Les quasicristaux : concepts et conséquences cristallographiques

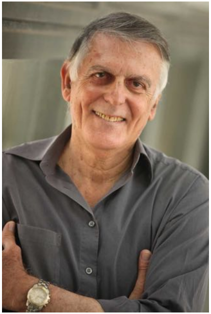
Denis Gratias

SOLEIL, le 16 Octobre 2018

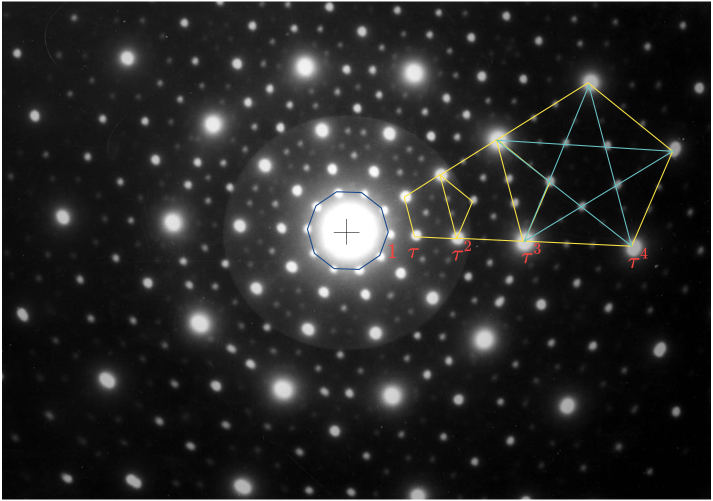
Conférences CGE

La découverte de Shechtman

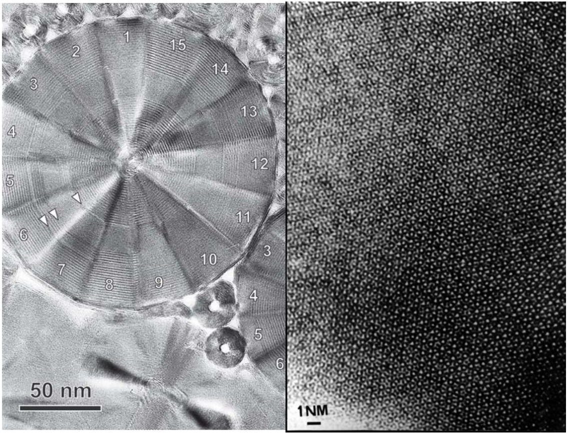
Le 8 avril 1982 au NBS (Gaithersburg-Maryland), D. Shechtman observe au MET un alliage Al_6Mn rapidement solidifié et découvre d'étranges précipités dendritiques au sein de la matrice Al.



La diffraction paradoxale

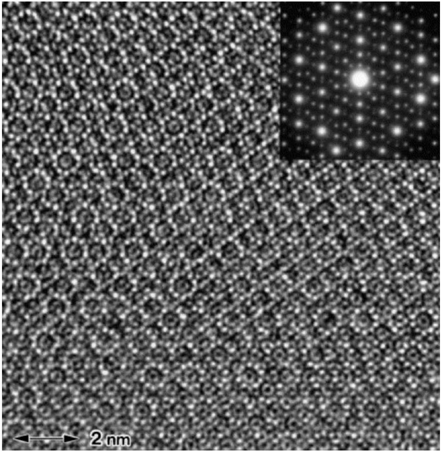


Macles ou pas macles ?



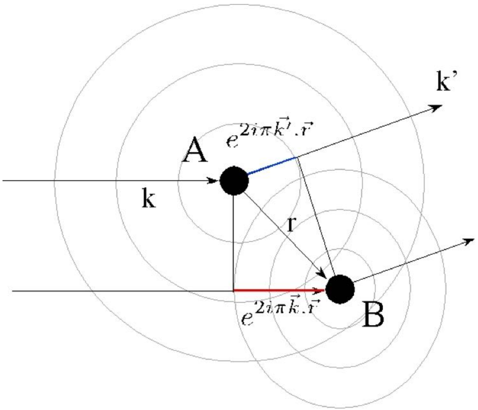
Le solide de Shechtman (à droite, Al_6Mn, R. Portier *et al.*) n'est pas le résultat d'un phénomène de maclage (à gauche, serpentine B. Devouard et A. Baronnet).

