 fois plus loin.

5. PAVAGE DU TYPE DE PENROSE ET QUASICRISTAUX

La théorie des cristaux et celle des pavages périodiques sont essentiellement la même : à tout cristal, on peut associer un pavage (classiquement obtenu par la construction de Voronoï, qui consiste à attacher à chaque sommet l'ensemble des points qui sont plus proches de ce sommet que de tout autre), et réciproquement, on peut choisir un point distingué par pavé pour associer un cristal à un pavage périodique. Cette relation disparaît dans le cas quasipériodique : parce qu'il y a en général une répartition continue des distances entre proches voisins d'un système quasipériodique de points, les recouvrements de \mathbb{R}^3 qu'on peut lui associer ne sont pas des pavages (caractérisés par un nombre fini de pavés type). Cette situation tient au fait que la surface atomique σ plongée dans le tore \mathbb{T}^3 ou relevée dans \mathbb{R}^3 n'est pas supposée dans l'approche générale avoir de "rigidité" particulière susceptible de limiter à un nombre fini les distances réalisées entre proches voisins.

Bien que de telles situations se rencontrent en physique (c'est même à propos des "cristaux modulés" que la quasipériodicité a été introduite en cristallographie, encore que de manière peu explicite), l'expérience montre que ce n'est pas le cas des quasicristaux.

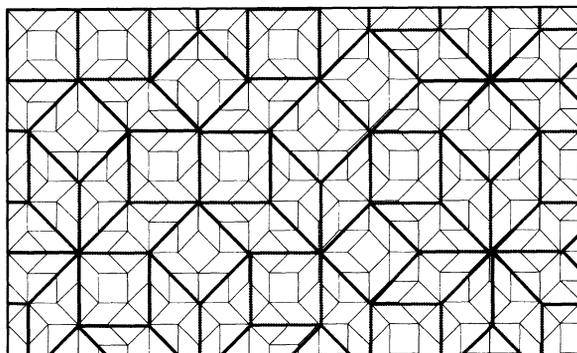


FIGURE 1. Un fragment de pavage octogonal d'Ammann, avec illustration de l'autosimilarité.

Au contraire, ils exhibent une forte tendance à ne réaliser qu'un nombre fini de distances interatomiques à premiers voisins, et c'est une de leurs propriétés les plus caractéristiques. Elle est associée au fait que les quasicristaux sont des structures denses (au sens physique du terme!). Les atomes y sont "bien empilés" et les distances entre proches voisins sont contrôlées par les rayons atomiques.

Ceci justifie une étude plus approfondie des pavages quasipériodiques, du type de celui inventé par R. Penrose. Ils partagent avec les quasicristaux ces propriétés de "rigidité" qui en font un exemple précieux pour aborder les questions de structure.

Nous définissons les pavages du type de Penrose de la manière suivante : on part du réseau cubique simple dans \mathbb{R}^n , on choisit une direction de coupe \mathbf{E}^{\parallel} de dimension d , et on définit la surface atomique comme la projection sur la direction orthogonale \mathbf{E}^{\perp} du cube type du réseau. Cette surface atomique est répétée par périodicité ou projetée dans le tore \mathbb{T}^d .

Bien entendu, on souhaite en général introduire une symétrie "ponctuelle". Pour les pavages de Penrose, on part de \mathbb{R}^5 muni du groupe \mathbb{Z}_5 agissant par permutation circulaire des vecteurs de la base canonique. La direction \mathbf{E}^{\parallel} est un des deux 2-plans invariants résultant de la décomposition de cette action en représentations irréductibles. Les pavages octogonaux d'Ammann, plus simples et plus utiles que ceux de Penrose, sont obtenus à partir de \mathbb{R}^4 , d'un plan et d'un octogone régulier dans ce plan exactement de la manière dont nous avons construit plus haut le \mathbb{Z} -module icosaédrique primitif avec \mathbb{R}^6 , un sous-espace de dimension 3 et un icosaèdre régulier. Le groupe de l'octogone admet deux 2-plans invariants qui seront \mathbf{E}^{\parallel} et \mathbf{E}^{\perp} , et la surface atomique est l'octogone régulier, projection orthogonale du cube type sur \mathbf{E}^{\perp} .

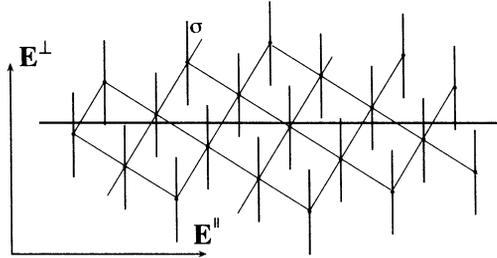


FIGURE 2. La construction canonique des pavages du type de Penrose en dimensions minimales

Les structures obtenues dans la coupe \mathbf{E}^{\parallel} sont des pavages par la projection sur \mathbf{E}^{\parallel} des facettes de dimensions 2 du cube; par raison de symétrie, il n'y a que deux pavés différents dans ces deux exemples.

