

Ordre à longue distance dans les solides : des cristaux aux quasi-cristaux et au-delà...

Ordre à longue distance dans les solides

Denis Gratias

Conférences SFP Paris-Sud, Mercredi 5 mai 2021

IRCP-CNRS Chimie ParisTech, France

Plan

- La naissance de la cristallographie

 - La triple périodicité

 - La diffraction de Bragg

- Les exceptions à la périodicité

 - Les phases incommensurables

 - La découverte de Shechtman

- L'ordre quasicristallin : les ensembles de Meyer

 - Définitions

 - De la symétrie

- Au-delà des ensembles de Meyer

- En guise de conclusion

La naissance de la cristallographie

Les canons de la cristallographie : Haüy (1743 - 1822)



ESSAI
D'UNE THÉORIE
SUR LA STRUCTURE
DES CRYSTAUX,
APPLIQUÉE
À PLUSIEURS GENRES DE SUBSTANCES
CRYSTALLISÉES;

Par M. l'Abbé HAÜY, de l'Académie Royale des
Sciences, Professeur d'Humanités dans l'Université de
Paris.



A PARIS,

Chez GODEFROY & NÉE DE LA ROCHELLE, Libraires,
Quai des Augustins, près le Pont Saint-Michel.

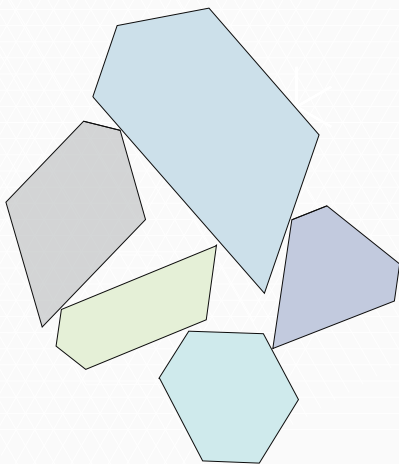
M. DCC. LXXXIV.

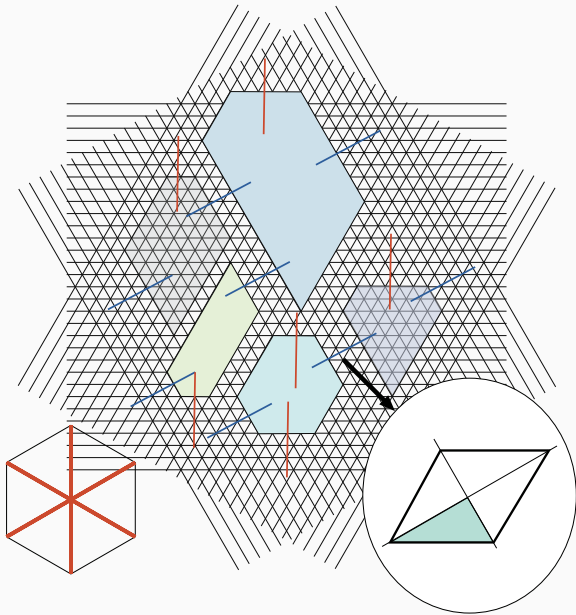
Avec le privilège de l'Académie.



Les cristaux sont des solides dont les atomes se distribuent de **façon triplement périodique** dans l'espace.

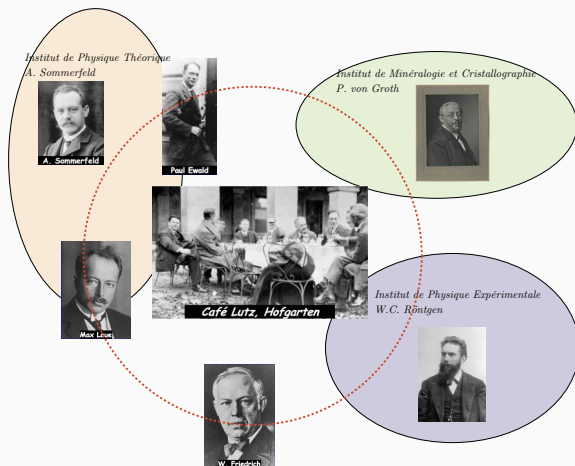
Le 31 décembre 1610 Kepler reçoit quelques flocons de neige sur sa manche en franchissant le pont Charles à Prague : cela le conduit en les observant à la première interrogation sur la notion de pavage du plan par des copies d'un même polygone (ici hexagone) *Strena seu de nive sexangula*



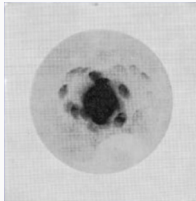
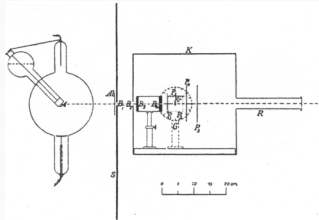


La diffraction des rayons X par les cristaux

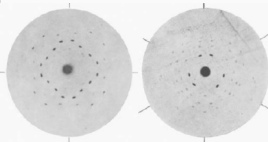
Le contexte scientifique autour de Munich au début du XXème siècle



L'expérience du 21 avril 1912

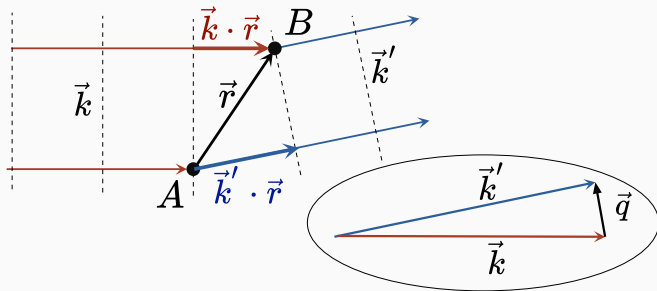


CuSO₄

 ZnS

W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*, publié d'abord dans *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften* en juin 1912, puis repris dans *Annalen der Physik*, 41, 1913, 971-988. M. Laue Prix Nobel de Physique 1914.

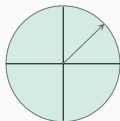
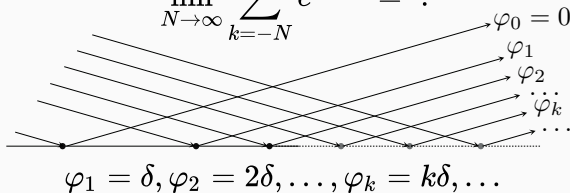
L'essor de la cristallographie : la diffraction des rayons-X



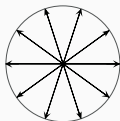
$$2\pi\varphi = 2\pi(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r}) = 2\pi\vec{q} \cdot \vec{r} \text{ avec } \vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$$

La loi de Bragg (W. L. Bragg Novembre 1912)

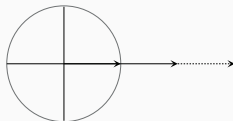
$$\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k=-N}^N e^{2i\pi\varphi_k} = ?$$



$\delta \in \mathbb{R}$



$\delta \in \mathbb{Q}$



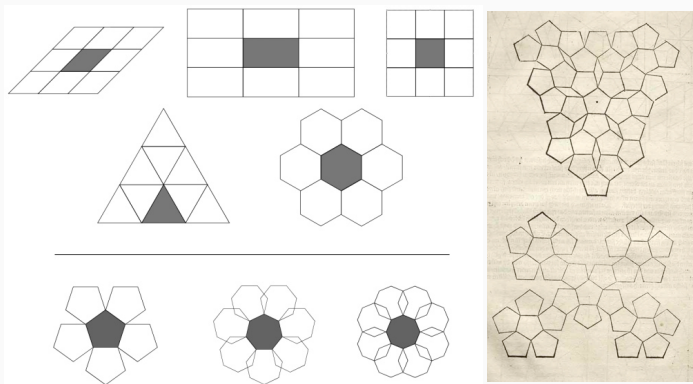
$\delta \in \mathbb{Z}$

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 objet périodique ne peut présenter que des symétries d'ordre 2, 3, 4 et 6 à l'exclusion de toutes les autres, en particulier ceux d'ordre 5.



