

# Le Prix Nobel de Chimie

## Les quasi-cristaux

GIAN-MARCO RIGNANESE  
gian-marco.rignanese@uclouvain.be



Le prix Nobel de chimie 2011 a été décerné à **Daniel Shechtman** pour « la découverte des quasi-cristaux » des configurations atomiques considérées impossibles jusqu'alors. « Dans les quasi-cristaux, se retrouvent les fascinantes mosaïques du monde arabe à l'échelle des atomes : une forme régulière qui ne se répète jamais », écrit l'académie royale des sciences suédoise dans un communiqué. Daniel Shecht-

man a « fondamentalement modifié la façon dont les chimistes conçoivent la matière solide », poursuit le texte. En effet, l'observation réalisée au microscope électronique le matin du 8 avril 1982 était si révolutionnaire qu'elle fut incomprise et combattue pendant plus de deux ans, de sorte que la première publication la relatant date de novembre 1984<sup>1</sup>. Les choses ont bien changé depuis...

---

1. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett., 1984, 53, 1951-1953.

## Biographie

**Daniel Shechtman** est né le 24 janvier 1941 à Tel Aviv. Il poursuit des études d'ingénieur mécanicien (B.Sc. en 1966) et en sciences des matériaux (M.Sc en 1968) au Technion, l'Institut de Technologie d'Israël à Haïfa. Il y défend également sa thèse de doctorat en 1972. Il obtient ensuite une bourse de 3 ans du National Research Council pour travailler aux Aerospace Research Laboratories à la Wright Patterson Air-Force Base en Ohio. Il y étudie la microstructure et la métallurgie physique des aluminures de titane. En 1975, il devient professeur au département d'ingénierie en sciences des matériaux au Technion. C'est au cours d'un séjour sabbatique à la Johns Hopkins University (de 1981-1983) qu'il découvre la phase icosaédrique qui ouvre les portes des recherches sur les quasi-cristaux. Il est actuellement professeur émérite au Technion.

## Les cristaux

Classiquement, un cristal est défini comme un solide à structure régulière et périodique, formée d'un empilement ordonné d'un grand nombre d'atomes, de molécules ou d'ions. Cette structure microscopique se perpétue à l'échelle macroscopique ce qui fait apparaître des facettes dans les cristaux. Un exemple en est donné dans le schéma 1.

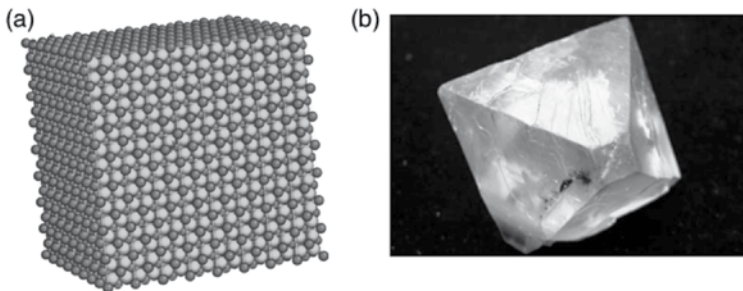


Schéma 1 – Cristal de fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) à l'échelle (a) microscopique [les atomes de calcium et de fluor sont en gris foncé et en gris clair, respectivement] et (b) macroscopique.

L'ordre, dit à longue distance, provient de ce qu'un même motif est répété à l'identique selon un réseau régulier défini par ses vecteurs de base **a**, **b**,

et  $\mathbf{c}$  indépendants (voir schéma 2 où, par simplicité, le cas bi-dimensionnel est considéré). Tout point du réseau (appelé noeud) peut s'écrire comme une combinaison des vecteurs de base :  $\mathbf{R} = l \mathbf{a} + m \mathbf{b} + n \mathbf{c}$  avec  $l, m, n$  entiers (positifs ou négatifs).