Le solide de Shechtman à l'échelle atomique



MET Haute résolution de *i*-AlLiCu, Hiraga et al. (1987)

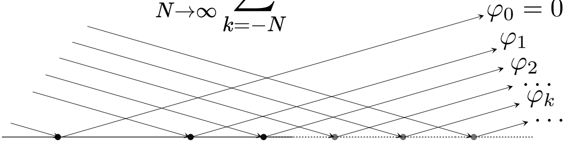
La Loi de Bragg



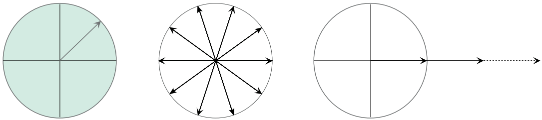
$$2\pi\varphi = 2\pi(\vec{k}' - \vec{k}).\vec{r} = 2\pi\vec{q}.\vec{r}$$

La loi de Bragg

$$\lim_{N\to\infty} \sum_{k=-N}^{N} e^{2i\pi\varphi_k} = ?$$



$$\varphi_1 = \delta, \varphi_2 = 2\delta, \dots, \varphi_k = k\delta, \dots$$



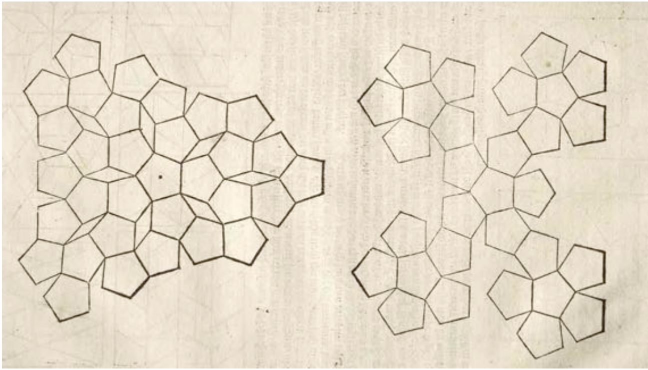
$\delta \in \mathbb{R}$ $\delta \in \mathbb{Q}$ $\delta \in \mathbb{Z}$

Diffraction de Bragg

$$\delta = \vec{q} \cdot \vec{a} \in \mathbb{Z} \Rightarrow \vec{q} = n\vec{a}^* \in \mathbb{Z}^*$$

L'interdit du pentagone

La figure de diffraction d'un cristal ne peut présenter que des symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6 à l'exclusion de toutes les autres, en particulier 5 : aucun cristal ne peut présenter de symétrie quinaire ou icosaédrique (ou d'ordre supérieur à 6).

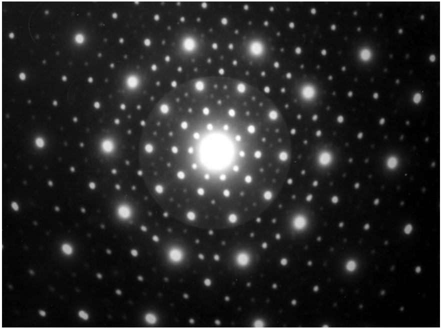


Les pavages (2D) d'Albrecht Dürer

(De Symmetria …Humanorum Corporum, et Underweysung der Messung, 1525)

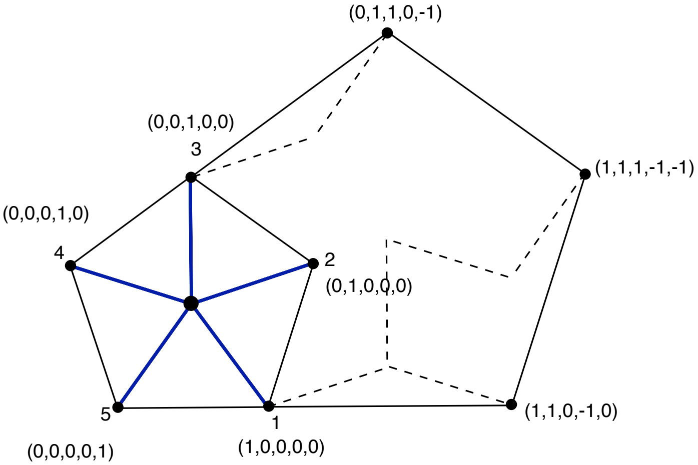
La question de base

Comment est-il possible d'obtenir des spots de diffraction de Bragg , analogues à ceux engendrés par des cristaux, qui se distribuent selon une symétrie quinaire incompatible avec la périodicité des cristaux ?