Les pavages (2D) d'Albrecht Dürer (De Symmetria ... Humanorum Corporum, et Underweysung der Messung, 1525)

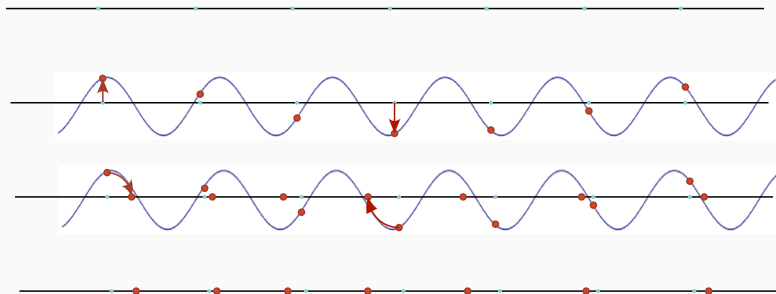
Les exceptions à la périodicité

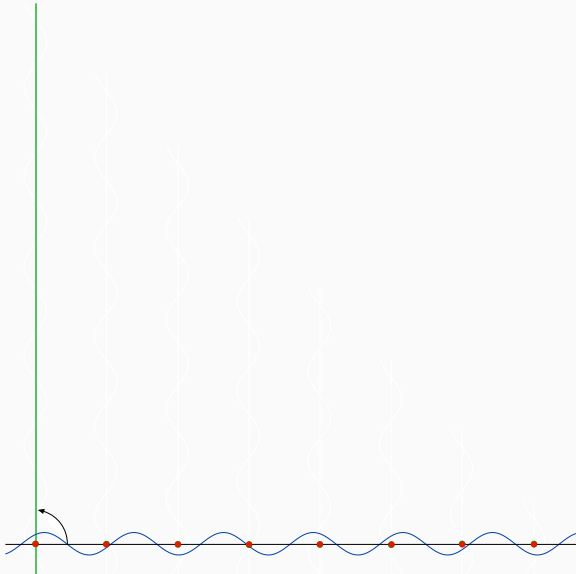
L'aventure des phases incommensurables

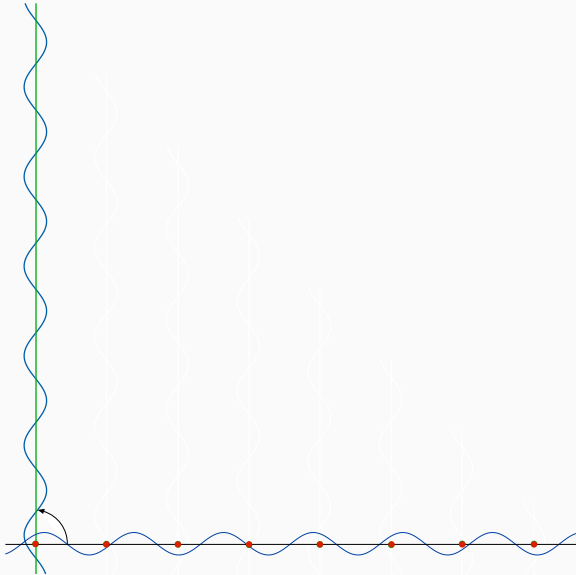
Ces phases résultent de la juxtaposition de deux (ou plusieurs) fréquences incommensurables. Leur analyse géométrique est due à M. De Wolff (1972) puis A. Janner et T. Janssen (1977) qui proposent de décrire ces phases dans des espaces de dimension plus grande que 3 (très souvent $3+1$).

