

Pavages et quasi-cristaux

En 2011, le prix Nobel de chimie a été décerné au chercheur israélien Dan Shechtman.



Figure 1 : D. Shechtman

Cette distinction est essentiellement due à un article très court (de 3 pages) [4], où D. Schechtman et ses co-auteurs du National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg MD), expliquent comment, en refroidissant rapidement un alliage de manganèse et d'aluminium, ils obtiennent ce qui s'appelle à présent un *quasi-cristal*. La nouveauté de cet objet réside dans sa structure moléculaire représentée par la figure suivante appelée *diagramme de diffraction*.

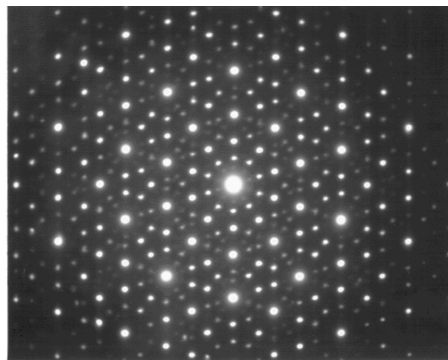
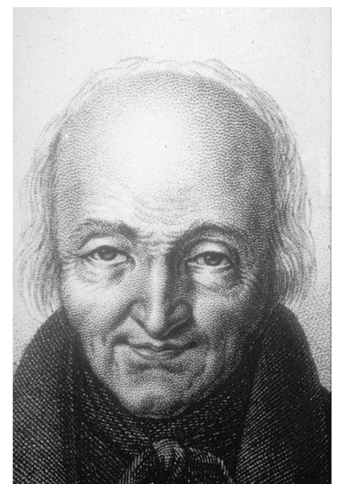


Figure 2 : diagramme de diffraction d'un quasi-cristal

Cet article a pour but de présenter : les bases mathématiques pour comprendre en quoi cette image est si surprenante, ainsi quelques questions, toujours ouvertes, que ces objets amènent.

1. Un peu d'histoire

Pour débiter, il nous faut tout d'abord présenter un autre personnage, plus ancien : René Just Haüy (né en 1743 à Saint-Just-en-Chaussée, mort à Paris 1822). Il est considéré comme le père de la cristallographie moderne (la science qui étudie les cristaux). La postérité publique a pourtant essentiellement retenu le nom de son frère : Valentin Haüy qui créa en 1786 la première école pour aveugle. Plus tard cette école recevra un étudiant :



Louis Braille qui créa son système d'écriture pour les mal-voyants. Mais revenons à René Just Haüy. C'est un humaniste typique du siècle des lumières, au caractère affirmé qui a vécu les turpitudes de la révolution française. René-Just se destine tout d'abord à la religion en devenant prêtre. Puis il se consacre aux sciences. Reconnu pour ses travaux sur la cristallographie, il est admis à l'Académie des sciences. Il participe à l'établissement du système métrique, en définissant avec Lavoisier (un autre grand chimiste) le kilogramme. Cependant, sa vie ne fut pas faite que de reconnaissances. Durant cette période troublée qu'est la révolution, il refuse de prêter serment à la Constitution. Il est alors arrêté comme prêtre réfractaire. Il est libéré, contre son gré, grâce à l'appui de membres de l'Académie des sciences. Il souhaitait en effet rester avec d'autres prêtres injustement emprisonnés. Ceux-ci seront d'ailleurs guillotins peu de jours après. Il décide ensuite de prendre la défense de son ami Lavoisier lors du procès de celui-ci. Cela fut malheureusement sans succès, mais sans conséquence pour René-Just. Ce qui n'était pas évident en cette période révolutionnaire. Terminons son histoire en précisant qu'il finit sa vie, privé de la plupart de ses moyens d'existence.

