

LA CRISTALLOGRAPHIE DANS DES SUPERESPACES

ou

« Comment retrouver
une symétrie de translation perdue? »

Bertrand Toudic

Directeur de Recherche au C.N.R.S.
Institut de Physique de Rennes

En 1992, une nouvelle définition du cristal (IUCr):

le cristal
n'est plus défini
par la simple répétition
par translation d'une maille élémentaire!

Le cristal périodique n'est plus qu'un cas particulier
parmi l'ensemble des cristaux!

Un nouvel oxymore: **le CRISTAL APERIODIQUE !**

Comment en est-on arrivé à un tel
changement de paradigme ?

Le cristal pensé comme un objet « *périodique* » bien avant la découverte de la diffraction (1912)

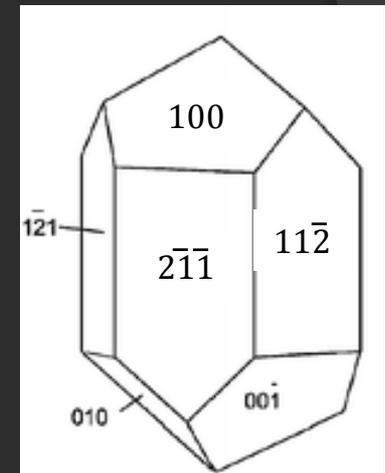
René-Just Haüy
(1743-1822)



« Loi des indices rationnels »



Calcite CaCO_3

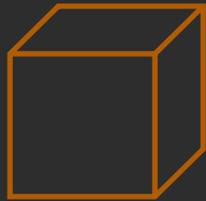


Les faces d'un cristal à **3** dimensions
s'indexent avec **3** indices,
(i.e. **3** vecteurs de base **a**, **b** et **c**).

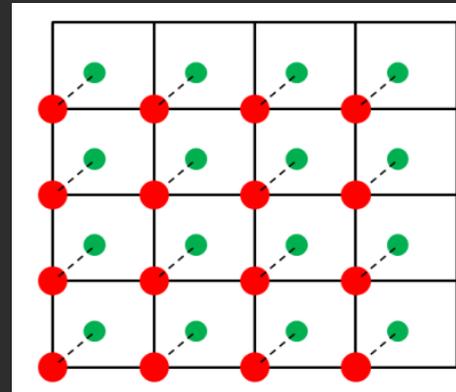
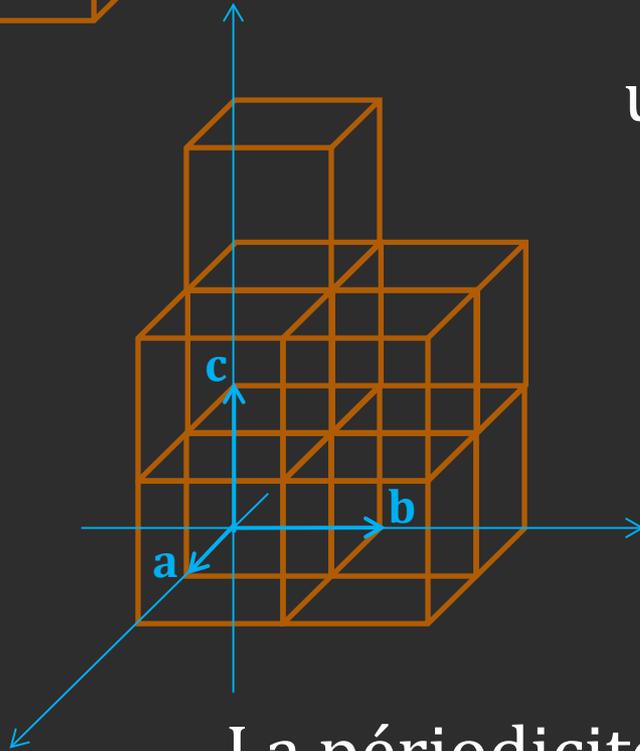
Concept de « maille élémentaire »

Le réseau et la maille cristalline

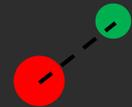
La répétition « *périodique* » de
la maille élémentaire



forme
un réseau.



Motif :

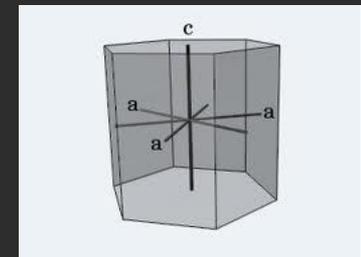
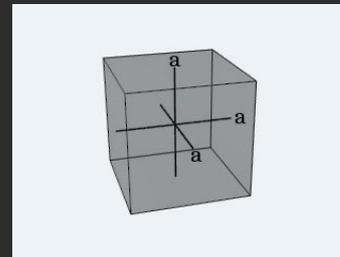
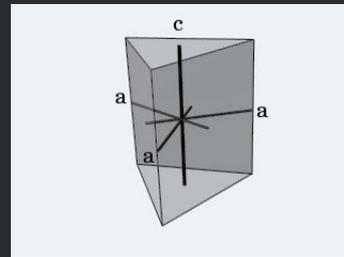
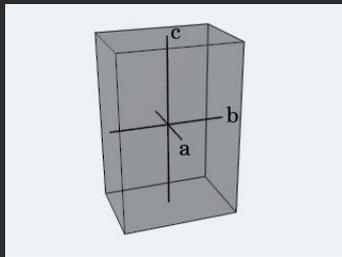
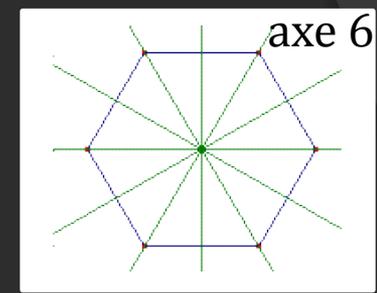
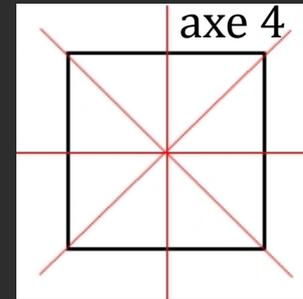
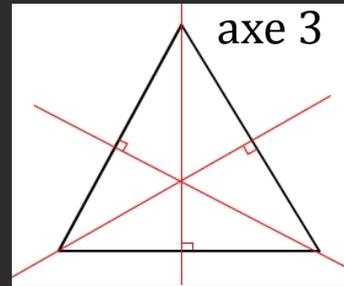
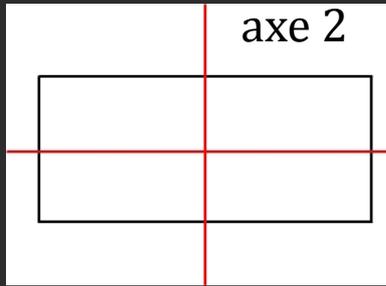


j atomes,
décrits par
leurs coordonnées
dans la maille:

$$\mathbf{r}_j (x_j, y_j, z_j)$$

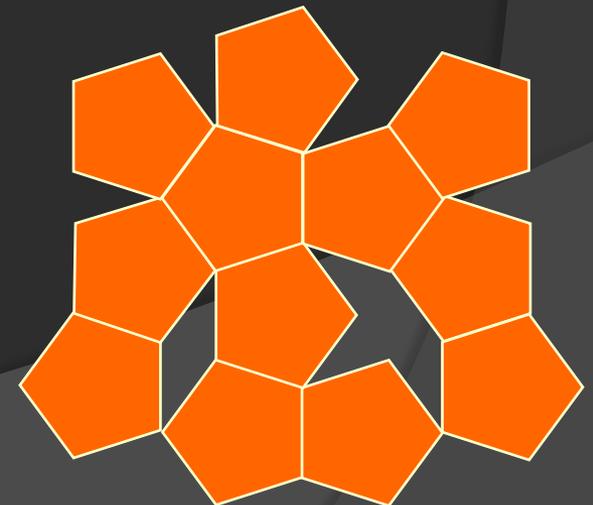
La périodicité fait passer le problème
d'insoluble ($\sim 10^{23}$ atomes dans le cristal)
à simple ($j=1, 2, 10, 1000, \dots$ atomes dans la maille).

En 1890, que **230** groupes d'espace à **3** dimensions
(Schoenflies, Fedorov)



Seuls les axes de symétrie 2, 3, 4 et 6
existent dans un cristal périodique.

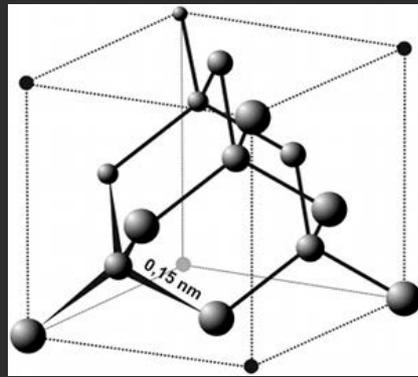
Les axes de symétrie 5 sont interdits
car incompatibles
avec la symétrie de translation.



La diffraction (1912) confirme cette vision périodique du cristal

La symétrie de l'espace réelle est celle de l'espace de diffraction

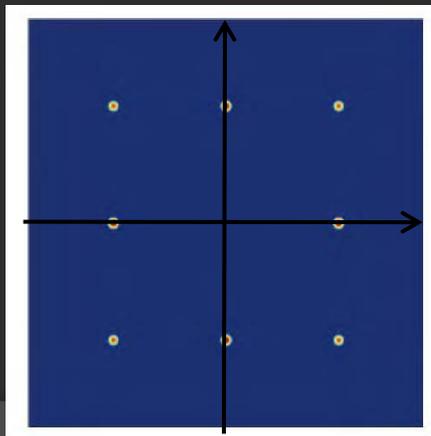
Espace réel



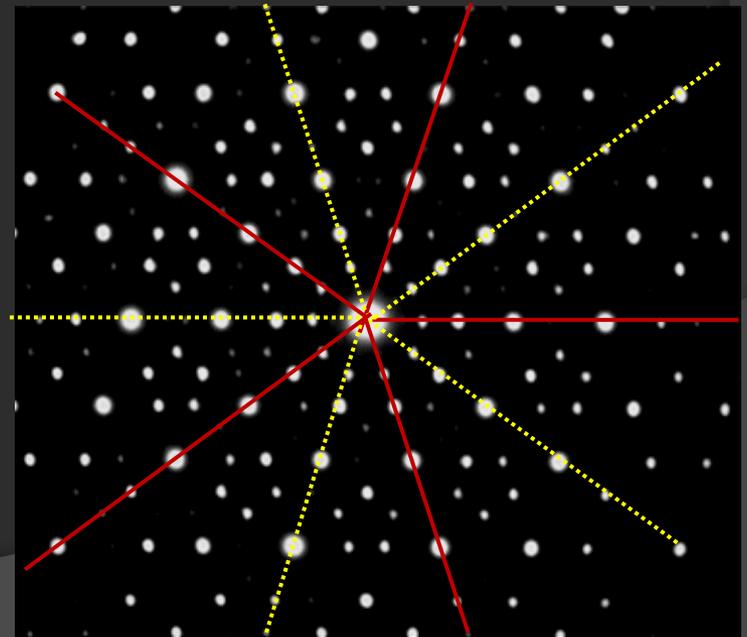
Ainsi donc,

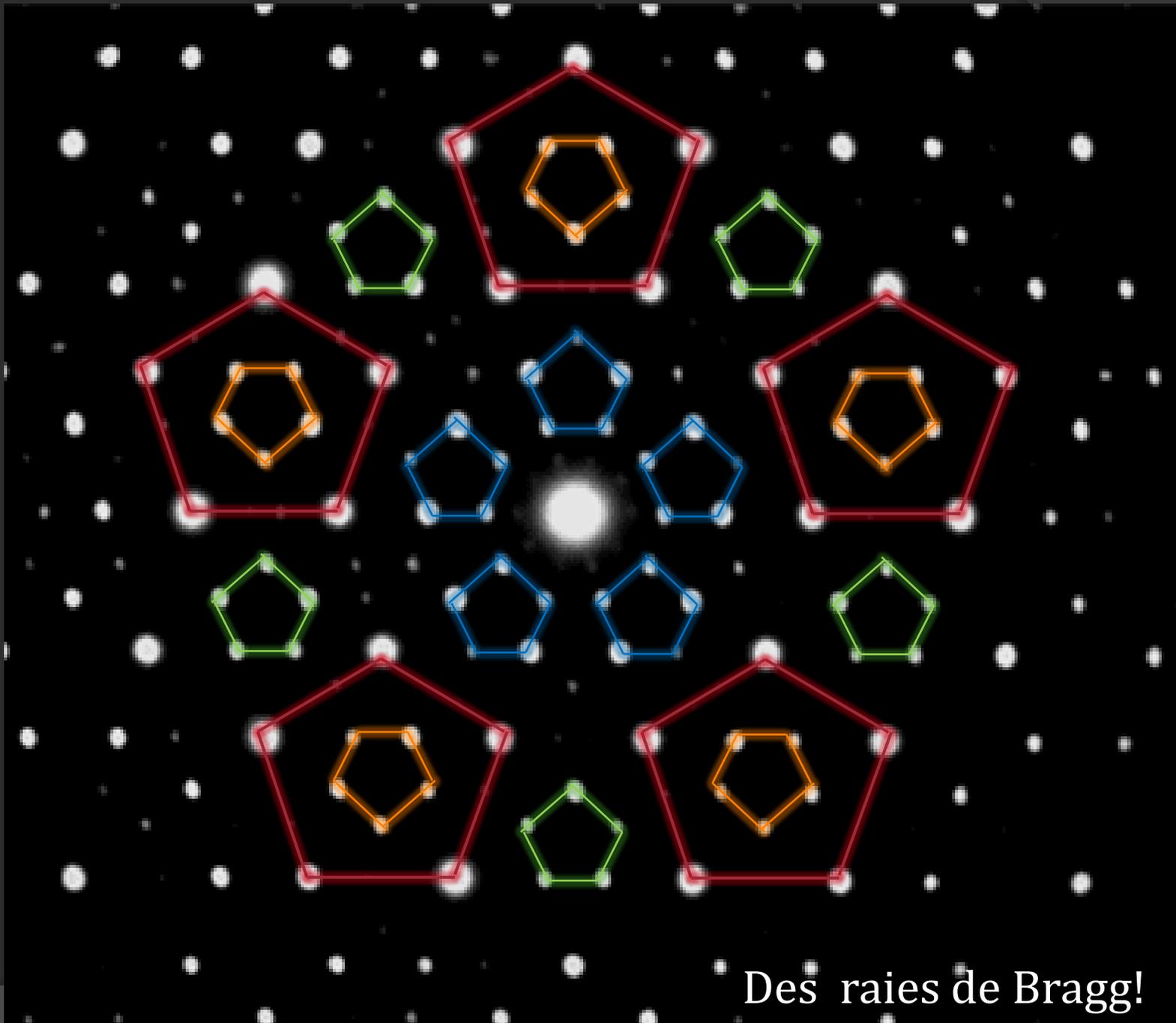
la symétrie d'ordre 5
ne peut pas exister
dans une figure de diffraction !