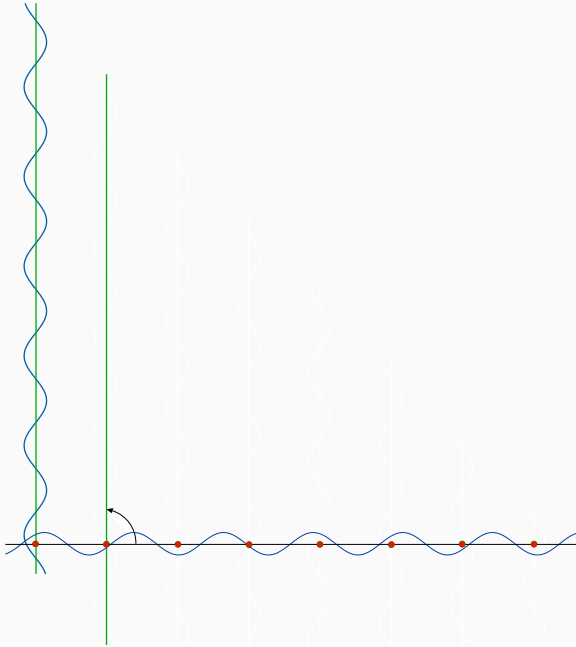


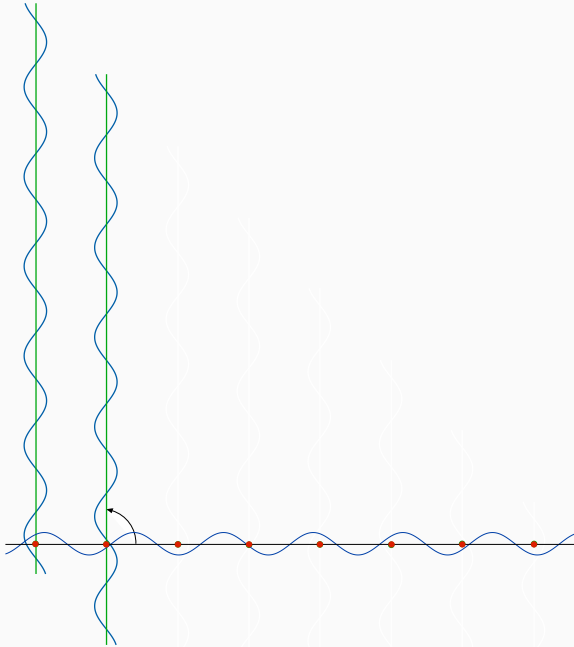
Construction

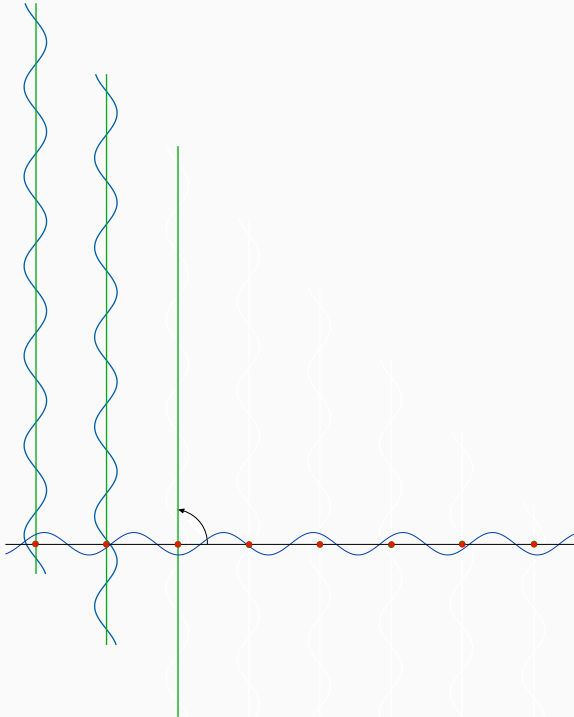


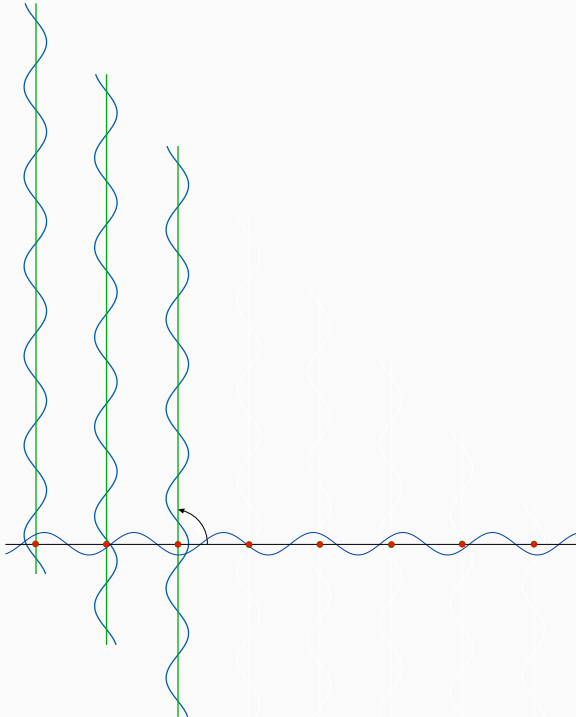


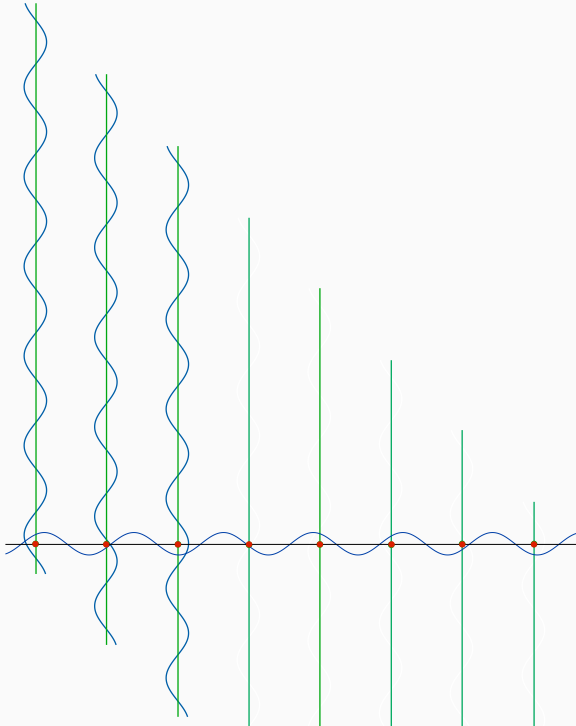


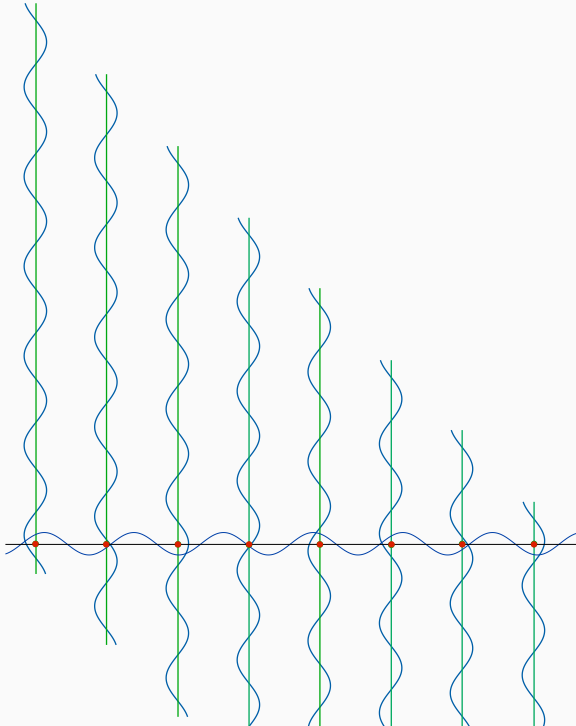


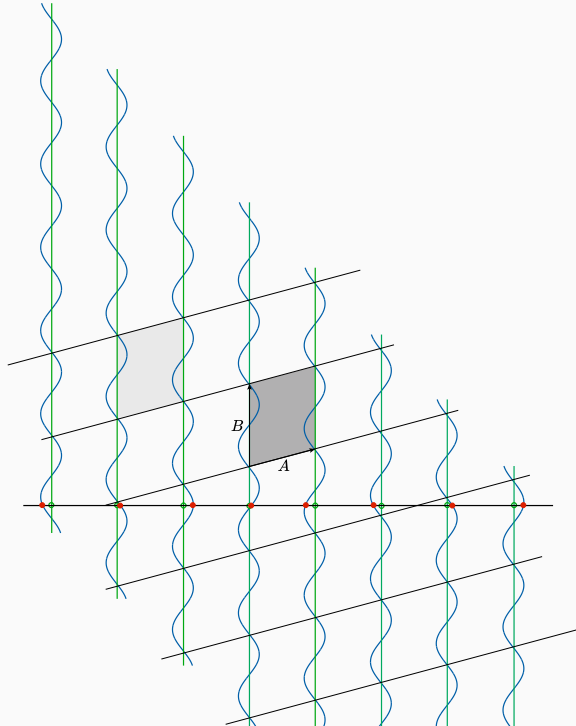












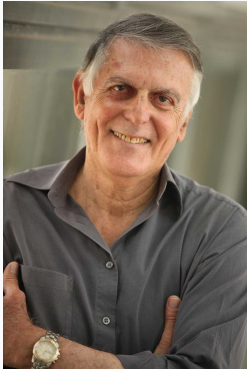
Le "super-espace"...

En effectuant une rotation de $\pi/2$ de la sinusoïde autour de chacun des points de la chaîne périodique*, on obtient un objet **2D périodique**. La phase incommensurable à 1D est l'ensemble des points d'intersection des sinusoïdes avec la droite horizontale qui est orientée irrationnellement par rapport à la maille 2D.

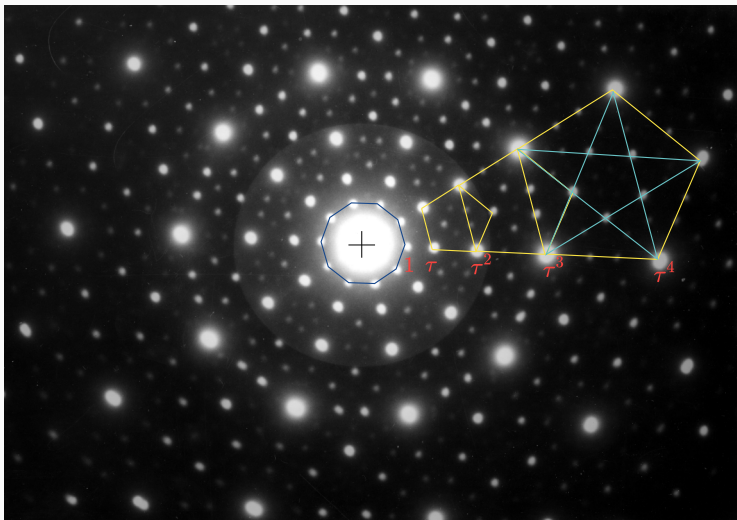
Merci à Bertrand Toudic pour cette pédagogique introduction aux super-espaces des phases incommensurables de la cristallographie !