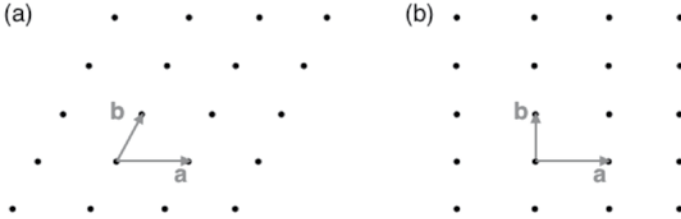


Schéma 2 – Réseau bi-dimensionnel (a) oblique et (b) rectangulaire.

La plus petite partie du réseau permettant de le recomposer par répétition dans les trois directions est appelée une maille primitive (P dans le schéma 3). S'il ne s'agit pas de la plus petite partie du réseau, la maille est alors dite nonprimitive (NP dans le schéma 3). Finalement, le cristal peut être décrit par une maille élémentaire décorée par un motif atomique (voir schéma 3).

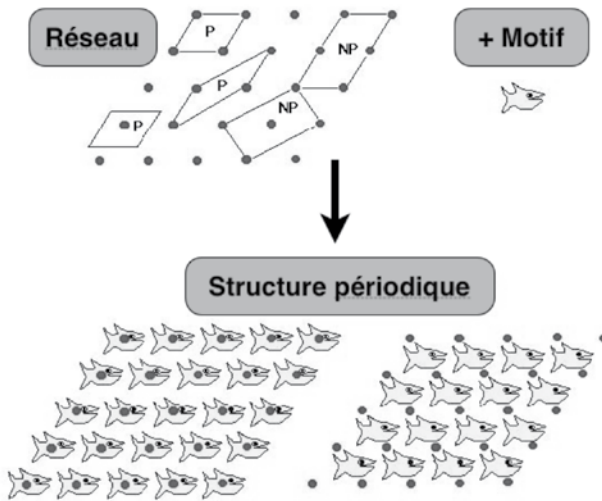
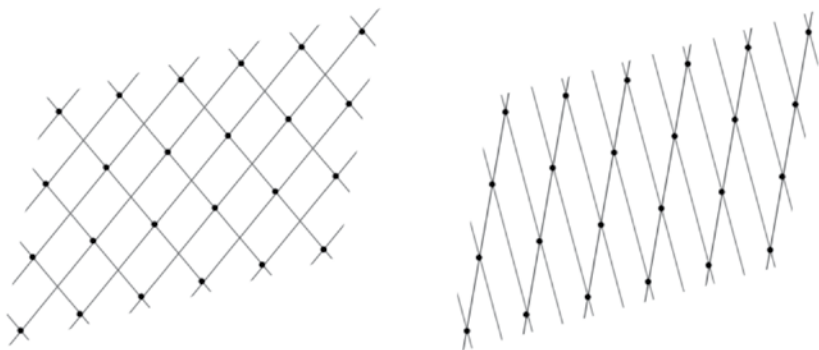


Schéma 3 – Structure bi-dimensionnelle périodique.

Les dimensions du cristal (quelques micromètres à plusieurs millimètres) sont très grandes en comparaison avec la taille d'une maille (quelques dixièmes de nanomètres). De sorte que même si tout cristal est fini dans la réalité, le modèle périodique infini fonctionne extrêmement bien.

Par sa nature réticulaire, le cristal peut également être vu comme un ensemble de familles de plans (ou de droites dans un système bi-dimensionnel), chaque plan d'une même famille étant séparé d'une distance constante, appelée distance interréticulaire. Dans le schéma 4, le même réseau est représenté à droite et à gauche et deux familles de droites ont été mises en évidence de chaque côté.