Mais intéressons nous à ses travaux sur la cristallographie. On savait peu de choses à cette époque sur les cristaux. René-Just en collectionnait beaucoup. Il raconte dans son mémoire [3], qu'un jour une de ces pierres lui tomba des mains et se brisa de façon nette. C'était surprenant car ces matériaux étaient plutôt connus pour être durs. Il s'amusa alors à essayer de le casser de nouveau, mais cette fois avec un marteau afin d'obtenir des coupures propres et nettes. Il remarqua alors que c'était possible selon certains angles très spécifiques. Il continua et il obtint une forme particulière. De façon notable, celle-ci était similaire à celle d'un autre cristal de même nature qu'il possédait (mathématiquement on dirait que les formes sont homothétiques). Il imagina alors qu'on pouvait répéter son expérience à l'infini : c'est-à-dire décomposer indéfiniment le cristal en une maille plus petite qui a toujours la même forme. Ainsi le cristal serait seulement l'assemblage de mailles élémentaires indécomposables (atomique au sens grec du terme), toutes ces mailles étant similaires et recollées le long de leurs faces.

Ce raisonnement est remarquable car il a été établi bien avant la découverte des atomes et des molécules ! Des expériences ultérieures ont validé cette thèse. C'est même la base actuelle de la théorie des cristaux. Un cristal est composé d'une molécule de base (la maille élémentaire) que l'on recolle de façon périodique selon trois directions dans l'espace. René Just Haüy a poursuivi ce travail en étudiant les propriétés géométriques des mailles élémentaires des différents cristaux qu'il connaissait.

2. La maille qui aille

On se pose alors la question suivante : quelle forme peut avoir une maille élémentaire ? Comme on se doute, certaines formes ne peuvent convenir. Il faut que la maille pave l'espace, sans trou, ni chevauchement. Ceci implique des contraintes qui malheureusement sont peu explicites. Pour les voir, simplifions tout d'abord le problème mathématique. Dans un premier temps, on se restreindra au plan. On supposera que la maille est polygonale et convexe. On cherche alors les polygones convexes qui peuvent paver le plan (en recollant des copies de ce polygone le long des faces). On voit facilement que le carré convient. Il en est de même pour un parallélogramme. Ainsi un triangle équilatéral convient puisqu'en recollant deux tels triangles le long de l'une des faces, on obtient un parallélogramme. L'hexagone convient également (penser aux alvéoles des abeilles). Pour résumer, il existe des mailles élémentaires avec 3, 4 et 6 côtés.

Il est assez simple de constater que le pentagone régulier n'est pas une maille élémentaire (à partir d'un certain moment, deux arêtes de pentagones formeront un angle trop petit pour insérer un autre pentagone entre eux). Il faut travailler un peu plus pour se convaincre qu'il existe un pentagone non régulier, qui est une maille élémentaire. La recherche de pentagones mailles

élémentaires est l'objet de recherches actuelles et a une histoire originale.

En 1968, un mathématicien professionnel R.B. Kershner publie une classification de tous les pavages par des pentagones. Il les classifie en 8 familles. Le brillant vulgarisateur M. Gardner explique ce résultat dans la célèbre revue *Scientific American* en 1975. Deux amateurs, Richard James III (un informaticien) et Marjorie Rice (une femme au foyer), en regardant l'article en découvrent deux de plus. Le théorème de Kershner était donc faux ! En fait, Kershner avait annoncé son résultat sans donner de preuve car il la jugeait longue et laborieuse. Il devait la publier quelque part, mais malheureusement ne l'a jamais fait.

Par la suite M. Rice, ainsi que d'autres personnes, ont continué à rechercher des pavages par des pentagones. Très récemment (2015) C. Mann, J. MacLoud-Mann, D. Von Derau [4] ont trouvé, par une recherche exhaustive sur ordinateur, une autre famille de pavages par pentagones. On connaît à présent 15 familles de pavages par des pentagones. On ignore si cette liste est complète, ou même finie.

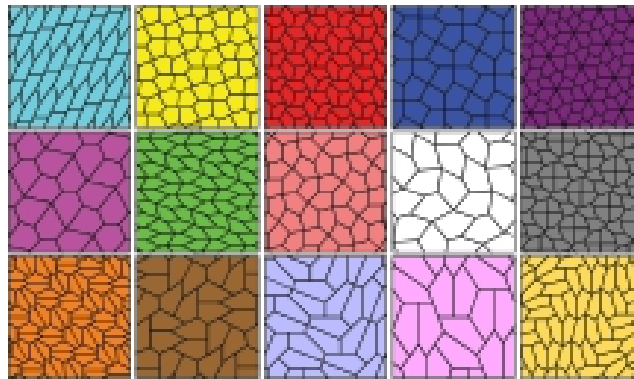
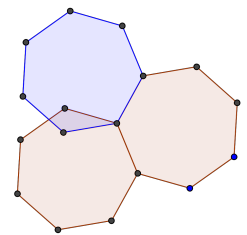