Historiquement, Penrose a obtenu ses pavages en exploitant leur autosimilarité: on peut découper/recoller les deux pavés pour obtenir une structure du même type à une échelle plus petite (et avec plus de pavés) et couvrir progressivement tout le plan en itérant l'opération (l'autosimilarité du pavage d'Amman est illustrée sur la figure 1). Très tôt, des cristallographes curieux ont regardé comment ces structures diffractaient, en en plaçant un négatif réduit dans le faisceau d'un laser: on observe une forte propension à la formation de pics de Bragg de symétrie quinaire... C'est pourquoi, dès la découverte des quasicristaux, l'attention était éveillée sur leur possible relation avec les pavages de Penrose.

5.1. Un exemple en dimensions minimales

Il est suffisant pour illustrer les principales propriétés spécifiques de ces pavages de discuter le cas de dimensions minimales, le pavage d'une droite à partir d'un réseau plan, cas dans lequel on perd bien entendu les symétries ponctuelles.

La construction est celle de la figure 2, où on a représenté dans le plan les deux directions orthogonales \mathbf{E}^{\parallel} et \mathbf{E}^{\perp} , le carré type du réseau \mathbb{Z}^2 et sa projection σ sur \mathbf{E}^{\perp} . La répétition de σ selon \mathbb{Z}^2 fournit le réseau des surfaces atomiques, dont l'intersection avec une coupe \mathbf{E} parallèle à \mathbf{E}^{\parallel} constitue les sommets du pavage de \mathbf{E} , qui est non périodique si l'orientation de \mathbf{E}^{\parallel} est irrationnelle par rapport à \mathbb{Z}^2 . Quoique d'apparence triviale, cet exemple visualise les principales propriétés de cette classe de pavages, qu'on peut ensuite discuter d'une manière indépendante de la dimension.

5.2. Le pavage oblique

Le plus simple pour montrer que les sommets ainsi obtenus sont effectivement ceux d'un pavage est de construire le *pavage oblique*. L'idée est la suivante: considérons un pavage

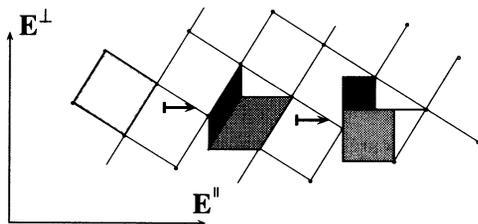


FIGURE 3. Une déformation itérative des arêtes du carré type mène au “pavage oblique”

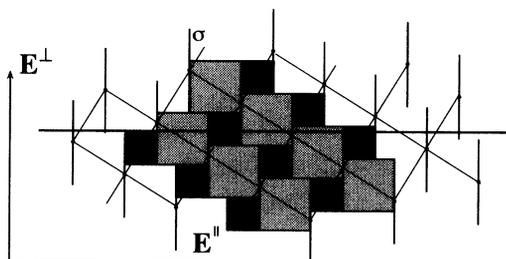


FIGURE 4. Le pavage oblique en dimensions minimales

quelconque de \mathbb{R}^n et une coupe plane de dimension d à travers ce pavage. Chaque fois que la coupe est générique (rencontre transversalement les bords des pavés) elle hérite d'un recouvrement. Mais celui-ci n'est pas un pavage en général, car il n'y a aucune raison pour que les traces découpées par E appartiennent à un nombre fini de formes. Dans notre cas, on peut cependant adapter la forme des pavés du plan en sorte que leur trace sur la coupe ne donne qu'un nombre fini de formes : il suffit de distordre le carré pour que les nouveaux bords du pavé soient parallèles soit à E^{\parallel} , soit à E^{\perp} . La déformation, qui préserve comme il se doit la congruence des bords, est présentée sur la figure 3 qui n'appelle que peu de commentaires :

D'abord, comme cette déformation se fait en itérant celle d'une arête, la même construction fonctionne en toutes dimensions. Observons ensuite que le nombre de pavés double à chaque itération. On termine donc le processus en dimension n avec 2^n pavés. Mais seuls ceux qui sont sous-tendus par d projections de vecteurs de bases sur E^{\parallel} et $n - d$ sur E^{\perp} ont un volume non nul et contribuent effectivement ; leur nombre est C_n^d . Enfin, non seulement cette construction rend évident que l'on trouve dans la coupe E un pavage par les projections des faces de dimensions d du cube de \mathbb{R}^n , mais encore elle fournit un pavage par les projections des $(n - d)$ -faces du cube, de la surface atomique elle-même, sur laquelle “s'appuient” tous les pavés obliques à la fin du processus.