D. Shechtman , I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, PRL 53 (20), 1951-1953 (1984)

Indexation des diagrammes de diffraction



$\mathbb{Z}$-module et diagrammes de diffraction

Les pics de diffraction du diagramme de la phase icosaédrique sont indexables par une combinaison linéaire à coefficients entiers de 6 vecteurs *arithmétiquement indépendants*:

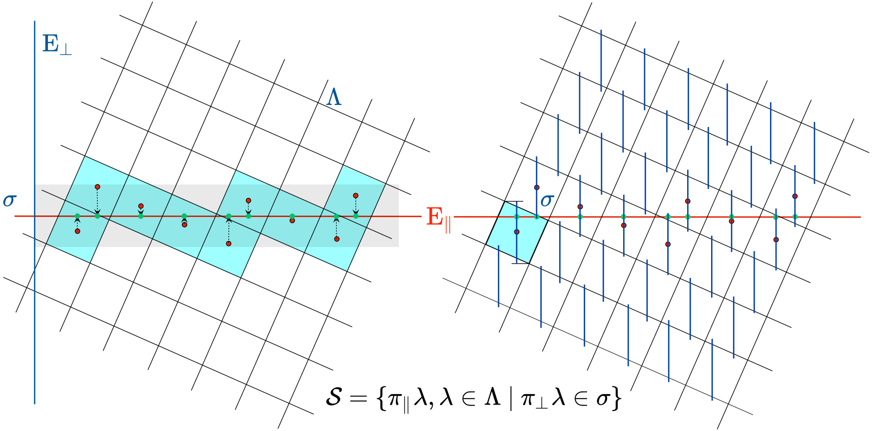
$$\vec{Q} = \sum_{i=1}^{6} n_i \, \vec{e}_i, \quad n_i \in \mathbb{Z}$$

Un tel ensemble s'appelle un $\mathbb{Z}$-module de rang n (ici 6) qui est un espace vectoriel construit sur un anneau et est isomorphe à un réseau périodique Λ dans un espace de dimension n dont il est la projection irrationnelle par rapport aux périodes de Λ.

Le solide de D. Shechtman est descriptible comme une **coupe 3D** d'un objet **périodique** dans un espace 6D.

Séquences quasipériodiques

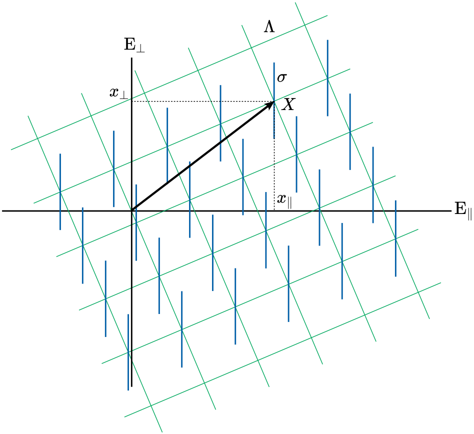
La coupe de M. Duneau et A. Katz (1985); exemple 2D → 1D:

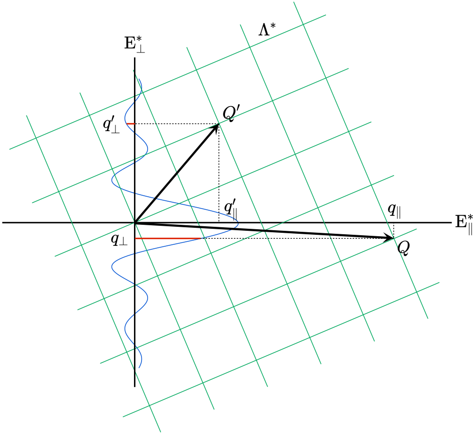


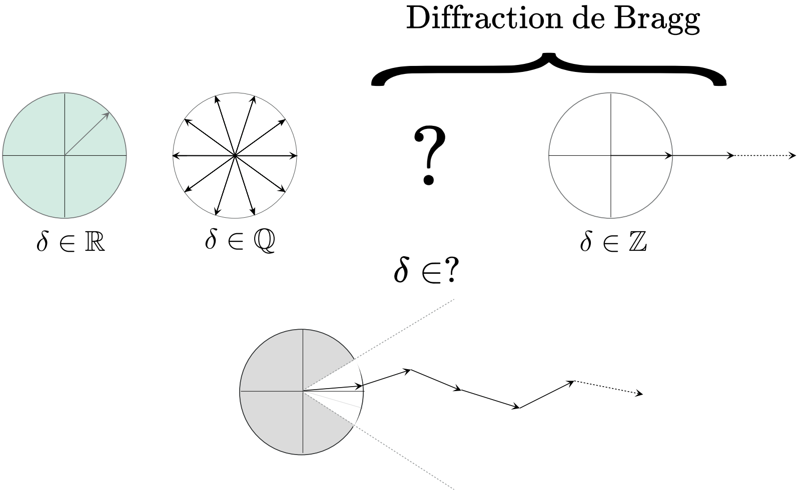
$$\mathcal{S} = \{\pi_\parallel \lambda, \lambda \in \Lambda \mid \pi_\perp \lambda \in \sigma\}$$

On collecte les points d'intersections des surfaces atomiques σ avec $\mathbf{E}_\parallel$.
C'est un ensemble quasipériodique de points.