Diffraction



D. Schechtman
(1982):
Alliage
Al-Mn





Des raies de Bragg!

**Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No
Translational Symmetry**

D. Shechtman and I. Blech

Department of Materials Engineering, Israel Institute of Technology—Technion, 3200 Haifa, Israel

and

D. Gratias

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique, Centre National de la Recherche Scientifique, F-94400 Vitry, France

and

J. W. Cahn

Center for Materials Science, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20760

(Received 9 October 1984)

Alliage
Al-Mn

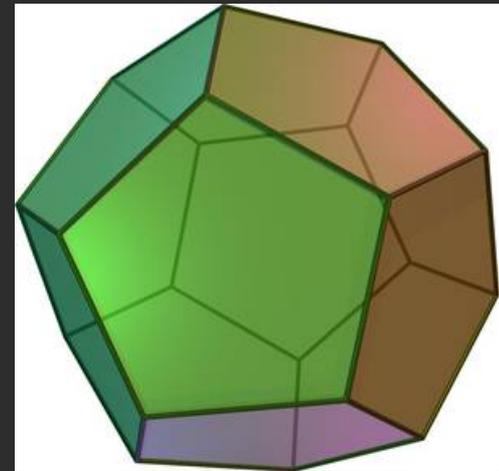
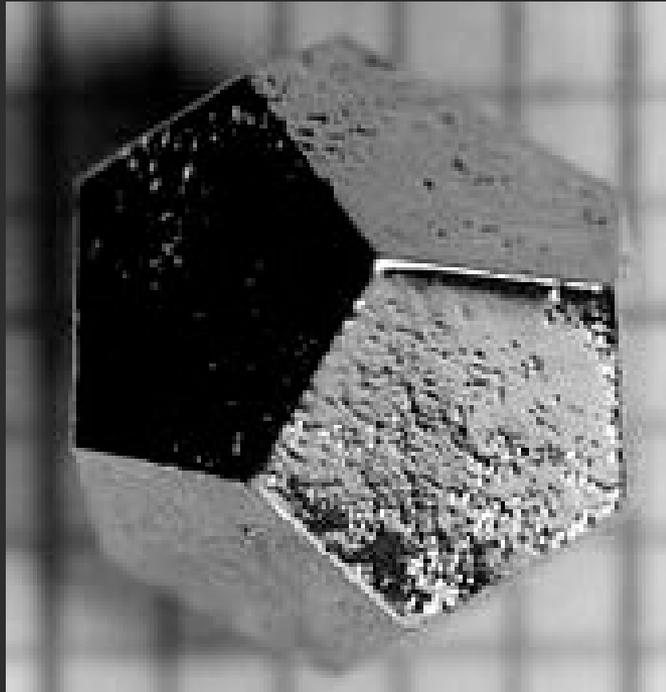


Prix Nobel
de Chimie
2011

LES QUASICRISTAUX

Ordre à grande distance
mais sans répétition périodique d'une maille élémentaire

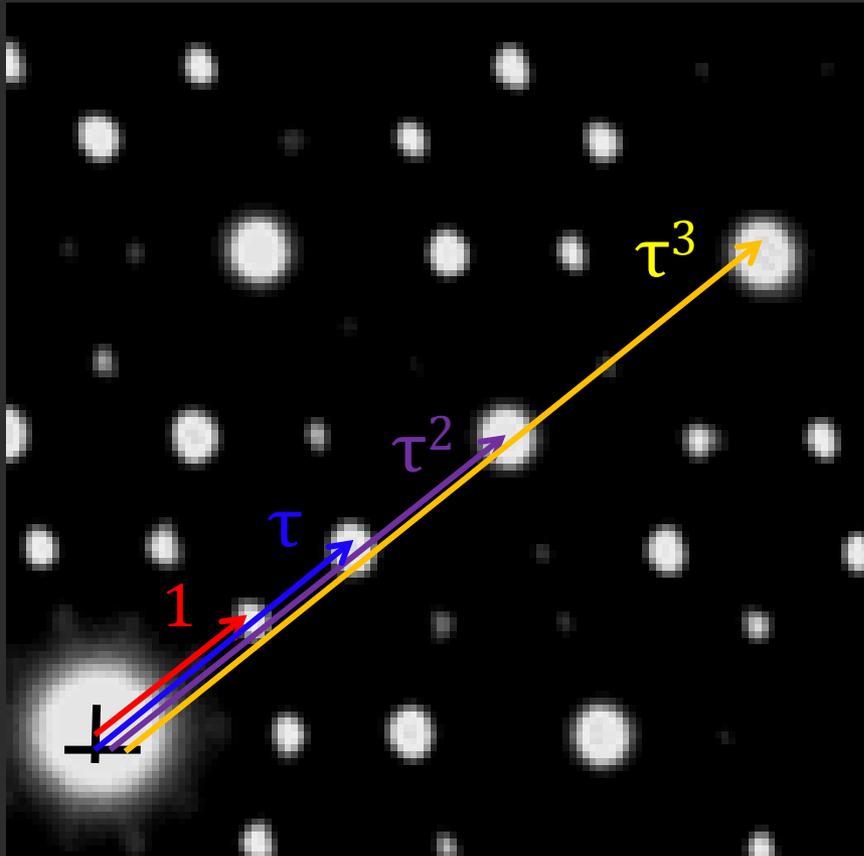
Zn Mg Ho
Cristal
dodécaédrique
(P. Canfield)



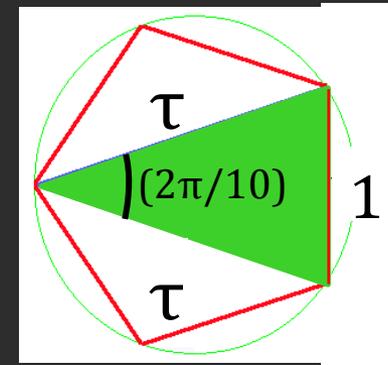
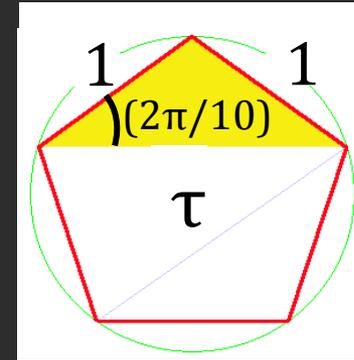
Ces cristaux ne respectent pas
la loi des indices rationnels de Haüy!