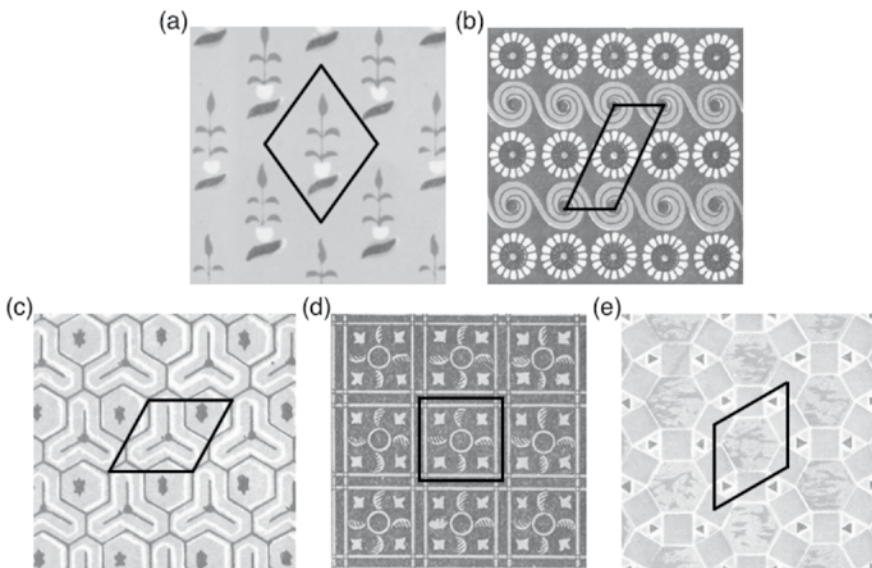
*Schéma 4 – Familles de droites dans un réseau bi-dimensionnel.*

Un des conséquences importantes de cet agencement est que les rayons X sont diffractés par la matière cristalline<sup>2</sup>. Ce phénomène (appelé diffraction) résulte de l'interférence des rayons diffusés par les plan d'atomes. Il ne se produit que lorsque un rayonnement à une longueur d'onde de l'ordre de la distance entre deux plans d'atomes consécutifs (typiquement de l'ordre du nanomètre). Cette condition est réalisée par les rayons X qui permettent ainsi d'étudier la matière cristalline. En particulier lorsqu'un cristal est éclairé dans une orientation particulière, le rayonnement n'est diffracté que dans des directions spécifiques (liées à la distance interréticulaire de la famille de plans orthogonaux à l'orientation du cristal). Les clichés dits de diffraction se présentent comme un réseau de taches discrètes (au sens mathématique du terme

2. Cette découverte valut le Prix Nobel de Physique à Max von Laue en 1914.

signifiant l'opposé de continu) dont il peut être montré qu'il a les mêmes symétries que le cristal.

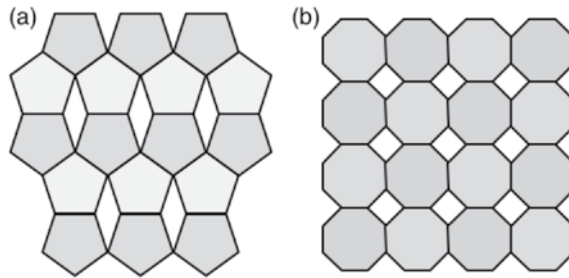
Une autre conséquence importante de la nature réticulaire du cristal est les opérations de symétrie rotationnelles qui peuvent exister dans un cristal sont limitées à des opérations d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6 – ce qui est connu sous le terme de restriction cristallographique. Cela se comprend assez facilement en considérant les pavages<sup>3</sup> périodiques possibles du plan. Le schéma 5 fournit des exemples de pavages périodiques du plan présentant une symétrie rotationnelle d'ordre 1, 2, 3, 4, et 6. Le schéma 6 vise à illustrer l'impossibilité de réaliser un pavage périodique du plan présentant une symétrie rotationnelle d'ordre 5 ou 8. Il en ressort que la combinaison d'un motif présentant une telle symétrie rotationnelle avec la périodicité fait apparaître des trous dans le plan.