La découverte de Shechtman

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

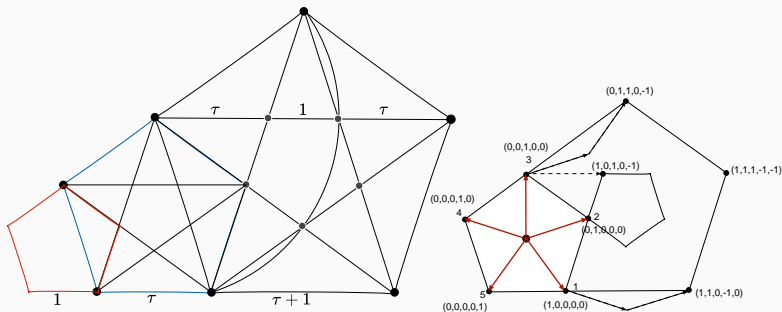


La diffraction *paradoxe*



Peut-il y avoir phénomène de diffraction sans périodicité ?

Une indexation à coefficients entiers



L'homothétie de rapport le nombre d'or $\tau = (1 + \sqrt{5})/2 = 1.6180339 \dots$, observée dans le diagramme de diffraction quinaire permet d'indexer toutes les réflexions du plan avec **cinq indices entiers (à somme nulle)** repérant les cinq vecteurs de base du pentagone.



January 1985

Louis Michel and Marjorie Senechal

Report on the *IHES* Workshop on Mathematical Crystallography

by Marjorie Senechal

A month-long international workshop on mathematical crystallography was held at the *Institut des Hautes Etudes Scientifiques* (IHES), in Bures-sur-Yvette, France, in January 1985. Organized by Professor Louis Michel, a physicist and permanent member of the Institute, the purpose of the workshop was to bring together mathematicians, physicists, and crystallographers to discuss some of the fundamental problems in the field. The speakers, who came from seven countries, stayed at the Institute for varying lengths of time, from five days to the entire month; the other participants in the workshop — which was open to everyone — were faculty members of nearby universities and institutes. There were two or three lectures on one day each week (January 4, 10, 17, 24, 31); during the rest of the time the participants discussed problems, did their own research, and visited nearby Paris. The atmosphere was informal and the discussions very stimulating; it was a workshop that really was one.



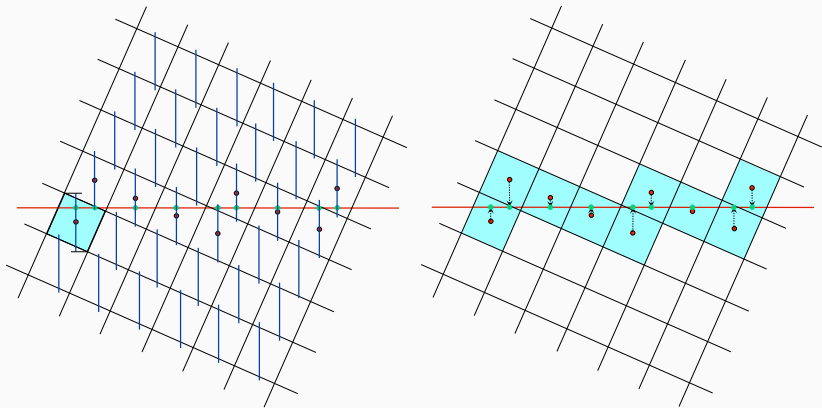
Michel Duneau



André Katz

The first lectures, on January 4, were introductory: Marjorie Senechal (USA) opened the workshop with an historical-expository talk, *Introduction to Mathematical Crystallography*; she was followed by Louis Michel, who spoke on *Crystallography in n Dimensions*. Geoffrey Shephard (UK) was the first speaker on January 10, with a lecture on *The Classification of Patterns with Respect to Symmetry*. The next speaker was Hans Raszillier (FRG), who spoke on *Crystallography in Quantum Mechanical Spectral Problems*. The third lecture was also by Shephard: *The Aperiodic Tilings of Penrose and Amman*. The three lectures on January 17 were *Laminated Lattices* by John H. Conway (UK), *Modulated Crystals* by Aloysio Janner (Netherlands) and *Conjugation Classes of Crystallographic Groups* by Jan Mozrzymas (Poland). Conway also gave an unscheduled lecture the next day on aperiodic tilings. On January 24, Peter Engel (Switzerland) spoke twice, first *On the Uniqueness of Crystal Structure Analysis* and later on *Geometrical Crystallography*. In between these talks, Denis Gratias (France) talked about the *Discovery of Quasi-Crystals with Icosahedral Symmetry*. (Two of the three co-discoverers, Daniel Schectman (Israel) and J.W. Cahn (USA) were also present.) The final session of the workshop, January 31, included a lecture by André Katz (France) on his work with Michel Duneau, *Étude et généralisation des pavages de Penrose*, a lecture on *Bravais Lattices of Coxeter Groups* by Pierre Cartier (France) and a discussion of the lectures of the month and open problems, led by Louis Michel.

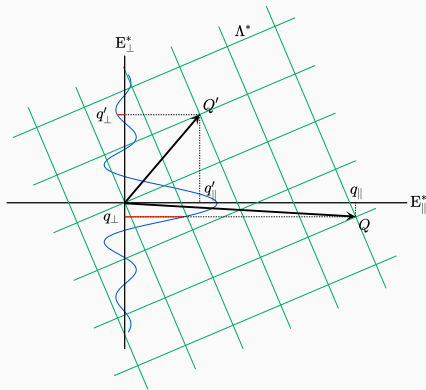
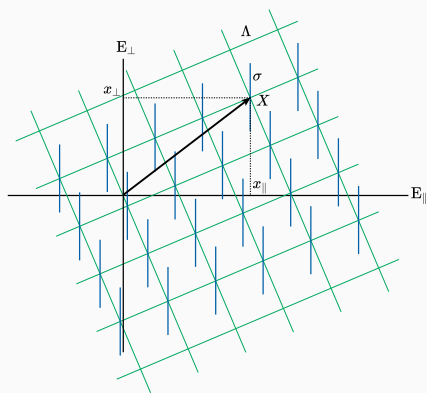
Coupe et projection : principe



$$\mathcal{M}_{\parallel} = \{ \pi_{\parallel} \lambda, \lambda \in \Lambda \mid \pi_{\perp} \lambda \in [-\frac{\sigma}{2}, \frac{\sigma}{2}[] \}$$

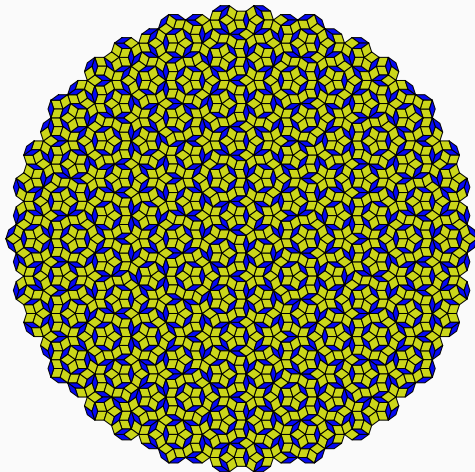
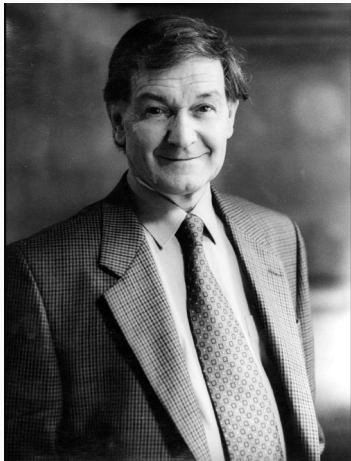
M. Duneau & A. Katz, Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 2688
A. Katz, M. Duneau, J. Phys. 47 (1986) 181–186.