figure 3 : les 15 familles de pavages par pentagones

Qu'en est il pour des polygones comportant un nombre plus grand de côtés ? Et bien ça ne fonctionne plus : il n'est pas possible de paver le plan avec un polygone ayant au moins 7 côtés (voir l'encadré pour une idée de preuve). Les carrelages de nos salles de bains n'auront jamais plus de 6 côtés. A partir d'un certain moment, deux polygones devront se chevaucher pour recouvrir tout l'espace. Ce résultat nous montre également que malgré les apparences, les contraintes ne viennent pas tant de la géométrie (aucune restriction n'est portée sur les angles ou les longueurs), mais plutôt de la combinatoire.



Et dans l'espace de dimension 3 ? Là aussi, les exemples sont subtiles. Ainsi, s'il est simple de voir que le cube pave l'espace, ce n'est plus vrai pour le tétraèdre régulier. Aristote lui même s'est trompé à ce sujet et avait affirmé le contraire. Il a fallu attendre 1500 ans avant que le théologien Pierre d'Auvergne remette en question Aristote sur cette affirmation.

De façon générale, il est difficile de déterminer si un polygone, ou une famille de polygones, peut paver l'espace. Plus précisément, l'américain R. Berger a démontré, dans les années soixante, qu'il n'existe pas d'algorithme pour décider si une famille de polygones pave l'espace. Ici, un algorithme est considéré comme une succession d'un nombre fini de calculs réalisables par un ordinateur (ou machine de Turing) à partir de paramètres donnés par les pavés. Il n'existe donc pas de formule à partir des angles, des longueurs de côtés des polygones, ou autre qui permette de répondre à ce problème. Les conditions de pavabilité ne sont pas exprimables facilement avec les outils usuels de géométrie. Cependant, le résultat de Berger ne dit pas qu'il est impossible d'étudier les pavages et d'en trouver des propriétés !

Pourquoi n'existe-t-il pas de pavages par un polygone convexe à $p (>6)$ côtés ?

Ce résultat fait partie du folklore des mathématiciens. Il se démontre en faisant un raisonnement par contradiction : on suppose l'existence d'un tel pavage et on obtient une contradiction en estimant le nombre asymptotique de sommets d'un tel pavage. On se fixe un carré de côté de longueur N (N est un entier que l'on fera tendre vers l'infini à la fin de la preuve). On considère alors tous les polygones du pavage qui sont strictement à l'intérieur de ce carré. Les polygones qui touchent le bords de ce carré sont retirés. Le nombre de ces polygones touchant le bords est majoré linéairement par le périmètre du carré. Les bords des polygones restant forment un graphe planaire, où les sommets, au nombre de S_N , sont ceux des polygones, les arêtes, au nombre de A_N , sont celles des polygones et les faces, au nombre de F_N , sont les polygones. La formule d'Euler pour les graphes planaires, nous dit alors que

$$(F_N+1)-A_N+S_N = 2.$$

Une autre formule classique est le lemme des poignées de mains, qui nous dit que $2 A_N = \sum \text{deg}(s)$ où la somme est prise sur tous les sommets s du graphe. Comme les polygones sont convexes, un peu de géométrie nous donne qu'un sommet, qui n'est pas sur une extrémité du graphe planaire, rencontre au moins trois autres arêtes, de sorte que pour tous ces sommets s , $\text{deg}(s) \geq 3$. Pour les sommets extrémaux, leurs degrés sont bornés car on ne peut mettre côte-à-côte une infinité de fois le même polygone. Comme il existe au plus un nombre linéaire (en N) de sommets extrémaux, nous avons

$$O(N) + 2 A_N \geq 3S_N,$$

où $O(N)$ désigne un terme d'erreur linéaire en n .