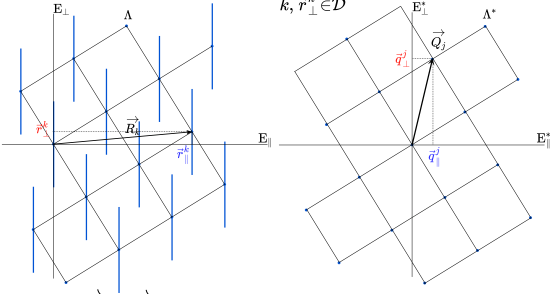
M. Duneau M et A. Katz A; PRL (1985) 2688; voir aussi A. Katz et M. Duneau J. de Physique 47 (1986) 181-196


Λ
$E_\perp$
σ
$x_\perp$
X
$x_\parallel$
$E_\parallel$


Λ^*
$E^*_\perp$
Q'
$q'_\perp$
$q'_\parallel$
$q_\parallel$
$E^*_\parallel$
$q_\perp$
Q

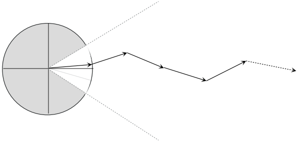

Diffraction de Bragg
?
$\delta \in \mathbb{R}$
$\delta \in \mathbb{Q}$
$\delta \in \mathbb{Z}$
$\delta \in ?$

$$f(\vec{q}_{\parallel}^{\,j}) = \lim_{k\to\infty} \sum_{k,\ \vec{r}_{\perp}^{\,k} \in \mathcal{D}} e^{2i\pi \vec{q}_{\parallel}^{\,j}\cdot \vec{r}_{\parallel}^{\,k}}$$

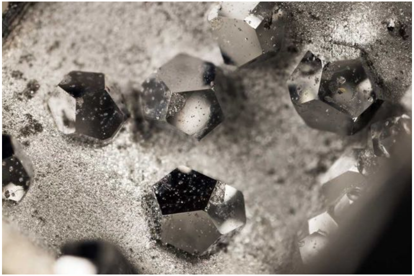


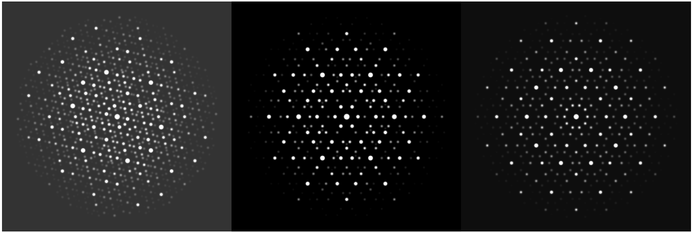
$$\overrightarrow{Q_j}\cdot\overrightarrow{R_k} = \vec{q}_{\parallel}^{\,j}\cdot\vec{r}_{\parallel}^{\,k} + \vec{q}_{\perp}^{\,j}\cdot\vec{r}_{\perp}^{\,k} = n \in \mathbb{Z}$$

$$|\vec{r}_{\perp}^{\,k}|\ \text{borné} \ \rightarrow |\vec{q}_{\perp}^{\,j}\cdot\vec{r}_{\perp}^{\,k}|\ \text{borné}$$

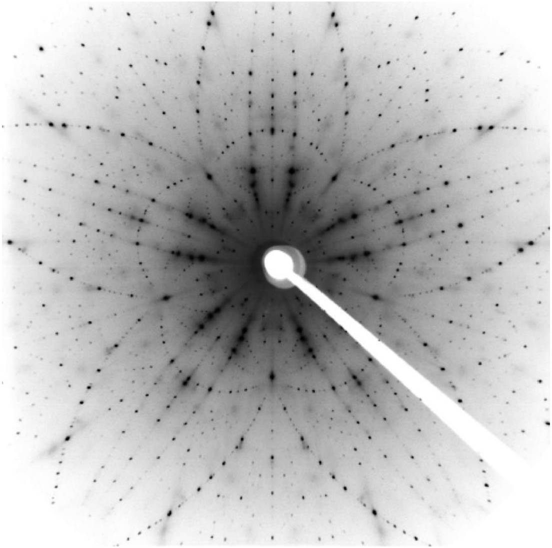


Les phases icosaédriques





Diagrammes de diffraction des phases icosaédriques F MgZnCe selon les directions 2, 3 et 5.