Coupe et projection, structure et diffraction

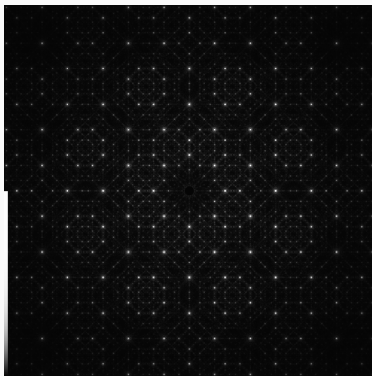
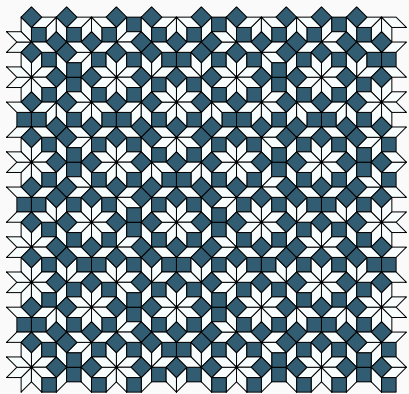


$$\varrho = (\sigma_{\perp} * \Lambda) \cdot \underbrace{(1_{\parallel} \times \delta_{\perp})}_{\text{coupe}} \quad \leftrightarrow \quad \tilde{\varrho} = (\tilde{\sigma}_{\perp} \cdot \Lambda^*) \cdot \underbrace{(\delta_{\parallel}^* \times 1_{\perp}^*)}_{\text{projection}}$$

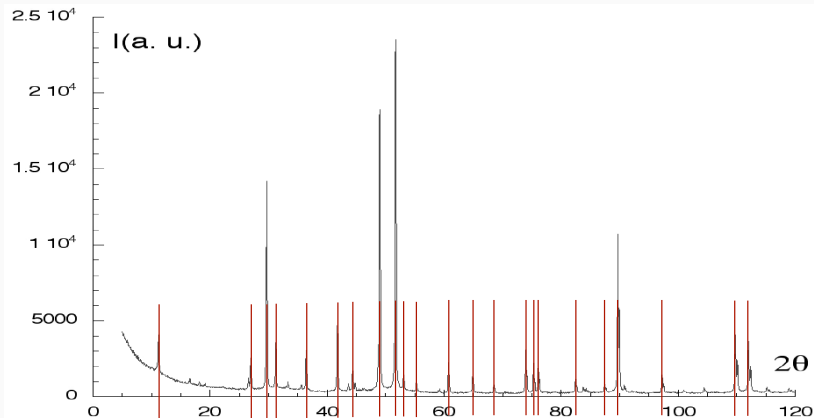
Exemple du pavage de R. Penrose



Exemple du pavage de Amman (4D)

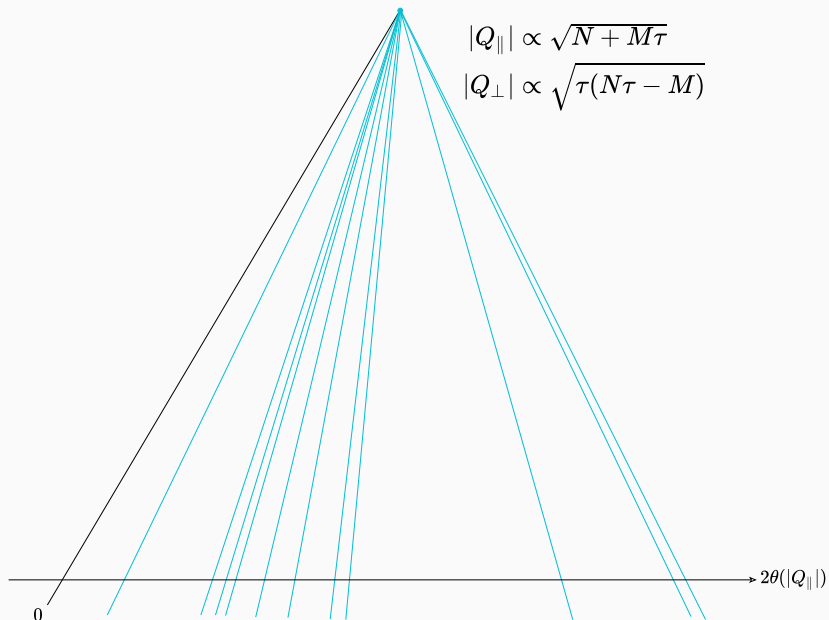


Les vérifications expérimentales

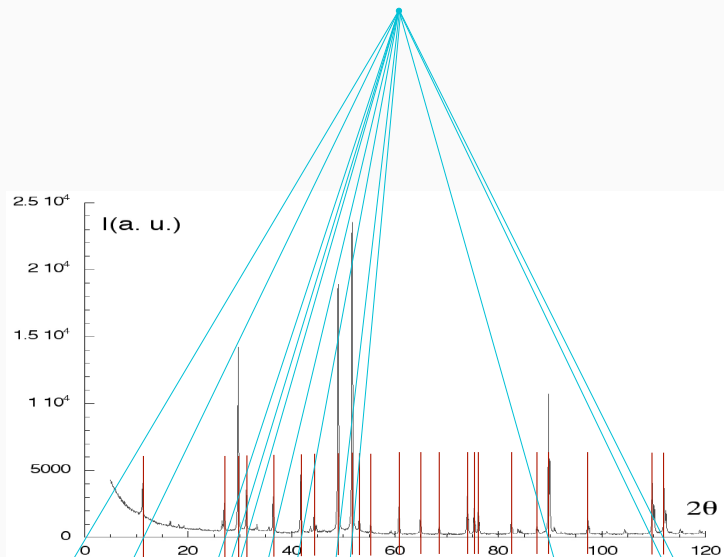


Diffraction X de poudre de $i\text{-AlMnSi}$

Les vérifications expérimentales

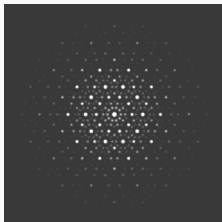


Les vérifications expérimentales

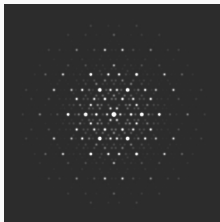


Les vérifications expérimentales

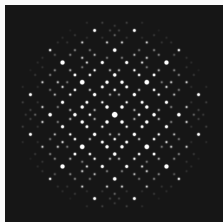
Axe 5



Axe 3



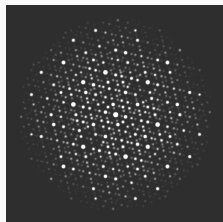
Axe 2



I(A)