*Schéma 5 – Pavages périodiques du plan présentant une symétrie rotationnelle d'ordre (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, et (e) 6.*

*Les mailles primitives sont représentées en noir.*

3. Un pavage (ou dallage) est une partition d'un espace (comme le plan ou l'espace tridimensionnel) par des éléments d'un ensemble fini, appelés dalles.



*Schéma 6 – Illustration de l'impossibilité de réaliser des pavages périodiques du plan présentant une symétrie rotationnelle d'ordre (a) 5 ou (b) 8.*

En fait, il a longtemps été implicite qu'un matériau dont la figure de diffraction est discrète était nécessairement périodique, c'est-à-dire que c'était un cristal. Il peut être démontré que ceci équivaut à dire que sa figure de diffraction ne peut admettre que des symétries d'ordre 2, 3, 4 ou 6.

### **Les quasi-cristaux en théorie...**

Cette certitude selon laquelle seule une structure périodique pouvait avoir une figure de diffraction discrète fut remise en question en 1982, lorsque Daniel Shechtman observa une figure de diffraction discrète ayant indiscutablement une symétrie d'ordre cinq, ce qui était incompatible avec la restriction cristallographique énoncée.



*Schéma 7 – Diagramme de diffraction (extrait de l'article de Shechtman) montrant une symétrie d'ordre 5.*

Par la suite, l'expérience de Shechtman fut facilement reproduite à travers divers laboratoires dans le monde, et de nombreuses autres symétries « interdites » (c'est-à-dire incompatibles avec une structure périodique) furent également observées (typiquement des symétries d'ordre 5, 8, 10, ou 12), condamnant définitivement la restriction cristallographique. Le terme de quasi-cristal s'imposa progressivement pour désigner ces matériaux qui, bien que non périodiques (donc pas des cristaux au sens classique du terme), diffractaient comme des cristaux. En 1992, l'Union internationale de cristallographie a d'ailleurs modifié la définition d'un cristal, le définissant comme tout solide dont le diagramme de diffraction est essentiellement discret, afin d'englober les quasi-cristaux.

La clé fondamentale qui permet d'expliquer l'apparent paradoxe d'un cristal présentant une symétrie d'ordre 5 incompatible avec la symétrie de translation est l'ordre à longue distance. Dans un quasi-cristal comme dans un cristal, la structure atomique peut être engendrée à partir d'une loi mathématique non aléatoire. De sorte que la nature et la position d'un atome dépend non seulement de ses proches voisins (ordre à courte distance) mais également d'un ensemble infini d'atomes de plus en plus éloignés.

Mathématiquement, l'ordre à longue distance peut être mesuré par la fonction d'auto-corrélation du système qui représente le degré de recouvrement du système sur lui-même lorsqu'il subit une translation quelconque. Pour un cristal, toute translation par un des vecteurs du réseau superpose le solide exactement sur lui-même. La fonction d'auto-corrélation du cristal oscille donc périodiquement en fonction du déplacement effectué. En particulier, à l'inverse de ce qui se passe pour un solide sans ordre à longue distance (solide dit amorphe), la fonction d'auto-corrélation ne décroît pas à l'infini.

En fait, le diagramme de diffraction d'un matériau n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de sa fonction d'auto-corrélation. Il peut être démontré qu'un diagramme de diffraction discret est synonyme d'ordre à longue distance et pas nécessairement de périodicité.

La structure des quasi-cristaux fut rapidement rapprochée de travaux mathématiques antérieurs, en particulier ceux sur les pavages non périodiques, par exemple le pavage de Penrose découvert en 1974 (voir schéma 8). Il s'agissait de paver le plan à partir de deux losanges de côtés identiques et d'angle aigu respectivement de  $\pi/5$  ( $36^\circ$ ) et  $2\pi/5$  ( $72^\circ$ ) tels qu'illustré dans le

schéma 8. Les losanges adjacents sont assemblés en superposant les côtés qui sont fléchés de manière identique. L'ordre apparaît du fait que les losanges ne peuvent prendre que 10 orientations possibles. Il est ainsi possible d'obtenir un pavage pentagonal (voir schéma 9-a).