Diagrammes de diffraction de Laue de i-AlPdMn (M. de Boissieu)

Quasicristallographie

Une structure quasicristalline est définie par :

- la dimension n de l'hyperespace $\mathbf{E}^n$ et son réseau Λ dans $\mathbf{E}^n$;
- la projection orthogonale $\hat{\pi}_{\|}$ définie par :

$$\forall\ V \in \mathbf{E}^n \quad \hat{\pi}_{\|} V \in \mathbf{E}_{\|}, \quad \hat{\pi}_{\perp} = \widehat{\mathbf{1}} - \hat{\pi}_{\|}$$

- le groupe d'espace $\mathcal{G}$ est l'ensemble $\mathcal{N}$ des isométries de Λ qui transforment $\mathbf{E}_{\|}$ ($\mathbf{E}_{\perp}$) parallèlement à lui-même:

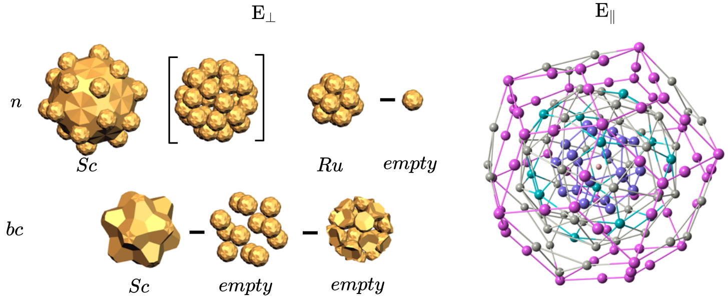
$$\mathcal{G} = \{\widehat{\mathbf{g}} \in \mathcal{N} \text{ tels que } \left[\widehat{\mathbf{g}}, \hat{\pi}_{\|}\right] = 0\}$$

- la liste des *s*urfaces atomiques, formes et localisations sur Λ (dans $\mathbf{E}^n$).

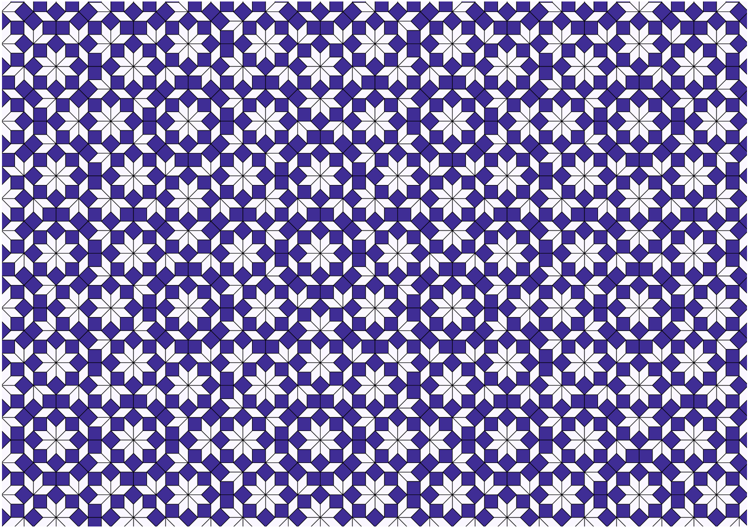
Exemple de définition structurale

Quasicristal icosaédrique hypothétique attendu dans le système (Sc,Ru(Pd)):

$$i - Sc_{57}\ Ru_{13}$$



Les propriétés fondamentales



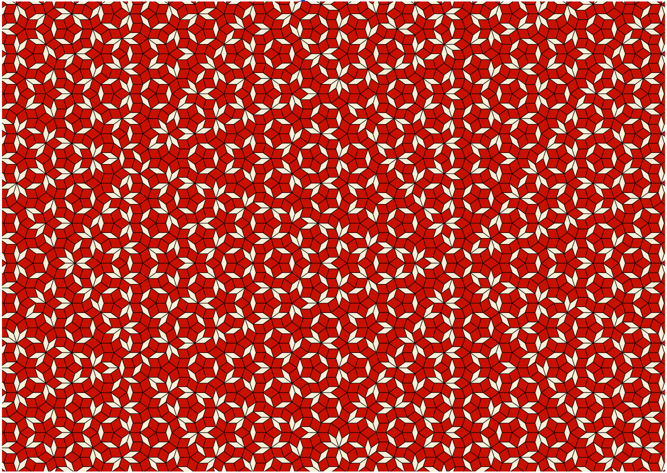
- **Répétitivité**: toute configuration de taille finie se répète uniformément une infinité de fois.
- **Isomorphisme local**: deux quasicristaux D et D' obtenus à partir de deux coupes parallèles (ne différant que par leurs traces dans la partie dense de $\mathbf{E}_\perp$) sont localement isomorphes: toute configuration finie dans l'un se retrouve dans l'autre avec la même fréquence et réciproquement.
- **Support de Fourier dénombrable**: le support de Fourier du quasicristal s'appuie sur le $\mathbb{Z}$-module réciproque Λ^*; c'est un ensemble dense dénombrable, essentiellement discret, de pics:

$$\varrho(r) = \sum_{k \in \Lambda^*} F(k) e^{2i\pi k.r}$$

Toute translation de la coupe d'un vecteur T de $\mathbf{E}^n$ se traduit par la multiplication des facteurs de structure par un facteur de phase $e^{2i\pi k.T}$ où k est un vecteur de Λ^*.