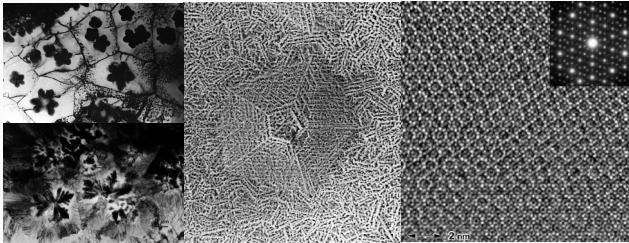


D(A)-P(A)-D'(A)



F(2A)

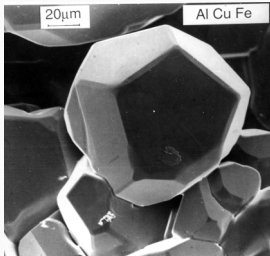
Les vérifications expérimentales



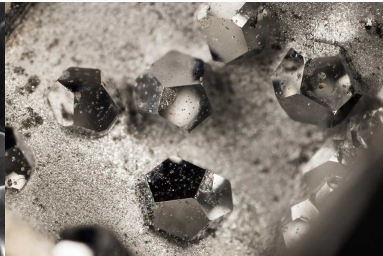
AlMn

AlMnSi

AlPdMn



AlCuFe



MgZnDy

L'ordre quasicristallin : les ensembles de Meyer



Yves Meyer à la conférence en hommage à John-Werner Cahn,
Académie des Sciences, Palais del Duca Paris 2012

Ensembles Delaunay (ou Delone) et Ensembles de Meyer

Définition

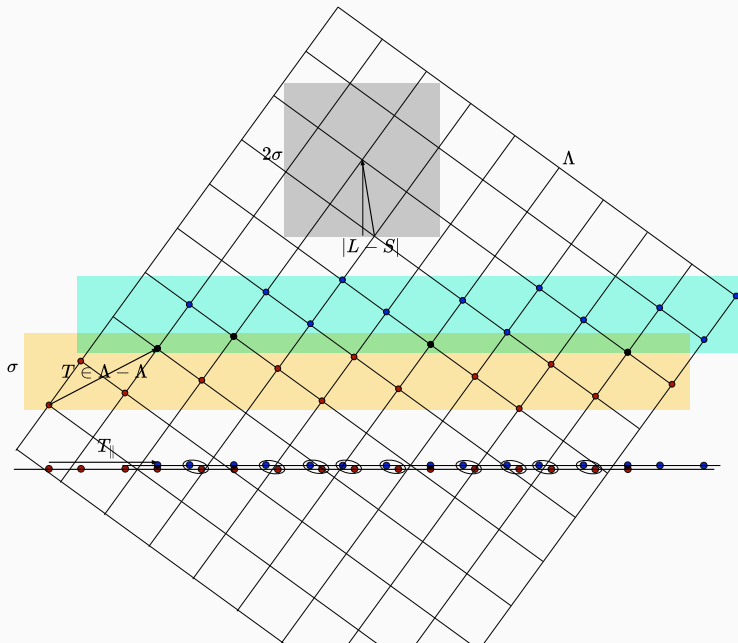
Un ensemble Λ de points de \mathbb{R}^d est un **ensemble Delaunay** s'il est *uniformément discret* et *relativement dense*, c.-à-d. si :

- Λ est discret ;
- il existe un rayon $r > 0$ fini tel que toute boule de rayon r contient au plus un point de Λ ;
- il existe un rayon $R > 0$ fini tel que toute boule de rayon R contient au moins un point de Λ .

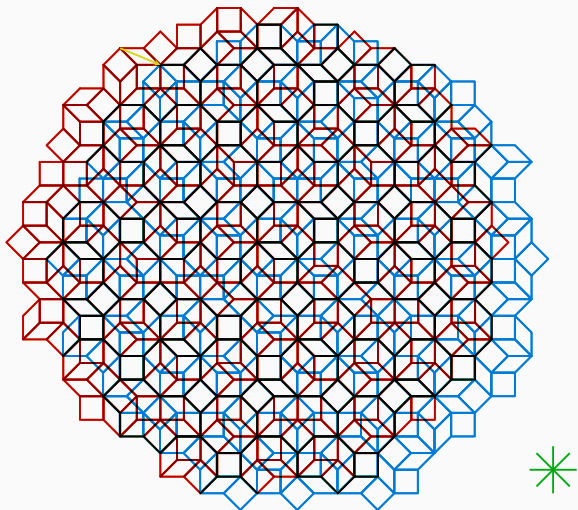
Définition

Un ensemble Λ de points de \mathbb{R}^d est un **ensemble de Meyer** s'il est *relativement dense* et si $\Lambda - \Lambda$ est *uniformément discret*.

Translation propre d'un ensemble de Meyer



Translation propre d'un ensemble de Meyer



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

Y. Meyer, *Lectures notes in mathematics* n 117 (springer) 1970

Y. Meyer, *Algebraic numbers and harmonic analysis* (north holland) 1972

Propriétés fondamentales

Théorème

*Un ensemble de Meyer est un ensemble Delaunay tel que $\Lambda - \Lambda \subset \Lambda + F$ où F est un ensemble **fini** dans \mathbb{R}^d .*

Définition

On désigne par ϵ -dual Λ_ϵ^ l'ensemble défini par:*

$$\Lambda_\epsilon^* = \{q \in \mathbb{R}^{*d}; |e^{2i\pi q\lambda} - 1| \leq \epsilon \forall \lambda \in \Lambda\}$$

Théorème

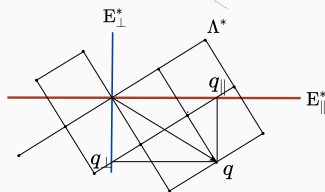
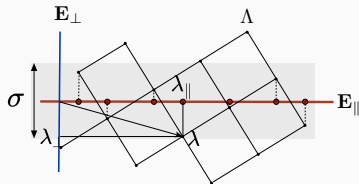
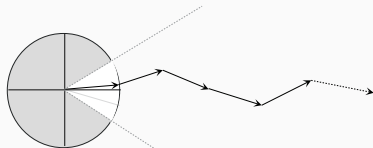
Un ensemble Λ est un ensemble de Meyer si et seulement s'il satisfait aux deux conditions suivantes :

- Λ est un ensemble Delaunay ;*
- pour tout ϵ compris entre 0 et 1, Λ_ϵ^* est un ensemble Delaunay.*

Fourier (1D)

$$f(q_{\parallel}) = \lim_{k \rightarrow \infty} \sum e^{2i\pi q_{\parallel} \cdot \lambda_{\parallel}^k}$$

$$\mathcal{M}_{\parallel} = \{\lambda_{\parallel} = \pi_{\parallel} \Lambda, \text{ tels que } |\lambda_{\perp}| = |\pi_{\perp} \Lambda| \leq \sigma/2\}$$