Le pavage oblique du plan est illustré sur la figure 4.

5.3. Isomorphisme local

Les pavages du type de Penrose présentent une propriété très importante qui semble expérimentalement être partagée par les quasicristaux, et même jouer un rôle clé dans leur existence. Il s'agit de la propriété d'isomorphisme local, qui est double : elle stipule d'une part que *tout assemblage fini de pavés qui apparaît dans un pavage y apparaît un nombre infini de fois avec une fréquence bien définie*. Et d'autre part, que *tout assemblage fini de pavés qui apparaît dans un pavage, apparaît aussi dans tout pavage défini par une coupe parallèle au même \mathbf{E}^{\parallel}* .

La première partie est vraie de tout pavage du type de Penrose. La seconde n'est vraie que si le \mathbb{Z} -module $\pi^{\perp}(\Lambda)$ est dense dans \mathbf{E}^{\perp} , c'est-à-dire dans le cas "complètement irrationnel".

Pour expliquer ces propriétés, revenons à l'exemple de basses dimensions. Nous voulons montrer que tout assemblage fini de pavés est répété avec une fréquence définie. Soit $\{\sigma_{\xi_i}\}$ ($\xi_i \in \mathbb{Z}^2$) la famille finie des surfaces atomiques dont les intersections avec la coupe constituent les sommets de notre assemblage de pavés, et considérons l'intersection $\beta = \bigcap_i \pi^{\perp}(\sigma_{\xi_i})$ des projections sur \mathbf{E}^{\perp} de cette famille. Le point important est que comme la coupe rencontre chaque surface atomique en un point intérieur, cette intersection finie est d'intérieur non vide.

Considérons l'ensemble des translations $\zeta \in \mathbb{Z}^2$ telles que $\mathbf{E} - \zeta$ rencontre β . Cet ensemble est infini, car il contient 0 et la projection $\pi^{\perp}(\mathbb{Z}^2)$ n'est pas discrète dès que \mathbf{E}^{\parallel} n'est pas un sous-espace cristallin (auquel cas on a tout un réseau de ζ). Dans tous les cas, on voit que la coupe \mathbf{E} rencontre la famille $\{\sigma_{\xi_i+\zeta}\}$, qui correspond à une copie de notre assemblage de pavés, décalé de $z = \pi^{\parallel}(\zeta)$, ce qui prouve la première partie de notre assertion. La famille de translations z ainsi définie est un ensemble quasipériodique qui a une densité bien définie dans \mathbf{E}^{\parallel} : elle est obtenue par la même construction canonique, où β joue le rôle de surface atomique.

Pour la seconde partie, considérons deux pavages associés à deux coupes parallèles \mathbf{E} et \mathbf{E}' . On veut voir que tout assemblage présent dans \mathbf{E} l'est aussi dans \mathbf{E}' . L'argument s'articule comme dans le cas précédent mais il nous faut maintenant considérer l'ensemble des translations ζ telles que $\mathbf{E}' - \zeta$ rencontre β , qui n'est non vide en général que si $\pi^{\perp}(\mathbb{Z}^2)$ est dense.

On peut soulever d'intéressantes questions sur la relation entre la taille de l'assemblage fini de pavés et la fréquence de ses répétitions. Il est clair que cette fréquence est mesurée par la longueur de l'intersection β , et il s'agit donc d'étudier comment cette intersection β rétrécit quand l'assemblage de pavés s'allonge. Pour le modèle en basses dimensions, cette question est résolue par la théorie de l'approximation. En particulier, si la pente de \mathbf{E} est un nombre algébrique, il résulte du théorème de Roth que la distance moyenne des répétitions est proportionnelle à la longueur de l'assemblage.

En dimension supérieure, l'argument est essentiellement le même. L'intersection β n'est plus un segment de droite mais un $(n-d)$ -polyèdre de \mathbf{E}^\perp , dont le $(n-d)$ volume mesure la fréquence des répétitions. La principale différence est qu'il y a plus de possibilités que les cas cristallins et complètement irrationnels, ce qui mène à la notion de "classe d'isomorphisme local" dans les cas intermédiaires.

Remarquons enfin que les mêmes considérations permettent, comme cas particulier, la classification des environnements locaux dans les structures de ce type, classification qu'il est nécessaire de calculer en détail sur les modèles de quasicristaux pour en vérifier la vraisemblance des points de vue géométrique et chimique. Cette classification s'obtient en construisant des intersections dans \mathbf{E}^\perp de copies des surfaces atomiques, translatées par rapport à l'une d'entre elles de l'image dans \mathbf{E}^\perp des vecteurs dont les projections dans \mathbf{E}^\parallel séparent les atomes premiers voisins. Le volume des intersections fournit alors les fréquences relatives de chaque environnement.