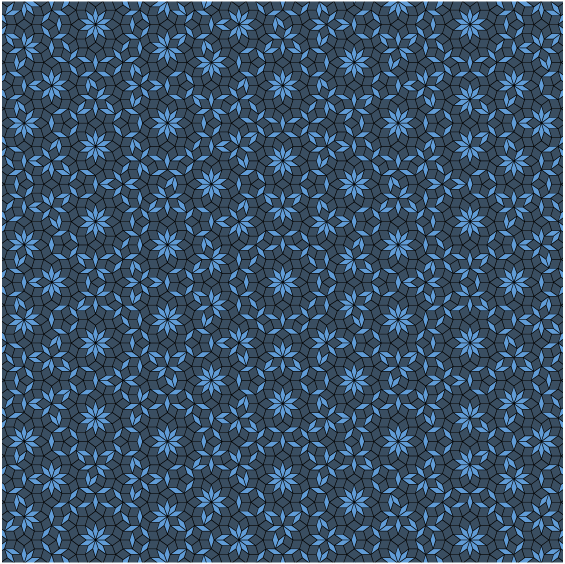
D. Levine et P. J. Steinhardt, PRL 53 (26), 2477-2480 (1984)

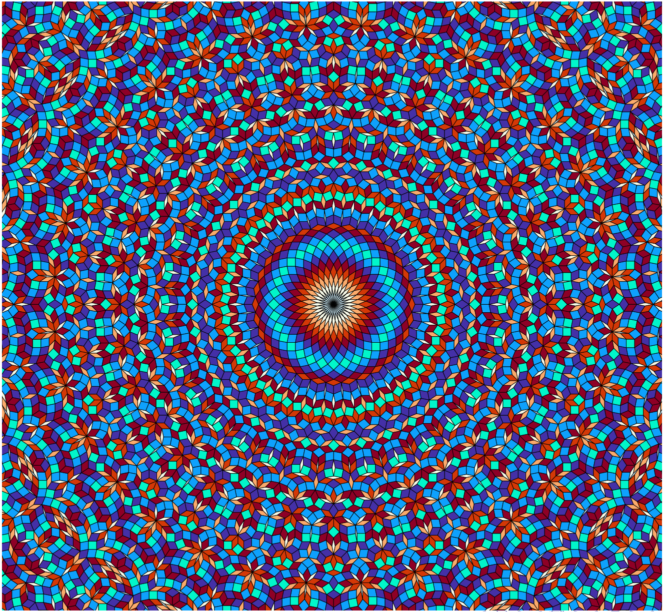
Quel sens donner au mot *symétrie*



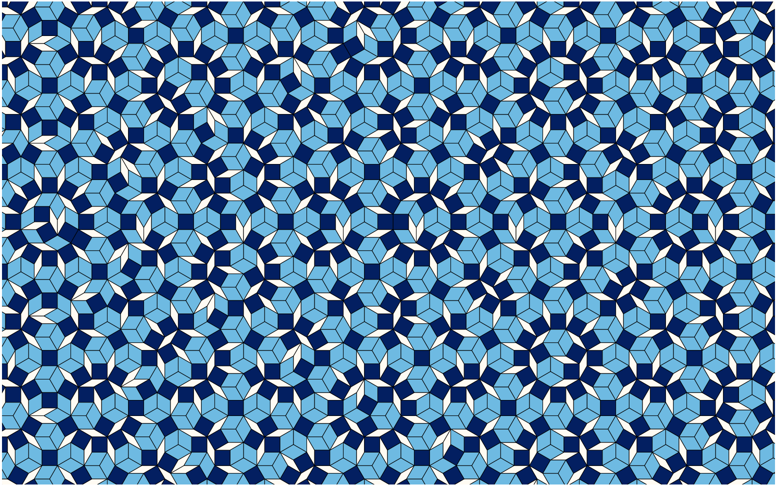
Pavage de Penrose

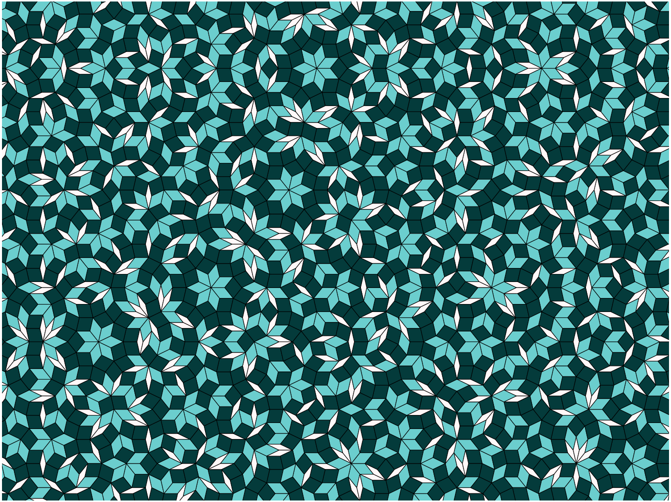
R. Penrose Bull Inst Maths its Appl 10 n°7/8 266 (1974), ibid. Math. Intelligencer 2 (1979) 32–37; voir aussi M. Gardner Sci. Amer. 236, n°110 (1977)



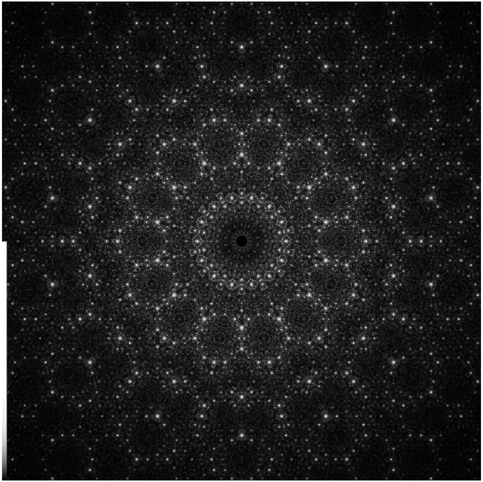


La symétrie . . .





… s'exprime dans l'espace réciproque



Le sens des symétries quasicristallines...

Deux quasicristaux $\varrho(r)$ et $\varrho'(r)$ localement isomorphes ont des transformées de Fourier dont les coefficients ρ_k et ρ'_k ne diffèrent que d'un facteur de phase :

$$\rho_k = \rho'_k e^{2i\pi k.T}, \quad k \in \Lambda^*$$

où T est la translation dans $\mathbf{E}_\perp$ qui relie les deux coupes $\mathbf{E}_\|$ et $\mathbf{E}_\|{}'$ En conséquence, à tout ordre n fini:

$$\rho_{k_1}\rho_{k_2}\ldots\rho_{k_n} = \rho'_{k_1}\rho'_{k_2}\ldots\rho'_{k_n} e^{2i\pi \sum_{j=1}^{n} k_j.T}$$

et donc, en particulier:

$$\boxed{\rho_{k_1}\rho_{k_2}\ldots\rho_{k_n} = \rho'_{k_1}\rho'_{k_2}\ldots\rho'_{k_n}, \ \forall k_i \text{ tels que } \sum_{j=1}^{n} k_j = 0}$$

…est l'indiscernabilité et non la superposition

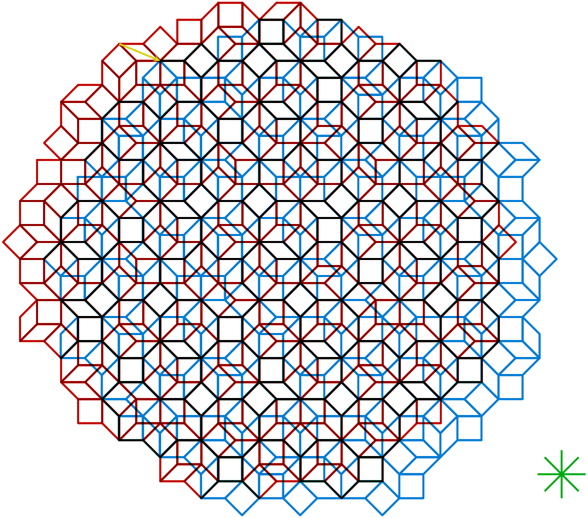
- Deux distributions de matière $\varrho(r)$ et $\varrho'(r)$ sont dites indiscernables ou physiquement équivalentes SSI elles ont les mêmes fonctions de corrélation à tout ordre n fini:
  $c_n(r_1, \ldots, r_n) = \int \varrho(r - r_1) \ldots \varrho(r - r_n) d^3 r$;
- L'égalité des fonctions de corrélation se traduit sur les termes de Fourier par l'égalité des produits des cœfficients de Fourier sur tout chemin fermé:

$$\boxed{\rho_{k_1} \rho_{k_2} \ldots \rho_{k_n} = \rho'_{k_1} \rho'_{k_2} \ldots \rho'_{k_n}, \ \forall k_i \text{ tels que } \sum_{j=1}^{n} k_j = 0}$$