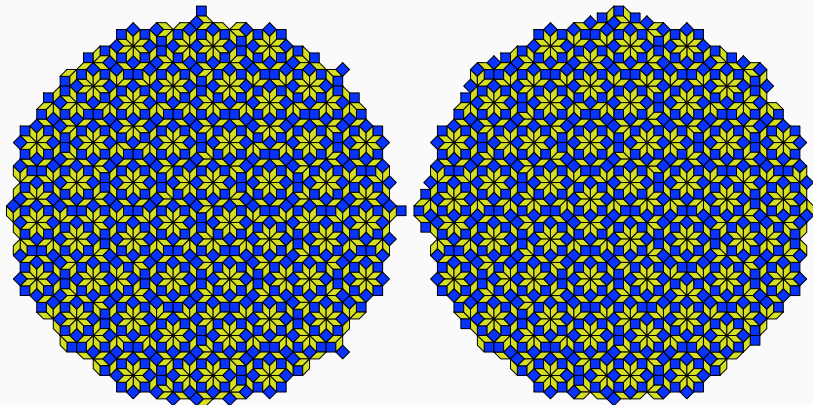


$$\forall \lambda \in \Lambda, \forall q \in \Lambda^*, q \cdot \lambda = q_{\parallel} \cdot \lambda_{\parallel} + q_{\perp} \cdot \lambda_{\perp} = n \in \mathbb{Z} \rightarrow e^{2i\pi q_{\parallel} \cdot \lambda_{\parallel}} = e^{-2i\pi q_{\perp} \cdot \lambda_{\perp}}$$

$$\forall \lambda_{\parallel} \in \mathcal{M}_{\parallel}, |\lambda_{\perp}| \leq \sigma/2 \rightarrow q_{\perp} \cdot \lambda_{\perp} \text{ est borné}$$

Equivalence entre ensembles de Meyer

Comment comparer deux pavages non périodiques. . .



Propriétés géométriques (D. Levine & P. J. Steinhardt)



- **Répétitivité**: toute configuration de taille finie se répète uniformément une infinité de fois.
- **Isomorphisme local**: deux quasicristaux D and D' obtenus à partir de deux coupes parallèles (ne différant que par leurs traces dans E_{\perp}) sont localement isomorphes: toute configuration dans l'un se retrouve dans l'autre avec la même fréquence et réciproquement.

- **Support de Fourier dense dénombrable**: le support de Fourier du quasicristal s'appuie sur le \mathbb{Z} -module réciproque Λ^* :

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

- **Invariance de phase translationnelle** : Toute translation de la coupe d'un vecteur V de \mathbb{E}^n se traduit par la multiplication des facteurs de structure par un facteur de phase $e^{2i\pi k \cdot V}$ où k est un vecteur de Λ^* :

$$\varrho(r) \leftrightarrow \rho_k \quad \varrho(r + V) \leftrightarrow \rho_k e^{2i\pi k \cdot V}$$

Symétrie d'indiscernabilité

Une structure est définie, par exemple, par sa densité électronique $\varrho(r)$ et ses fonctions de corrélation à l'ordre n :

$$C_n(r_1, r_2, \dots, r_n) = \int \varrho(r - r_1) \varrho(r - r_2) \dots \varrho(r - r_n) d^3 r$$

On dira que deux structures $\varrho(r)$ et $\varrho'(r)$ sont indiscernables à tout ordre fini n si:

$$C_n(r_1, r_2, \dots, r_n) = C'_n(r_1, r_2, \dots, r_n)$$

Observant que

$$\begin{aligned} \int \varrho(r - r_1) \dots \varrho(r - r_n) d^3 r &= \sum_{q_1, \dots, q_n} \rho(q_1) \dots \rho(q_n) e^{-2i\pi(q_1 \cdot r_1 + \dots + q_n \cdot r_n)} \\ &\times \int e^{2i\pi(q_1 + \dots + q_n) \cdot r} d^3 r \end{aligned}$$

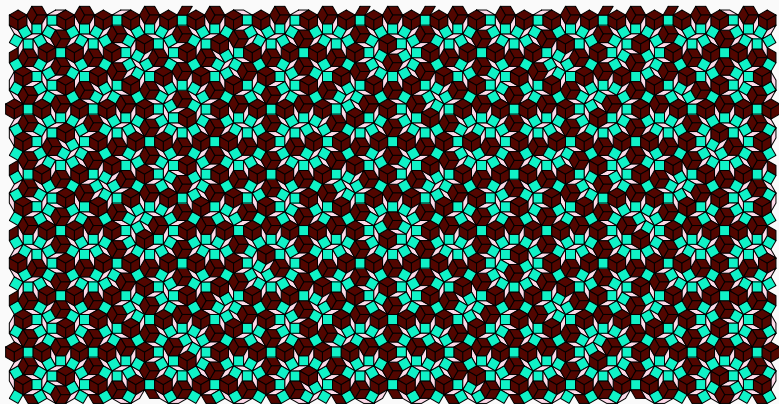
n'est non nulle que si $q_1 + \dots + q_n = 0$: deux densités sont indiscernables si les produits de leurs coefficients de Fourier sur un circuit fermé sont égaux :

$$\rho(q_1) \rho(q_2) \dots \rho(q_n) = \rho'(q_1) \rho'(q_2) \dots \rho'(q_n) \text{ où } q_1 + q_2 + \dots + q_n = 0$$

Et donc les deux structures $\varrho(r)$ (TF ρ_q) et $\varrho'(r) = \varrho(r + V)$ (TF $\rho_q e^{2i\pi q \cdot V}$) ont même fonctions de corrélations à tout ordre fini.

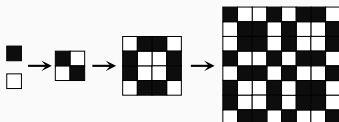
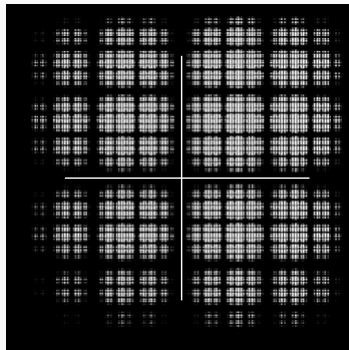
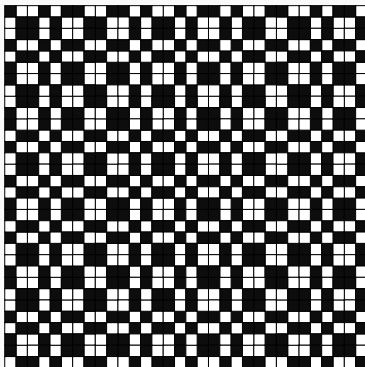
Symétrie d'indiscernabilité

Ainsi, deux ensembles de Meyer localement isomorphes (propriété d'invariance de phase translationnelle) sont indiscernables. De la symétrie de superposition, on passe à celle d'indiscernabilité (théorie de l'ambiguïté de Galois).