LES QUASICRISTAUX

Nombre d'or et Symétrie 5



τ : le nombre d'or



$$\tau = 2 \cos (2\pi / 10)$$

$$\tau - 1 = 1/\tau$$

$$\tau = (1 + \sqrt{5}) / 2$$

$$= 1,618034\dots$$

Fibonacci (1175-1250)



A	B	B / A
2	3	1.5
3	5	1.666666666...
5	8	1.6
8	13	1.625
13	21	1.615384615...
...
144	233	1.618055556...
233	377	1.618025751...
...

Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

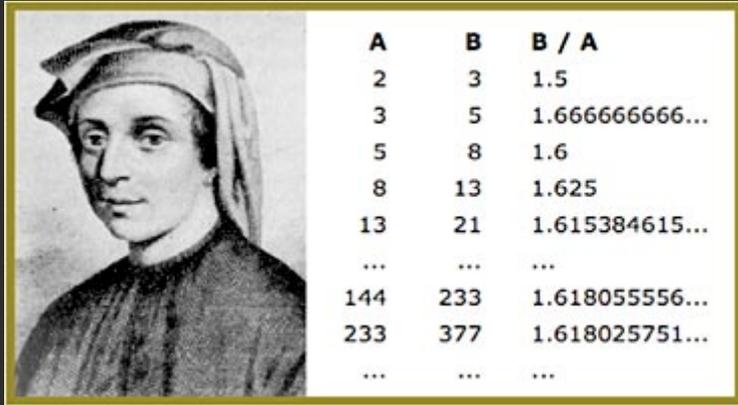
$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

$$S_0 \text{ — blue line}$$

$$S_1 \text{ — red line}$$

Un algorithme déterministe

Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

Un algorithme déterministe

S_0 —

S_1 —

S_2 —

Fibonacci (1175-1250)

	A	B	B / A
	2	3	1.5
	3	5	1.666666666...
	5	8	1.6
	8	13	1.625
	13	21	1.615384615...

	144	233	1.618055556...
	233	377	1.618025751...

Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

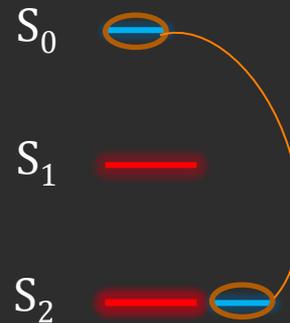
$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

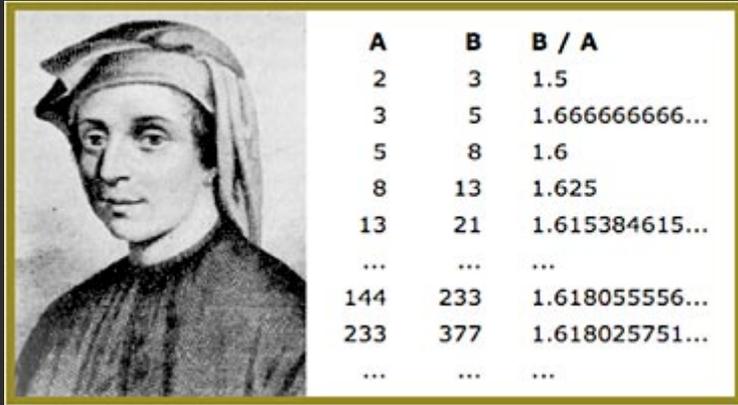
Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