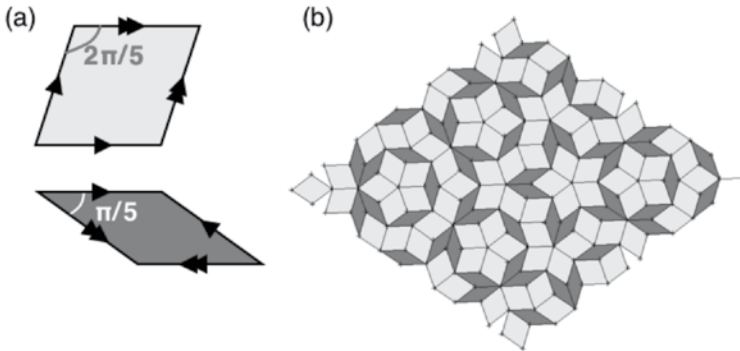


Schéma 8 – (a) Règles d'assemblage des losanges. (b) Pavage de Penrose

Un autre exemple de pavage est celui utilisé dans les zelliges marocains. Il s'agit du pavage octogonal (voir schéma 9-b) construit à partir d'un losange d'angle aigu de  $\pi/4$  ( $45^\circ$ ) et d'un carré.

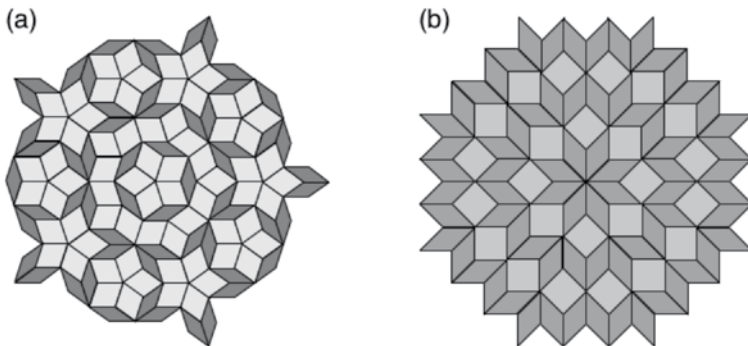
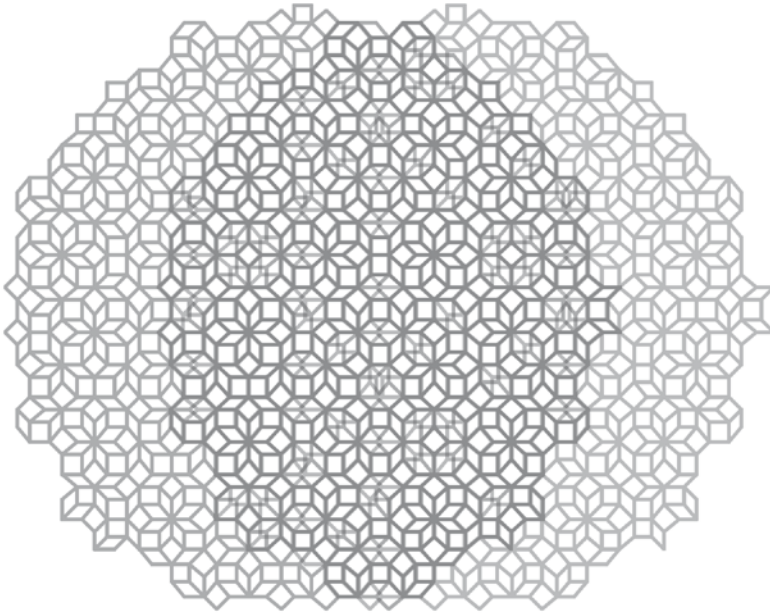


Schéma 9 – Pavage (a) pentagonal et (b) octogonal

Le schéma 10 représente la superposition d'un pavage octogonal (en clair à gauche) sur lui-même après une translation (en clair à droite). Par le jeu de la transparence, un gris foncé apparaît au centre lorsqu'il y a coïncidence entre les points (et donc les arêtes) des deux figures. Contrairement à ce qu'il arri-



verait si le pavage était périodique, le recouvrement n'est pas total (il reste des arêtes en gris clair), mais un nombre infini de points tombent néanmoins en coïncidence. La fonction d'auto-corrélation (taux de recouvrement) ne décroît pas à l'infini. Ce pavage est ordonné à longue distance et possède une symétrie d'ordre 8.