Pour conclure, cette propriété d'isomorphisme local dépend principalement de ce que les surfaces atomiques sont *contenues dans des $(n-d)$ -plans parallèles*. C'est pour cela que les parties bornées de la structure sont *localement constantes* vis-à-vis des translations de la coupe.

Cette constance locale est une "rigidité" des pavages du type de Penrose qui est partagée par les quasicristaux et qui est de grande importance physique. C'est le fait qu'on puisse construire des structures quasipériodiques dans lesquelles n'apparaissent qu'un nombre non seulement fini, mais encore raisonnablement petit, de configurations locales qui nous rend l'existence des quasicristaux finalement aussi naturelle que celle des cristaux — dans lesquels il arrive fréquemment que des atomes d'une même espèce chimique apparaissent environnés de plusieurs façons différentes.

6. PROPRIÉTÉS TOPOLOGIQUES DES SURFACES ATOMIQUES

Comme il a déjà été mentionné, la difficulté centrale de l'étude structurale des quasicristaux tient au nombre de paramètres dont dépend la surface atomique et son plongement dans le tore \mathbb{T}^6 . Admettre, au moins en première approximation, la propriété de "rigidité" dont il a été question ci-dessus améliore certes la situation, mais il faut aller plus loin. En s'appuyant sur la position physique de la question, il est possible de poser des contraintes *a priori* sur la topologie des surfaces atomiques, et plus précisément de demander qu'elles se plongent dans le tore en une variété *sans bord*. C'est l'objet de la discussion suivante.

Bien entendu, ni l'espace \mathbf{E}^\perp ni même les surfaces atomiques n'"existent" physiquement. Ce sont des auxiliaires de description d'un édifice atomique entièrement contenu dans l'espace physique ... Il n'est cependant pas nécessairement illégitime de les investir, ne serait-ce qu'à titre spéculatif, d'un peu plus de réalité.

Par exemple, les quasicristaux (tout comme les cristaux périodiques) voient leur qualité cristallographique s'améliorer quand on les recuit. Ceci tient à la mobilisation thermique des défauts de structure qui s'annihilent ou s'évacuent. On peut imaginer qu'une partie de ces processus d'amélioration structurale puisse être décrite par l'emploi dans notre construction canonique, au lieu d'une coupe plane, d'une coupe plus ou moins ondulée et erratique, à laquelle la mobilisation des défauts lors du recuit permettrait de se "tendre" progressivement vers une coupe plane conduisant à l'ordre quasipériodique. Ce sont les implications de cette idée vague que nous allons examiner. En tout état de cause, il est bien clair que des atomes se déplacent dans le quasicristal pour évacuer les défauts, et il est intéressant de se demander si cette mobilité peut être rattachée à une propriété des surfaces atomiques.

Pour voir ce qui se passe quand on déplace la coupe, revenons un instant à l'exemple bi-dimensionnel de la figure 2, en supposant pour le moment que la longueur de la "surface" atomique soit quelconque. Quand on déplace la coupe, on atteint quelque part l'extrémité d'une surface atomique, et l'intersection de cette surface avec la coupe disparaît. La prescription est donc qu'il n'y a plus d'atome à cet endroit; mais les atomes ne peuvent pas disparaître et celui-là restera donc comme un défaut de la structure (une insertion). Un tel défaut coûte de l'énergie et le système résistera à en produire. Le même argument tient pour les surfaces atomiques que la coupe commence à rencontrer au cours de son déplacement: un atome ne peut pas apparaître magiquement et on trouvera donc le défaut symétrique (une lacune) là où la prescription voudrait qu'il y eût un atome.

Tenons maintenant compte de ce que la longueur de la surface atomique est exactement la projection sur E^\perp du carré type. On voit aussitôt, par exemple en s'appuyant sur le pavage oblique de la figure 4, que dans ce cas particulier la coupe quitte une surface atomique exactement en même temps qu'elle entre dans une autre qui en est très voisine. Dans une telle situation, l'insertion peut tomber dans la lacune et aucun défaut n'apparaît: on voit simplement un atome sauter d'un site à un site très voisin. On peut prendre ceci en compte dans la surface atomique en "complétant" celle-ci par le segment qui joint les deux extrémités en cause. Comme ce segment est parallèle à la coupe, celle-ci ne le rencontre génériquement pas et cette opération, qui fait disparaître le bord de la surface atomique, ne change rien à la structure.

Pour résumer la discussion, disons qu'il apparaît un défaut ponctuel chaque fois que la coupe croise un bord. Ces défauts coûtent de l'énergie et tendent à "ancrer" la coupe. Pour que le type de réorganisation de la structure que décrit un déplacement de la coupe soit énergétiquement possible, il faut que la surface atomique soit sans bord.