- *L'ensemble des opérations qui transforment un quasicristal $\varrho(\mathsf{r})$ en un autre indiscernable $\varrho'(\mathsf{r})$ est le supergroupe d'espace $\mathscr{G}$ de la représentation du quasicristal à N dimensions.*
- *Ce supergroupe $\mathscr{G}$ permet de décompter toutes les configurations équivalentes à tout ordre fini et donc donne une mesure de l'entropie du quasicristal.*

D. Mermin, "Crystallography is better in Fourier space", Quasicrystals: The state of the Art, pp 133—183 edt D. Di Vincenzo and P. Steinhardt, World Scientific Publishing 2000

Symétrie de translation



$$\Lambda - \Lambda \subseteq \Lambda + F$$

Les quasicristaux d'Yves Meyer (1972)

Les cristaux sont des ensembles Λ de points tels que :

$$\Lambda - \Lambda \subseteq \Lambda$$

Les quasicristaux sont des ensembles Λ de points tels que :

$$\boxed{\Lambda - \Lambda \subseteq \Lambda + F}$$

où F est un ensemble non vide *constant fini* de vecteurs: le quasicristal se superpose *presque* à lui-même " à F près".
Dans l'espace réciproque, Λ^* pour un cristal usuel est défini par:

$$Q \in \Lambda^* \text{ SSI } \forall T \in \Lambda \quad e^{2i\pi Q.T} - 1 = 0$$

et devient, pour un quasicristal:

$$\boxed{Q \in \Lambda^* \text{ SSI } \exists\, \varepsilon > 0 \text{ tel que } \forall T \in \Lambda \quad |e^{2i\pi Q.T} - 1| < \varepsilon}$$

Y. Meyer, lectures notes in mathematics n 117 (springer) 1970; ibid. algebraic numbers and harmonic analysis (north holland) 1972

Quelle distribution d'atomes diffracte ?

Un ensemble Λ de points dans $\mathbb{R}^d$ peut être:

- **discret;**
- **uniformément discret:** $\exists\ r > 0$ tel que toute sphère de rayon r contient **AU PLUS** un point de Λ;
- **relativement dense:** $\exists\ R > 0$ tel que toute sphère de rayon R contient **AU MOINS** un point de Λ;
- **un ensemble De Launay** (*Delone set*): Λ est uniformément discret **ET** relativement dense ;
- **un ensemble de Meyer** (*Meyer set*): Λ **ET** $\Delta = \Lambda - \Lambda$ sont des ensembles De Launay.

Les ensembles de Meyer sont purement diffractifs (leurs spectres de diffraction sont constitués uniquement de pics de Bragg).

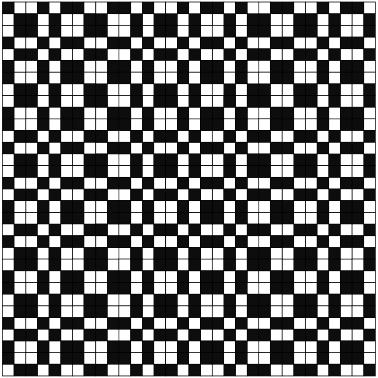
Baake M 1998 A Guide to Mathematical Quasicrystals in: Quasicrystals eds Suck J-B, Schreiber M and Heusler P (Berlin: Springer)

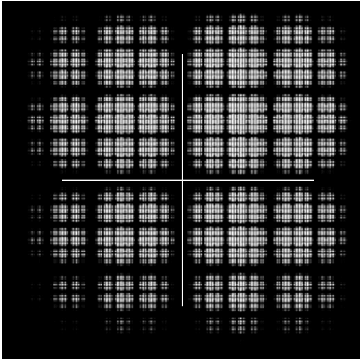
Conclusions

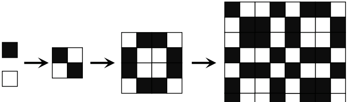
La découverte des quasicristaux a permis de réviser en profondeur quelques notions fondamentales de la cristallographie:

- la cristallographie s'inscrit maintenant dans des espaces Euclidiens de dimension supérieure à 3;
- la diffraction de Bragg n'est pas limitée aux seuls édifices périodiques: diffraction de Bragg et ordre à longue distance périodique ne sont pas synonymes ;
- la symétrie pertinente en physique ne se borne pas aux isométries qui superposent un objet sur lui-même: toute transformation d'indiscernabilité est une opération de symétrie; on donne ainsi un sens thermodynamique au concept de supergroupe d'espace;
- la quasicristallographie ouvre la voie à de nouveaux types d'ordre à longue distance qui ne sont ni périodiques ni quasipériodiques…

Exemple : Thue-Morse à 2D…







$$I_n(q) = \lim_{n,n' \to \infty} \prod_{k=0}^{n} \prod_{k'=0}^{n'} \sin^2(\pi q_x 2^k) \sin^2(\pi q_y 2^{k'})$$