De même, le lemme des poignées de mains appliqué au graphe dual, où les sommets sont les faces et deux faces sont reliées si elles ont une arête commune, nous donne

$$O(N) + 2 A_N \geq pF_N.$$

En combinant cette inégalité avec la formule d'Euler, on obtient que

$$O(N) + 2 A_N \geq pF_N = p-pS_N + pA_N,$$

et donc que

$$O(N) + pS_N \geq p + (p-2) A_N.$$

Avec la première inégalité, on en déduit que

$$O(N) \geq 2p + (p-6) S_N.$$

Ainsi si $p > 6$, le nombre de sommets S_N croît au plus linéairement en N . Ceci est impossible car le nombre de sommets doit croître comme l'aire du carré de côté n , c'est-à-dire quadratiquement en N .

3. Groupe cristallographique

Pour étudier un cristal nous devons connaître sa maille élémentaire. Malheureusement, les outils de mesures seront toujours imprécis, malgré tout le soin apporté. Il faut alors utiliser une autre idée. Celle-ci nous provient des grecs anciens.

Les grecs pensaient que le monde réel était une déformation d'un monde idéalisé (le monde des dieux). Pour trouver une trace de cette structure idéale, il faut considérer quelque chose qui n'est pas affecté par cette déformation : il s'agit des symétries de la structure. C'est pourquoi les grecs étaient si intéressés par les symétries et par les proportions. Cette idée est pertinente dans notre étude des cristaux. Regardons les transformations de l'espace qui préservent un pavage. Elles peuvent être des translations, des rotations, des symétries par rapport à des droites, ... ou des composées de ces transformations. L'ensemble de ces symétries est appelé *groupe cristallographique*. On peut voir par exemple que le pavage par des carrés est préservé par deux types de translations orthogonales l'une par rapport à l'autre, et par une rotation d'angle 90° , soit $\pi/2$ radians. De même, le pavage par des hexagones réguliers (celui des abeilles), est invariant par deux types de translations, mais aucune rotation d'angle $\pi/2$ radians ne le préserve. Les groupes cristallographiques associés sont donc différents.

On peut montrer que les symétries des pavages ont beaucoup de contraintes, de sorte qu'il y

a en fait peu de groupes cristallographiques. On en compte seulement 17 en dimension 2 et 230 en dimension 3. Curieusement, les mathématiciens n'ont pas trop analysé ce problème. On ne sait toujours pas quel est le nombre de groupes cristallographiques en dimension 12, ni même comment croît ce nombre avec la dimension. On sait seulement que pour chaque dimension, ce nombre est fini (théorème de Bieberbach). Les compter est une chose, mais les comprendre en est une autre ! Les cristallographes tels Bravais, ou Federov, se sont, dès la fin du XIX siècle, intéressés à classer et à caractériser ces groupes pour les dimension 2 et 3. Ils ont en particulier déterminé toutes les rotations possibles dans ces groupes.

Les cristallographes cherchent à classer les cristaux. Ils les différencient en déterminant les groupes cristallographiques de chaque cristal. Pour cela, il faut examiner la matière pour connaître l'organisation des atomes à l'intérieur des cristaux. En pratique, ils envoient des rayons X sur le cristal. La longueur d'onde du signal est telle que lors de la rencontre avec un atome, l'onde se diffuse dans toutes les directions. L'arrangement très structuré des atomes au sein d'un cristal fait que ces ondes diffusées interfèrent en s'annihilant ou en s'ajoutant entre elles. On observe alors à la sortie, la trace de ces diffractions sur un écran. On obtient des points avec plus ou moins d'intensité comme sur la figure 1. On parle de *diagramme de diffraction* discret. Remarquons que l'organisation très régulière d'un cristal induit ce genre de phénomène. En répétant la même expérience avec un objet moins structuré (comme du bois par exemple), on obtiendrait seulement un brouillard diffus sur l'écran. Cette méthode présente l'avantage de permettre la détermination du groupe cristallographique : en effet, les symétries de l'organisation moléculaire sont les mêmes que celles des points sur l'écran.