Bien entendu, on peut toujours "rabouter" les surfaces atomiques voisines quelles que soient leurs longueurs. Mais il faut tenir compte d'une importante question de signe: l'orientation relative de la coupe et de la surface atomique doit être partout la même.

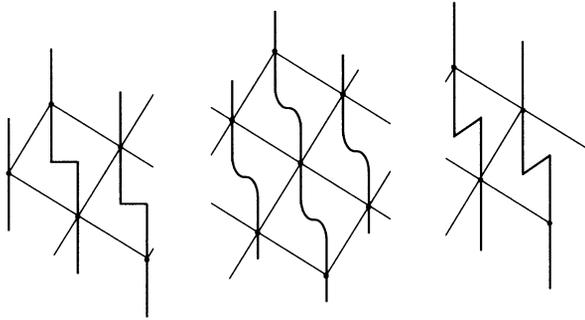


FIGURE 5. La “complétion” de la surface atomique doit obéir à une condition d’orientation relative : le troisième cas de figure ci-dessus fait apparaître le long du raccord oblique un “anti-atome” sans signification physique.

Un renversement de cette orientation relative correspondrait à la description d’un “anti-atome” dépourvu de sens physique, qui viendrait s’annihiler avec un atome à chaque raccord avec les surfaces atomiques initiales (figure 5). Notre condition est de “compléter” la surface atomique sans introduire de tels anti-atomes fictifs.

Pour préciser formellement ce point, il faut revenir à la mesure η portée par la surface atomique, et qui n’a pas encore été spécifiée. Cette mesure décrit le pouvoir diffractant de chaque espèce chimique, et doit être ajustée le long de la surface atomique en sorte que chaque atome d’une même espèce contribue avec le même poids à la diffraction, quelle que soit sa position dans la structure. En fait, cette condition définit complètement η : la masse portée par un ouvert de σ ne doit dépendre que du “volume de sa projection sur \mathbf{E}^\perp ”. Comme dans le tore, cette projection n’est pas bien définie, on est conduit à la construction suivante : prenons une forme volume constante dans le tore ainsi que d champs de vecteurs constants, qui engendrent en chaque point l’espace tangent à la projection de \mathbf{E}^\parallel dans le tore. Le produit intérieur de la forme volume par ces d champs est une $(n - d)$ -forme fermée sur le tore, dont la restriction (l’image réciproque par le plongement) à σ est la forme η (aux grandeurs physiques près!). Elle s’annule en les points où l’espace tangent à σ n’est pas transversal à la direction de \mathbf{E}^\parallel , et la condition précédente est qu’elle soit de signe constant.

6.1. Quasicristaux et structures modulées

On est alors amené à distinguer radicalement deux cas : celui où la mesure η ne s’annule pas (peut-être après une petite déformation de la surface atomique), et celui où η s’annule stablement.

Le premier cas mène à des choses triviales. En effet, on voit facilement qu’une variété plongée dans le tore et partout transversale à une direction fixe de dimension complémentaire ne peut être qu’une réunion de tores \mathbb{T}^d . Une telle surface atomique décrit un

crystal modulé (s'il n'y a qu'un seul tore) ou la compénétration de structures modulées (ce qu'on appelle un "intergrowth") si plusieurs tores sont présents. De telles structures existent dans la nature, mais ont peu à voir, à tous points de vue, avec les quasicristaux.

Il semble donc légitime de réserver le nom de quasicristaux au cas où la mesure η s'annule stablement quelque part sur σ . C'est ce qui se passe pour les pavages du type de Penrose dès que d et $n - d$ sont supérieurs à 1. Pour ne donner qu'un exemple, examinons le cas des pavages octogonaux d'Ammann : une fois "complétée" dans \mathbb{T}^4 , la surface atomique devient un tore à deux trous (le recollement d'un octogone ...), plongé de telle sorte que son homotopie engendre celle de \mathbb{T}^4 . Il s'ensuit que quand on la relève dans \mathbb{R}^4 , le réseau Σ des surfaces atomiques constitue *une unique surface connexe*. La projection de Σ sur \mathbf{E}^\perp présente un lieu critique (qu'il faut regarder localement sur Σ car il remplit densément \mathbf{E}^\parallel). On peut le considérer comme un "bord apparent" et l'ensemble critique correspondant sur Σ constitue les "trajectoires de saut" des atomes.

Soulignons ici que cette notion de saut atomique n'est pas fictive et que ces sauts ont été observés et mesurés par des techniques très délicates de diffusion quasiélastique de neutrons. Leur réalité physique ne soulève plus guère de doute.