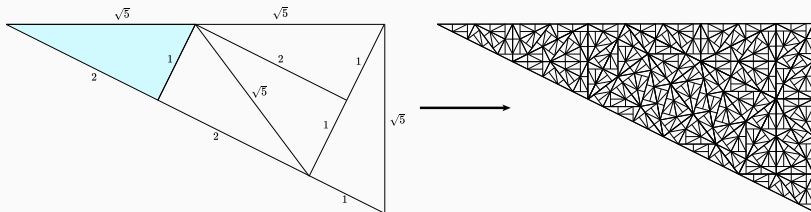
Au-delà des ensembles de Meyer

Le modèle de Thue-Morse à 2D

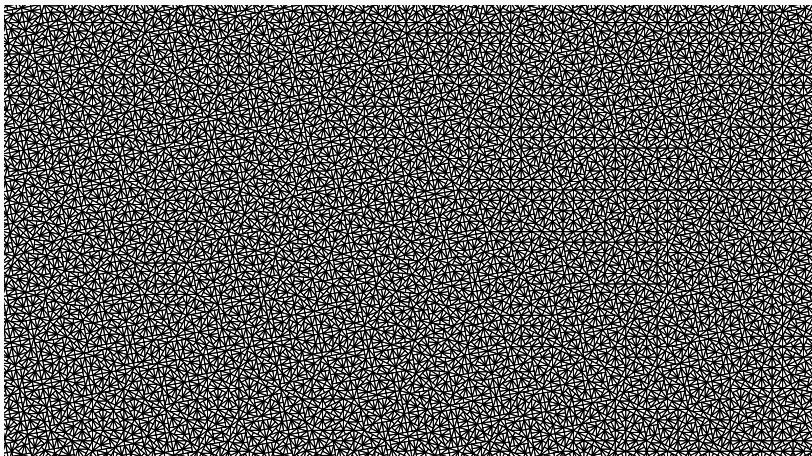


$$I_n(q) = \lim_{n, n' \rightarrow \infty} \prod_{k=0}^n \prod_{k'=0}^{n'} \sin^2(\pi q_x 2^k) \sin^2(\pi q_y 2^{k'})$$

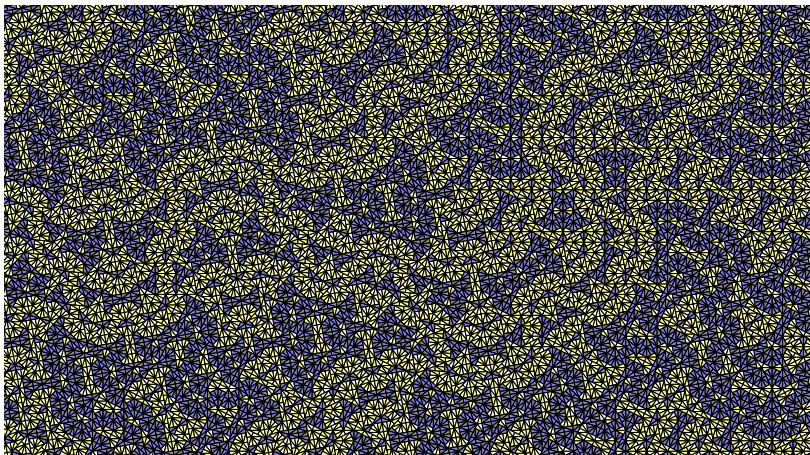
Le triangle de John Conway



Le triangle de John Conway



Le triangle de John Conway



En guise de conclusion

L'ordre géométrique des cristaux de Meyer

La façon dont l'ordre se propage dans l'espace physique \mathbb{R}^d (espace direct) se traduit par la relation de Meyer :

$$\Lambda - \Lambda \subset \Lambda + F \text{ avec } F \text{ ensemble fini de translations de } \mathbb{R}^d$$

dont le cas particulier :

$$\Lambda - \Lambda \subseteq \Lambda \text{ avec } F \text{ ensemble vide}$$

correspond aux cristaux usuels triplement périodiques.

L'ordre géométrique des cristaux de Meyer

La façon dont se comportent les ondes diffractées dont le support dans l'espace réciproque se distribue de façon hiérarchique en fonction des intensités (plus ϵ est petit plus l'intensité diffractée est forte), est défini pour chaque valeur de $0 < \epsilon < 1$ par :

$$\Lambda_{\epsilon}^* = \{q \in \mathbb{R}^{*d}; |e^{2i\pi q\lambda} - 1| \leq \epsilon; \lambda \in \Lambda\}$$

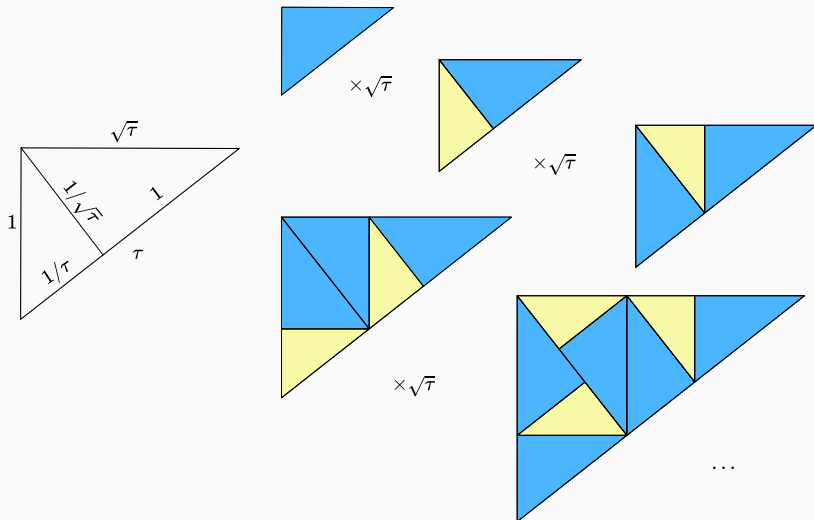
où Λ_{ϵ}^* est un ensemble Delaunay et donc un ensemble discret de points, extension de la notion de réseau réciproque en cristallographie, support des pics de Bragg des cristaux ordinaires et est défini par :

$$\Lambda^* = \{q \in \mathbb{R}^{*d}; |e^{2i\pi q\lambda} - 1| = 0; \lambda \in \Lambda\}.$$

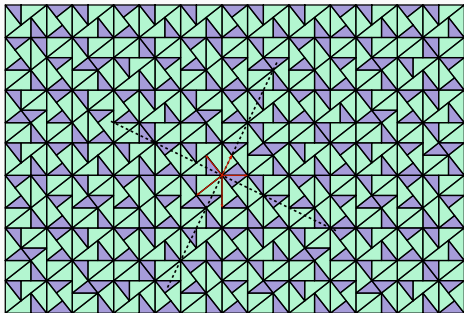
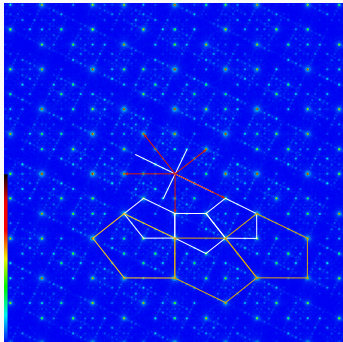
Conclusion générale

- Les quasicristaux, définis comme ensembles de Meyer, viennent généraliser naturellement la notion de cristal en l'ouvrant à de plus grandes dimensions avec de plus nombreuses symétries (on peut réaliser des pavages quasipériodiques du plan avec toutes les symétries de rotation $C_n, n \in \mathbb{N}$).
- La notion d'indiscernabilité remplace celle de superposabilité dans la définition de la symétrie spatiale.
- les quasicristaux présentent un spectre de diffraction relativement dense réduit à un ensemble uniformément discret dans toute mesure expérimentale de seuil de sensibilité ε fini.
- La diffraction n'est pas une propriété exclusive de la périodicité et l'ordre à longue distance n'engendre pas nécessairement de phénomène de diffraction.

Exemple du pavage en $\sqrt{\tau}$, ($\tau = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$)



Exemple du pavage en $\sqrt{\tau}$



Exemple du pavage en $\sqrt{\tau}$