*Schéma 10 – Superposition d'un pavage octogonal sur lui-même après une translation.*

### **... et en pratique**

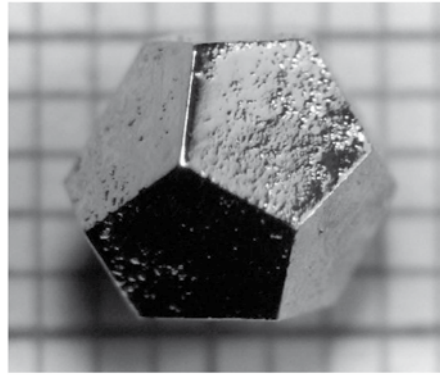
L'intérêt pour les quasi-cristaux a longtemps porté sur leurs modèles structuraux, tandis que leurs propriétés restaient mal connues. En effet, pendant de nombreuses années, la difficulté de produire des échantillons de bonne qualité a freiné la réalisation de mesures fiables.

Aujourd'hui, les phases icosédriques constituent les plus nombreux représentants des phases quasi-cristallines, et sont, avec les phases décagonales, découvertes peu après par L. Bendersky<sup>4</sup>, les structures les plus parfaites et les

4. L. Bendersky, Phys. Rev. Lett., 1985, 55, 1461-1463.

plus étudiées de ce type de matériaux. Elles apparaissent dans de nombreux alliages ternaires, en particulier à base d'aluminium (AlMnSi, AlLiCu, AlCuFe, AlPdMn, MgZnTR (où TR est une Terre Rare), ...) et plus rarement dans quelques alliages binaires (AlMn, CdCa, CdY,...).

Au total, plus d'une centaine de phases icosaédriques et décagonales ont été observées au cours de ces quinze dernières années. Leur liste ne cesse de s'allonger. La plupart de ces phases sont thermodynamiquement stables au même titre que les phases cristallines usuelles avec lesquelles elles coexistent dans les diagrammes de phase d'équilibre avec des domaines d'existence en concentration – en général assez étroits – et température bien identifiés.



*Schéma 11 – Quasi-cristal de Ho-Mg-Zn de forme dodécaédrique, obtenu par flux ternaire en refroidissant lentement entre 700 et 480 °C<sup>5</sup>.*

*Les carrés à l'arrière-plan font 1 mm de côté. Les côtés des pentagones font 2,2 mm.*

Le caractère atypique des quasi-cristaux a une large incidence sur ses différentes propriétés physiques. Ainsi, ce sont de très bons isolants thermiques et électriques, alors même que ce sont des alliages métalliques. Par ailleurs, ils présentent également un certain intérêt en tant que cristaux photoniques (ondes électromagnétiques) et phononiques (ondes acoustiques ou élastiques)<sup>6</sup>. Au niveau de leurs propriétés mécaniques, ils sont extrêmement durs et ont un coefficient de frottement très faible de sorte qu'ils sont peu usés par les frottements. Ils démontrent également des qualités anti-adhésives et sont peu sensibles à la corrosion. C'est pourquoi ils ont été utilisés dans certains revêtements (par exemple, pour des ustensiles de cuisine).

5. I.R. Fisher et al. Phys. Rev. B, 1998, 59, 308-321.

6. W. Steurer and D. Sutter-Widmer, J. Phys. D : Appl. Phys., 2007, 40, R229-R247.