Un autre aspect intéressant des surfaces atomiques sans bord est qu'une telle surface définit un cycle de \mathbb{T}^n dont on peut regarder la classe d'homologie. Sa décomposition sur la base canonique associée aux "tores de coordonnées" nous donne des *coefficients stœchiométriques généralisés*. Quand on tient compte de la symétrie pour le calcul des volumes de ces tores de bases, on voit apparaître des nombres algébriques simples caractéristiques de cette symétrie. C'est ainsi que l'hypothèse d'une surface atomique sans bord mène dans le cas icosaédrique à des coefficients stœchiométriques à valeur dans $\mathbb{Z}(\tau)$, ce qui suggère d'écrire la composition du quasicristal $Al_{62}Cu_{25}Fe_{13}$ sous la forme $Al_{\tau-1}Cu_{\tau-3}Fe_{\tau-4}$! Mais ce n'est pas très précis ...

Finalement, on voit que cette hypothèse de surface atomique sans bord, associée à la condition évidente sur le signe de η et à la propriété de rigidité (bien étayée par l'expérience) déjà évoquée, "verrouille" considérablement le plongement de la surface atomique. C'est ce qui justifie de l'adopter à titre conjectural, bien qu'elle repose sur des bases physiques minces : au bout du compte, c'est sur la confrontation quantitative aux données de diffraction que se discute la validité d'un modèle, et non sur les idées abstraites qui ont présidé à son élaboration.

7. PROPAGATION DE L'ORDRE ET RÈGLES D'INCIDENCE

J'en arrive au dernier point de cet exposé, qui est plus difficile techniquement et que je ne pourrai donc qu'esquisser.

La question la plus mystérieuse posée par les quasicristaux est sans doute celle de *l'établissement de l'ordre positionnel quasipériodique* en leur sein.

Les mesures de diffraction montrent que les meilleurs échantillons présentent une cohérence positionnelle de l'ordre du micron. C'est dire que les atomes tombent presque exactement sur les sites prescrits par l'ordre quasipériodique sur des distances qui se mesurent en milliers de distances interatomiques : ils sont très bien ordonnés. Le point mystérieux est que pour une bonne part des atomes, d'autres sites sont localement accessibles (comme sites d'arrivée de sauts atomiques) et que les configurations locales correspondantes sont parfaitement possibles (elles sont réalisées ailleurs dans la structure). Il semble donc difficile d'échapper à l'idée d'une *propagation de l'information* susceptible de dicter à chaque atome le "bon choix" de sa position, qui est contrôlée par celle de nombreux atomes très éloignés.

Il importe à ce sujet de souligner que le même problème se pose pour les cristaux à grande maille, comme les phases de Franck-Kasper ou de Laves, qui peuvent compter plusieurs centaines d'atomes par maille. Mais à ma connaissance, ce problème n'a jamais été soulevé en tant que tel. Le point est que la cristallisation des cristaux simples, comme les cristaux très ioniques (chlorure de sodium), ou les métaux simples (le fer et bien d'autres), ou encore les macromolécules comme le diamant, ne pose du point de vue géométrique aucun problème conceptuel *parce que le groupe spatial y opère transitivement*. La symétrie de permutation entre atomes d'une même espèce chimique n'est pas brisée : tous les atomes d'une même espèce ont un environnement identique jusqu'à l'infini. Dans ces conditions, il suffit qu'une configuration locale soit privilégiée pour que, *si elle s'installe partout à la fois*, on obtienne le cristal. Ceci paraît simple, naturel, et n'appelle guère d'explication ; par contre, les phénomènes à travers lesquels chaque atome s'entoure de cette configuration privilégiée sont, eux, fort complexes et l'étude de la croissance cristalline est une discipline à part entière.

Quant aux cristaux à grande maille, où la symétrie de permutation est fortement brisée, il semble que leur structure ait été suffisamment difficile à établir pour qu'on ne se pose pas de surcroît la question de leur origine

Les quasicristaux sont à l'extrême opposé des cristaux simples mentionnés ci-dessus : il n'y a tout simplement plus de groupe spatial, et même si les modèles "rigides" admettent un nombre fini (et même raisonnablement petit) d'environnements à premiers voisins, ce nombre croît exponentiellement quand on prend en compte les voisins successifs : pour les quasicristaux, la question de la propagation de l'ordre devient incontournable.

7.1. Règles d'incidence

Un premier pas dans la compréhension de ces questions difficiles est l'étude des *règles d'incidence* (ou *matching rules*) pour les pavages du type de Penrose. On appelle règles d'incidence un système de contraintes locales sur l'assemblage des pavés, généralement obtenu par des décorations qui doivent s'agencer d'une certaine manière, telle que tout pavage de l'espace entier, dans lequel ces règles sont vérifiées partout, est quasipériodique.

De telles règles sont bien connues pour le pavage de Penrose et pour celui d’Ammann. Elles ont été obtenues en étudiant la construction de ces pavages à partir de leurs propriétés d’autosimilarité, mais il est intéressant d’en faire une théorie indépendante de l’autosimilarité, qu’on voit mal jouer un rôle dans la *croissance* d’un quasicristal.