4. Quasi-cristal

Revenons à la figure 1, celle de diffraction découverte par Schechtman. En l'observant, on constate qu'elle est invariante par une rotation d'angle $360^\circ/5$ ou $2\pi/5$ radians. Or cette symétrie est interdite par la classification des groupes cristallographiques ! Cela signifie que la structure obtenue n'est pas celle d'un cristal. Lors de sa découverte en 1982, on pensait qu'il était impossible d'obtenir un spectre de diffraction discret en l'absence de structure périodique. Shechtman a travaillé deux ans après sa découverte pour trouver une structure possible raisonnable modélisant ce type de diffraction. Il a utilisé un pavage apériodique, inventé par Sir Roger Penrose dans les années 70, qui lui aussi possède cette rotation d'angle $2\pi/5$.

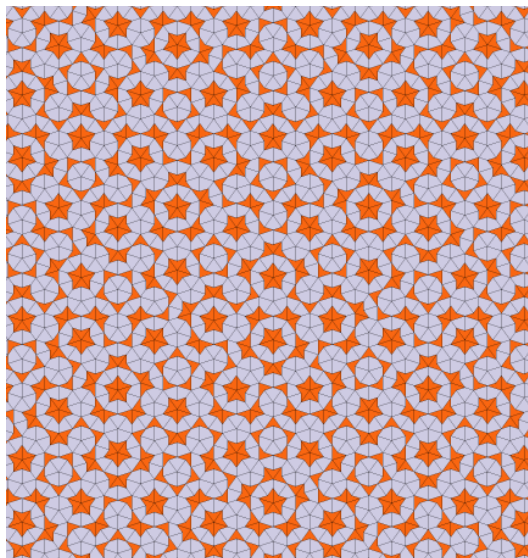


Figure 3: pavage de Penrose.

On observe que chaque motif apparaît un peu partout dans l'espace, dans toutes les directions et qu'il possède une certaine organisation à grande échelle, sans pour autant être périodique. Il s'agit donc d'une disposition jusqu'alors inédite de la matière.

Cette nouvelle structure a été depuis nommée « quasi-cristal » comme contraction de cristal quasi-périodique. Depuis, de nombreux autres exemples ont été créés en laboratoire.

Bien que composés pour la plupart de métaux, ce sont des isolants thermique et électrique. Ces propriétés semblent, en outre, ne dépendre que de la géométrie de l'organisation atomique et non de la nature des atomes. Ajoutons que les quasi-cristaux sont relativement durs avec un faible coefficient de frottement. Ils ont ainsi été utilisés en tant que revêtements anti-adhésifs de poêles de cuisine.

En 2009, des chercheurs [1], ont trouvé un quasi-cristal « naturel » dans les montagnes du Kamtatchka à l'est de la Russie. Ils ont dû monter une expédition pour cela [2]. Peu de temps après, on a découvert que ce quasi-cristal était plus âgé que notre planète Terre. Il s'agit donc d'une pierre venant de l'espace. Elle s'est formée au début de notre système solaire.

Les quasi-cristaux sont encore actuellement étudiés. On cherche à les classer et à expliquer, au moins théoriquement, comment ces structures peuvent apparaître. Comme nous l'avons vu rapidement ici, cette compréhension passe par différents domaines des mathématiques (géométrie, théorie des groupes, analyse, ...), mais aussi l'informatique et la physique. L'intérêt plus profond de cette découverte est qu'elle révèle que notre compréhension de l'organisation de la matière, et plus particulièrement de la formation des cristaux, est toujours incomplète.

Auteur : S. Petite

Maître de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne.

<http://www.lamfa.u-picardie.fr/petite/>

RÉFÉRENCES

[1] Luca Bindi, Paul J. Steinhardt, Nan Yao et Peter J. Lu, « Natural quasicrystals », *Science*, vol. 324, n° 5932, 2009, p. 1306-1309

[2] L. Grossman *Rock from a hard place*. New Scientist 223 (2986) 09/2014 ; 38-41

[3] R. Just-Haüy *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux* (1784)
<http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1060890>

[4] *Quasi-cristal* de Wikipédia en français (<http://fr.wikipedia.org/wiki/Quasi-cristal>).

[5] C. Mann, J. McLoud-Mann, D. Von Derau, *Convex pentagons that admit i-block transitive tilings* arXiv:1510.01186v1 <http://arxiv.org/abs/1510.01186v1>

[6] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn : Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Physical Review Letters*. **53**, 1984, S. 1951-1953.