Dans notre contexte de construction au moyen d’une coupe dans un réseau de dimension plus élevée, il faut d’abord s’assurer, pour que l’existence de règles locales soit simplement pensable, qu’il est possible de reconnaître *localement* l’orientation de la coupe. Ce n’est pas possible pour toutes les orientations, mais ne requiert ni l’autosimilarité, ni même la symétrie ponctuelle, comme on va maintenant le voir brièvement.

7.2. Stratification de la Grassmannienne

L’espace des directions de d -plans dans \mathbb{R}^n est une variété grassmannienne qu’il existe une manière classique de stratifier, généralisant la construction élémentaire pour les espaces projectifs. La méthode fait appel à un drapeau de \mathbb{R}^n (une suite décroissante de sous-espaces vectoriels emboîtés) et les strates sont définies par les propriétés de transversalité des d -plans aux composantes du drapeau.

Pour notre objet, considérons une partie bornée du réseau \mathbb{Z}^n , disons, les points qui tombent dans une boule de rayon r centrée sur l’origine, et construisons tous les drapeaux “cristallins” associés, c’est-à-dire constitués de sous-espaces cristallins s’appuyant sur des sommets de cette partie bornée. Prenons ensuite les stratifications définies par ces drapeaux et construisons leur raffinement commun. Les strates de dimension zéro de cette dernière stratification sont les directions “ r -reconnaissables” au sens où il suffit d’explorer une partie de \mathbb{Z}^n de taille r pour les caractériser par des propriétés de transversalité à des plans cristallins. Bien entendu, tous les d -plans cristallins s’appuyant sur des sommets de la boule sont de telles strates de dimension zéro. Mais il peut y avoir aussi des directions complètement irrationnelles : ce sont les pavages de type Penrose associés à ces directions-là qui sont candidats à posséder des règles d’incidence.

Illustrons ceci avec les pavages octogonaux d’Ammann. Notons (ε_i) la base canonique de \mathbb{R}^4 et (e_i) sa projection sur \mathbf{E}^{\parallel} . Par définition de \mathbf{E}^{\parallel} , les vecteurs $\pm e_i$ forment une étoile à symétrie octogonale, et on voit que pour chaque vecteur, la somme de ses deux voisins lui est parallèle ; si ce vecteur est e_i et cette somme $e_j + e_k$ alors le 2-plan cristallin engendré par ε_i et $\varepsilon_j + \varepsilon_k$ rencontre \mathbf{E}^{\parallel} le long d’une droite, ce qui est non transversal. On voit facilement que la condition d’intersection non transversale avec les huit plans de ce type n’est vérifiée que par \mathbf{E}^{\parallel} et \mathbf{E}^{\perp} . On voit aussi que ces plans cristallins s’appuient sur des points du réseau de coordonnées 0 ou ± 1 . Le rayon r (la “portée” des règles) est donc minimal.

Observons enfin que si la symétrie “aide”, elle n’a rien de nécessaire. Qu’une collection de plans cristallins soit telle qu’il n’existe qu’un nombre fini de plans qui leur soient simultanément non transversaux ne requiert aucune symétrie particulière.

La non-transversalité de \mathbf{E}^\perp par rapport à une famille suffisante de plans cristallins joue un rôle central dans cette approche des règles d'incidence. Examinons maintenant l'allure générale de l'argumentation.

7.3. Esquisse de la théorie

Nous nous plaçons dans le contexte général de la construction de pavage du type de Penrose. Nous avons choisi n et d , et une direction de coupe \mathbf{E}^\parallel (ainsi que son orthogonal \mathbf{E}^\perp) possédant les propriétés de (non)-transversalité expliquées ci-dessus.

Nous considérons maintenant une coupe quelconque, non nécessairement plane, mais seulement astreinte à être une section de la projection $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbf{E}^\parallel$ le long de \mathbf{E}^\perp (donc transversale à \mathbf{E}^\perp). Nous cherchons des conditions locales qui forcent cette coupe à être équivalente à une coupe plane, c'est-à-dire à définir un pavage quasipériodique.

L'examen du pavage oblique de la figure 4 montre que la partie des bords des pavés obliques faite de segments parallèles à \mathbf{E}^\parallel produit une sorte de "canalisation" de la coupe. En effet, toute coupe qui ne rencontre pas cette partie des bords définit une structure faite des mêmes pavés que la structure quasipériodique, mais bien sûr cette canalisation n'est que partielle et n'empêche pas la coupe de "dériver" loin de la direction \mathbf{E}^\parallel à laquelle on souhaite l'astreindre. Néanmoins, la première idée qui vient à l'esprit est d'agrandir ces segments parallèles à \mathbf{E}^\parallel pour canaliser plus fortement la coupe, en demandant qu'elle ne rencontre pas ces segments.

Pour le cas de la figure en dimensions minimales, il est bien évident qu'il n'y a que deux possibilités : si l'orientation de \mathbf{E}^\parallel est rationnelle, alors pour un certain agrandissement des segments, ceux-ci se connectent entre eux. Le plan se trouve découpé en bandes parallèles qui canalisent complètement la coupe. Celle-ci définira donc bien un pavage ordonné, qui est *périodique* dans ce cas. Si au contraire l'orientation de \mathbf{E}^\parallel est irrationnelle, alors il ne se passe rien. Quel que soit l'agrandissement des segments, la situation reste qualitativement la même et on n'exprime pas de contrainte supplémentaire sur la coupe.

Cette idée semble donc décevante, mais c'est parce que le modèle en basses dimensions n'intègre précisément pas de conditions de non-transversalité. Pour voir apparaître celles-ci il faut passer en dimension supérieure (seul le cas du pavage d'Ammann a été traité complètement par cette méthode).

L'examen détaillé du pavage oblique (en dimension 4) associé au pavage d'Ammann montre que les plans parallèles à \mathbf{E}^\parallel qui rencontrent non transversalement le bord d'un pavé oblique, en rencontrent une infinité. Ces intersections sont alignées le long d'une droite, et sont donc à distance finie les unes des autres. On peut les raccorder au moyen d'un élargissement fini, expression géométrique de la décoration que nous ne développerons pas. Il est important d'observer que cette situation tient à la conjonction de deux éléments : d'une part la présence de plans cristallins non transversaux à \mathbf{E}^\parallel , et d'autre part le caractère polygonal de la surface atomique.

Le résultat de cette opération de raccordement n'est certes pas une partition de \mathbb{R}^4 en bandes : les objets raccordés se rétractent sur des plans cristallins de dimension 2, qui ne déconnectent pas \mathbb{R}^4 .

On se trouve maintenant devant le problème épuré suivant : on a dans \mathbb{R}^4 huit réseaux de 2-plans cristallins, et notre coupe bidimensionnelle astreinte à ne pas les rencontrer, tout en restant partout transversale à une direction fixe (\mathbf{E}^\perp). On peut démontrer qu'alors la coupe est homotope, dans le complémentaire de ces réseaux de plans, à un plan, qui ne peut bien sûr qu'être parallèle à \mathbf{E}^\parallel . Ceci prouve que des décorations suffisantes pour forcer le raccordement mentionné ci-dessus (ce qui est une propriété locale) sont aussi suffisantes pour forcer la quasipériodicité, associée à la planéité de la coupe.

Je ne peux que renvoyer à [2] pour un exposé complet, qui est assez délicat. Je voudrais simplement mentionner ici que cette théorie des règles d'incidence met en lumière le rôle particulier joué par les surfaces atomiques dont le bord (apparent !) est polyédrique. L'orientation des faces n'est de plus pas quelconque : leur support doit être la projection sur \mathbf{E}^\perp d'un sous-espace cristallin de la plus grande dimension possible. Les "indices de Miller" de ce sous-espace doivent de plus être le plus petit possible pour minimiser la portée des règles locales associées.

Ces considérations orientent naturellement l'élaboration d'un modèle de structure pour les quasicristaux réels : dans le cas icosaédrique, on est ainsi amené à essayer des modèles basés sur les polyèdres bordés par des plans parallèles aux plans de symétrie du groupe de l'icosaèdre, sur lesquels se projettent des sous-réseaux de rang 4 du réseau \mathbb{Z}^6 .

De tels modèles présentent automatiquement des règles locales qui, pour un édifice atomique, prennent la forme suivante : on donne une liste limitative de configurations locales autorisées et il s'agit de montrer que les seules structures qui n'admettent que des configurations de cette liste sont quasipériodiques. Pour qu'une telle règle ait un sens physique, il est nécessaire que la taille des configurations autorisées soit petite (idéalement, il devrait s'agir de configurations à premiers voisins). En effet, l'interaction effective entre atomes au-delà des seconds voisins est si faible qu'une sélection énergétique de grosses configurations semble irréaliste.

Concrètement, le calcul de cette liste, qu'on ne sait faire qu'*a posteriori* (une fois le modèle donné) est très difficile et aucune règle locale pour un quasicristal réel n'a encore été explicitée.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Lectures on Quasicrystals*. Edité par F. Hippert et D. Gratias. *Les Éditions de Physique*, 1994.

- [2] *Beyond Quasicrystals*. Edité par F. Axel et D. Gratias. *Les Éditions de Physique/Springer*, 1994.
- [3] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn – *Evidence for five-fold symmetry*. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 1951.

André KATZ

Centre de Physique Théorique

(UMR 7644 du C. N. R. S.)

École Polytechnique

F-91128 Palaiseau Cedex

E-mail : `katz@cpht.polytechnique.fr`