Un algorithme déterministe



Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

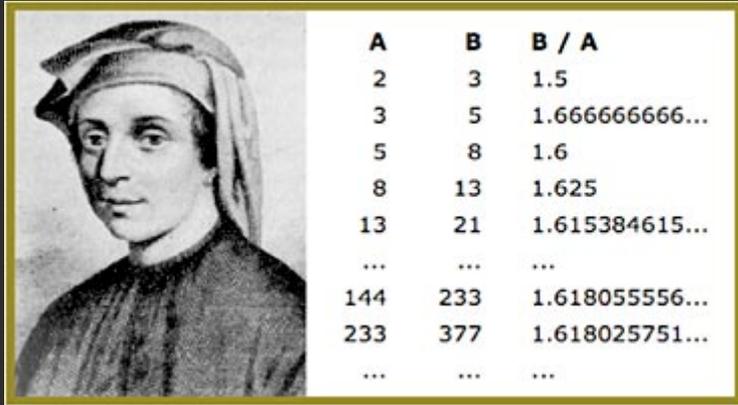
Un algorithme déterministe

S_0 —

S_1 —

S_2 —

Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

Un algorithme déterministe

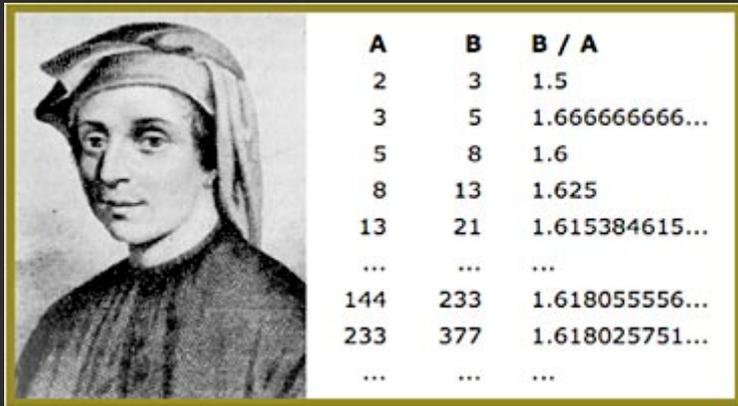
$$S_0 \text{ --- (blue line)}$$

$$S_1 \text{ --- (red line)}$$

$$S_2 \text{ --- (red line) --- (blue line)}$$

$$S_3 \text{ --- (red line) --- (blue line)}$$

Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

Un algorithme déterministe

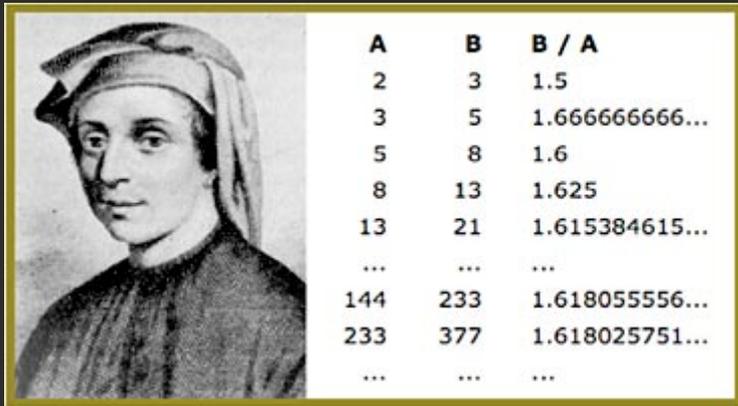
S_0 —

S_1 —

S_2 — —

S_3 — — —

Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

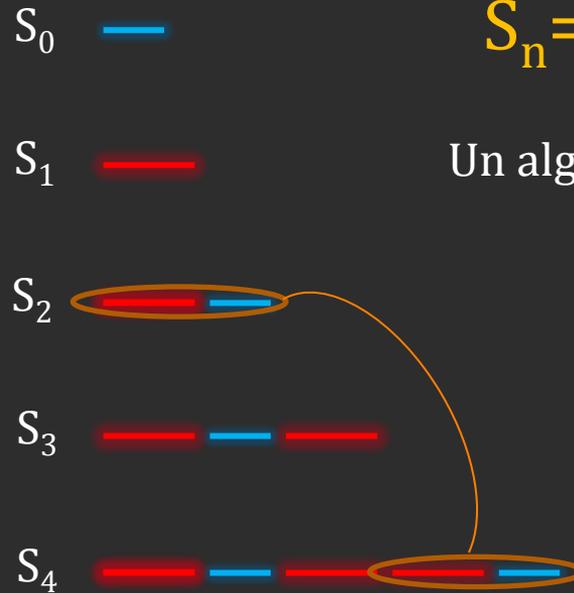
$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

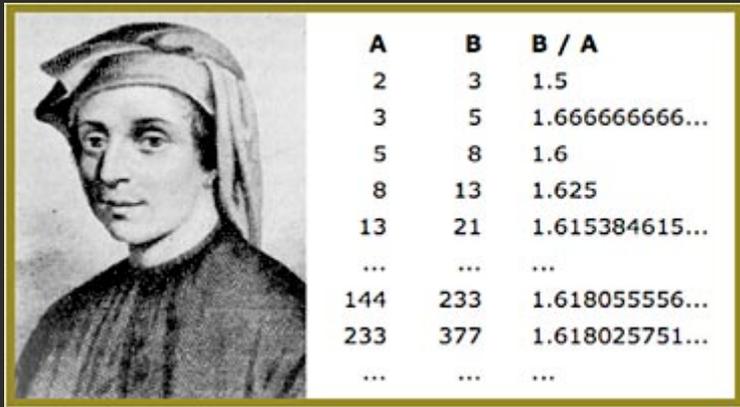
Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

Un algorithme déterministe



Fibonacci (1175-1250)



Suite de nombres
par addition des 2 précédents:

$$S_0 = 0$$

$$S_1 = 1$$

$$S_2 = 1$$

$$S_3 = 2$$

$$S_4 = 3$$

$$S_5 = 5$$

...

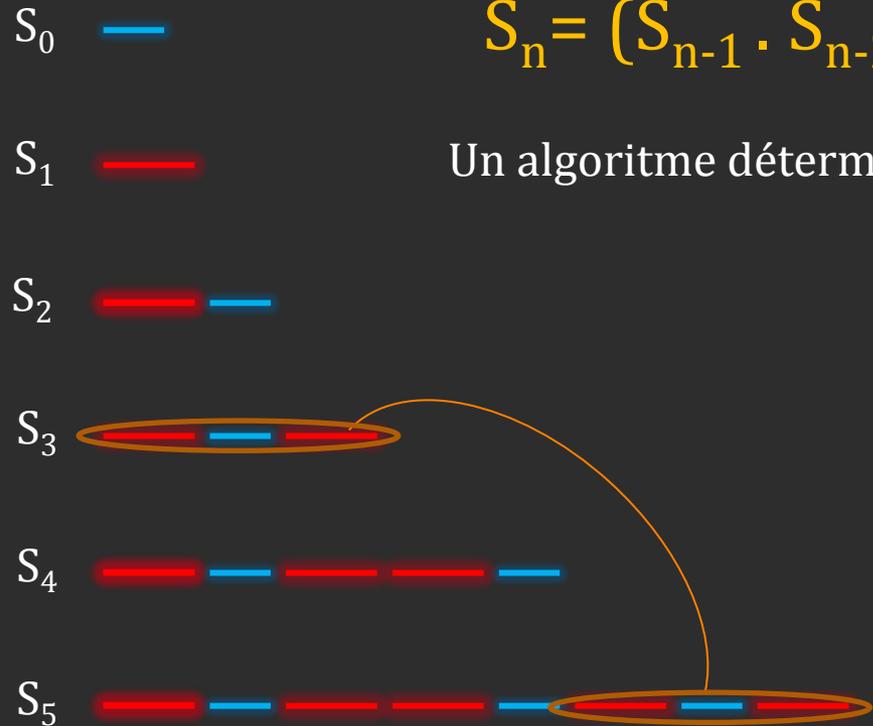
$$S_n = (S_{n-1} + S_{n-2})$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S_n / S_{n-1} = \tau = 1,618034...$$

Suite de segments
par concaténation:

$$S_n = (S_{n-1} \cdot S_{n-2})$$

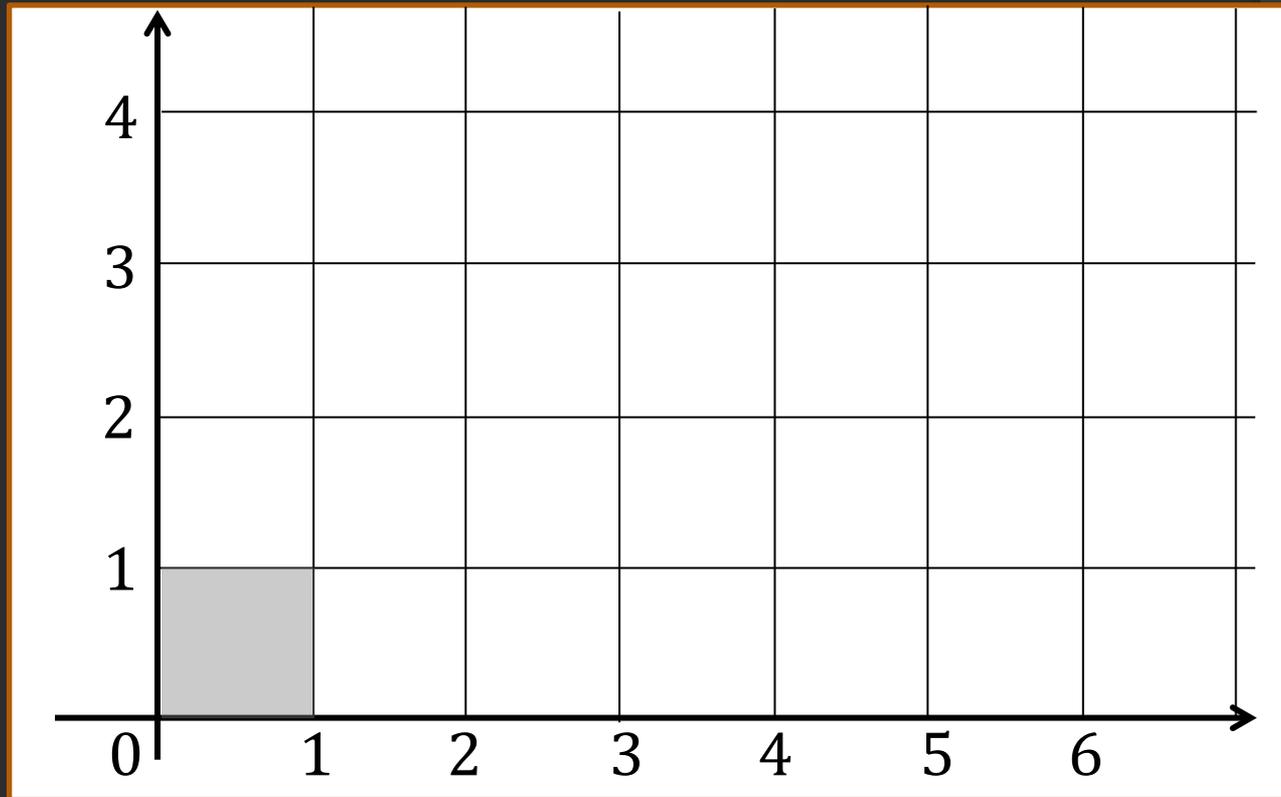
Un algorithme déterministe



*Une suite
Apériodique à $D=1$*



Une
« Supermaille »
périodique:



Créons un (super)espace périodique de dimension $D+d=1+1=2$

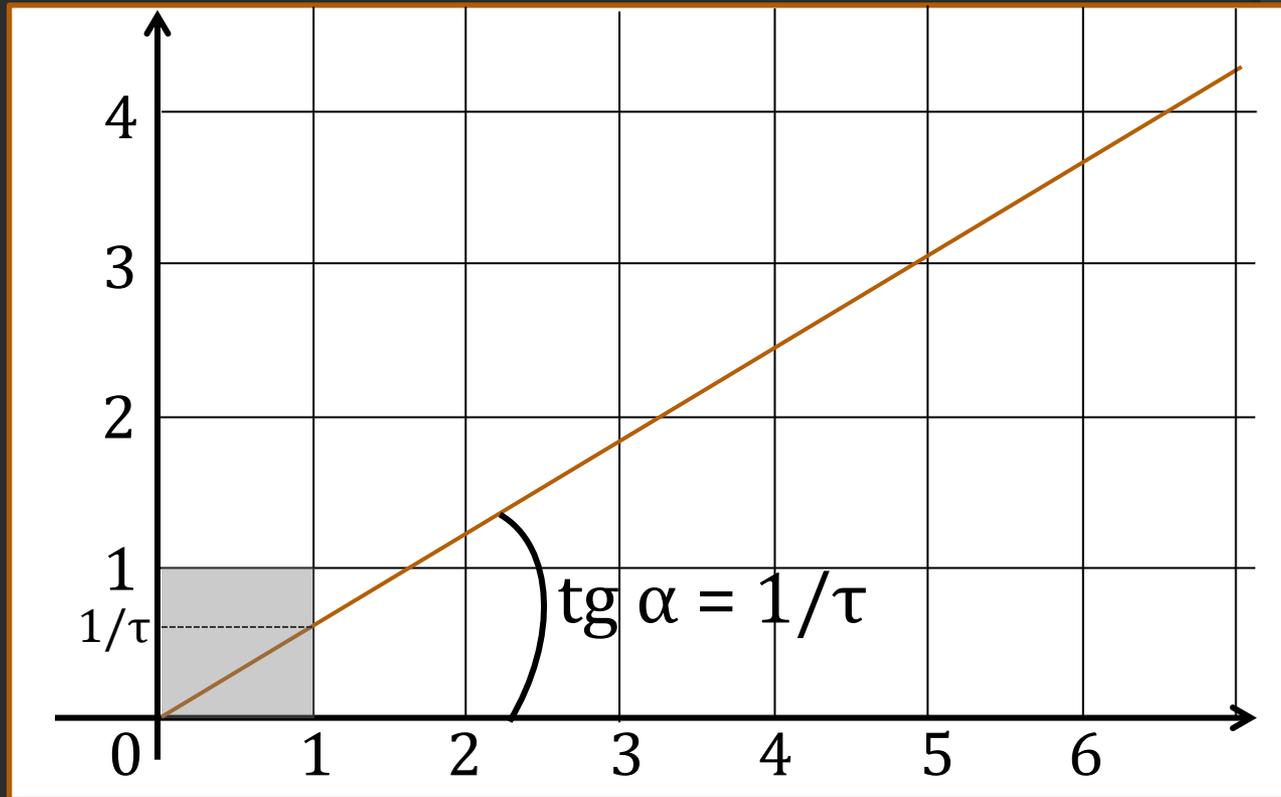
*Une suite
Apériodique à $D=1$*



Une
« Supermaille »
périodique:



le nombre d'or τ
 $1/\tau = 0,618$



Créons un (super)espace périodique de dimension $D+d=1+1=2$

*Une suite
Apériodique à $D=1$*

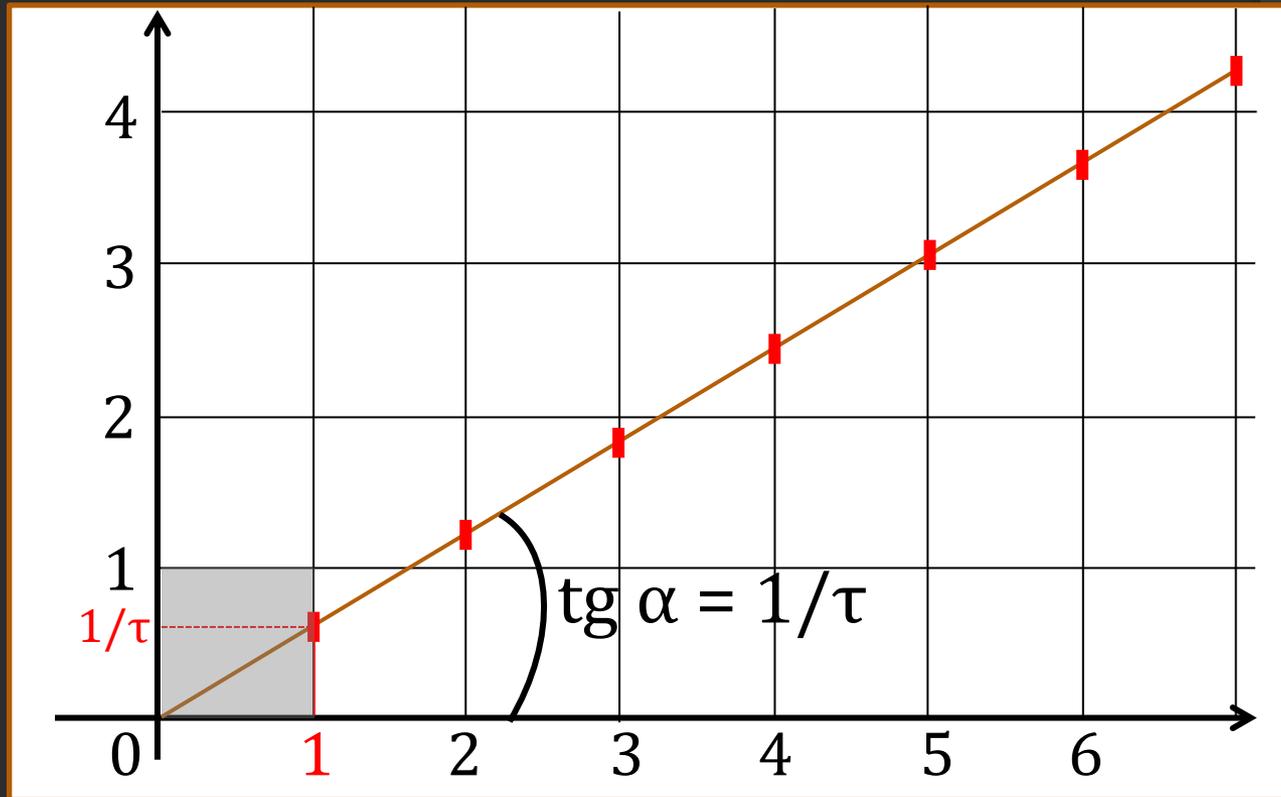


Une
« Supermaille »
périodique:



le nombre d'or τ

$$1/\tau = 0,618$$



Créons un (super)espace périodique de dimension $D+d=1+1=2$

Une suite
Apériodique à $D=1$

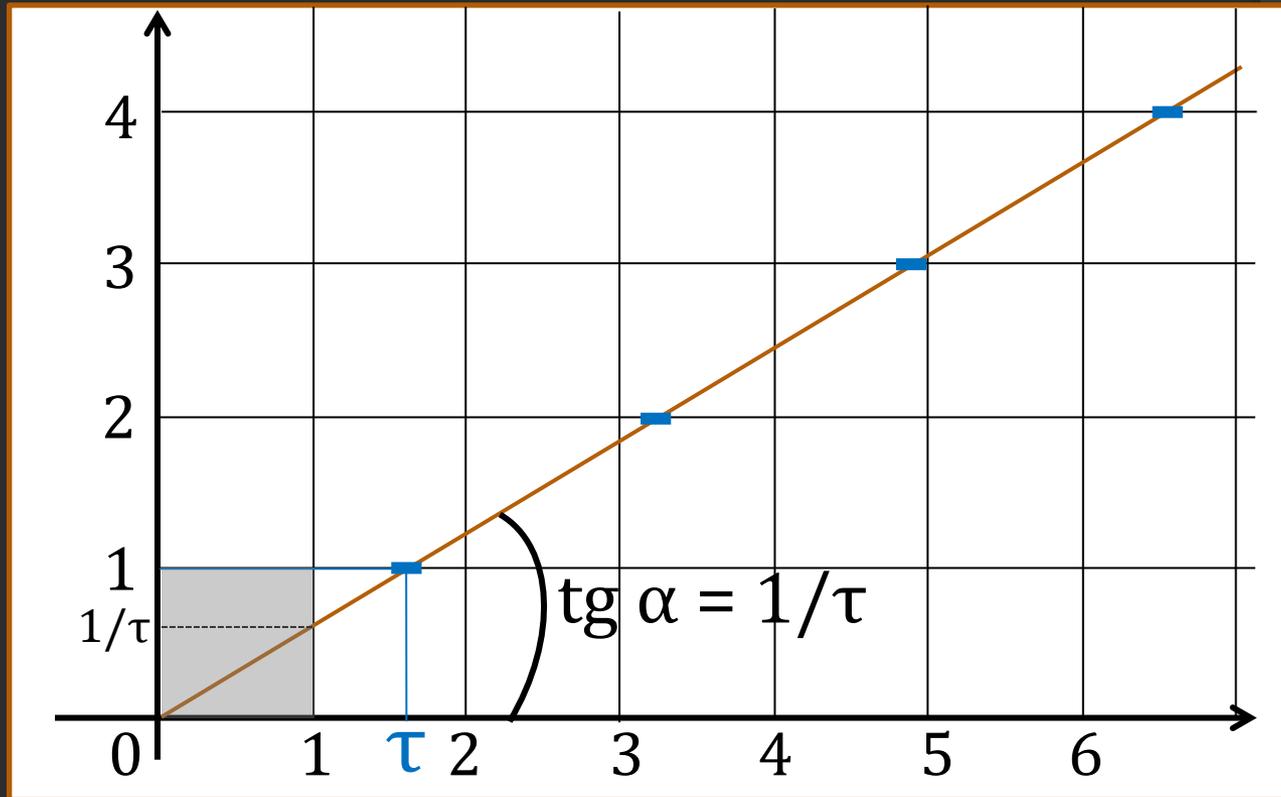


Une
« Supermaille »
périodique:



le nombre d'or τ

$$\tau = 1 + 1/\tau$$

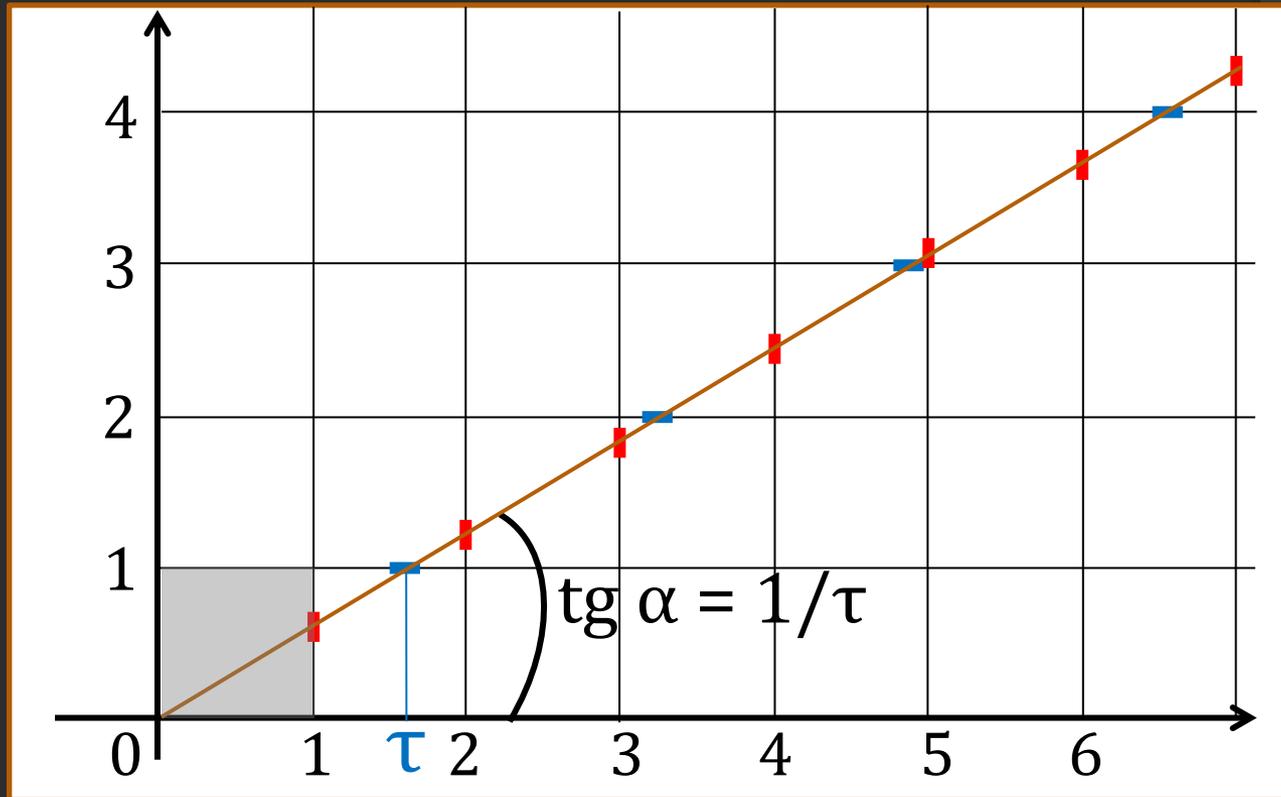


Créons un (super)espace périodique de dimension $D+d=1+1=2$

Une suite
Apériodique à $D=1$



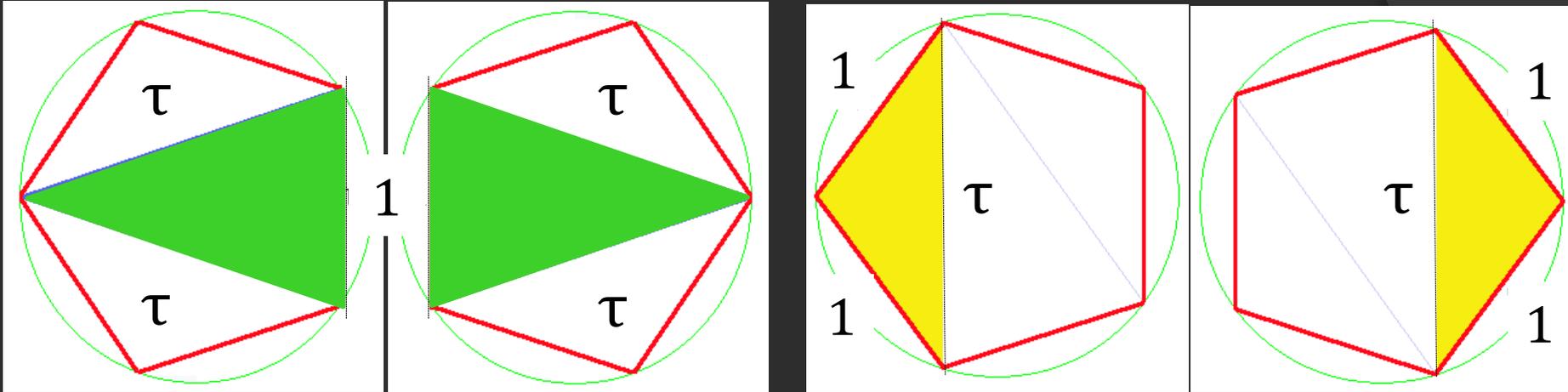
Une
« Supermaille »
périodique:



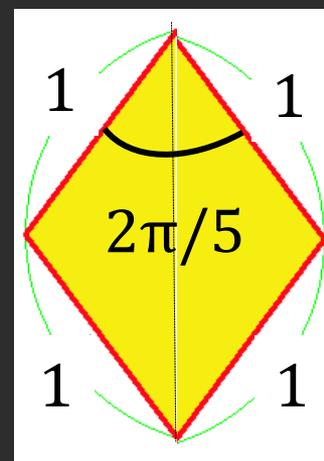
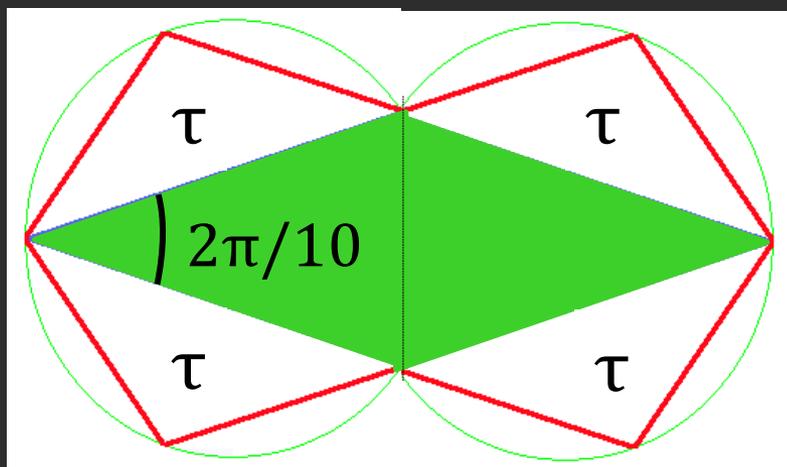
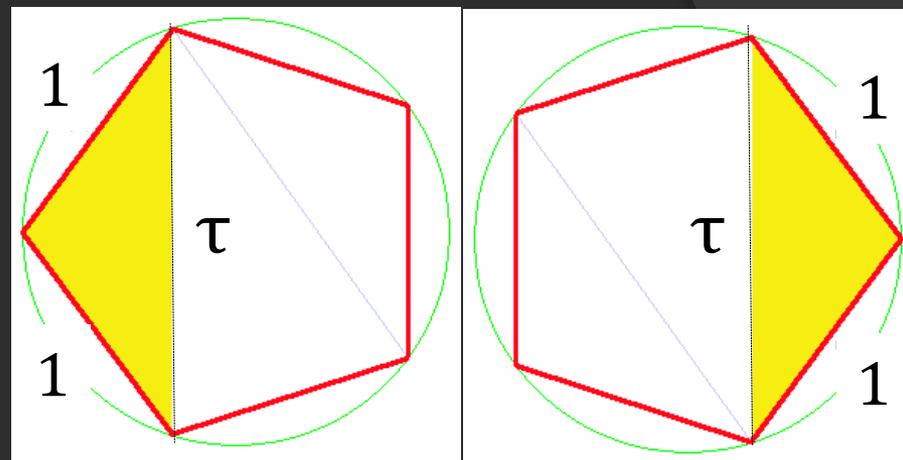
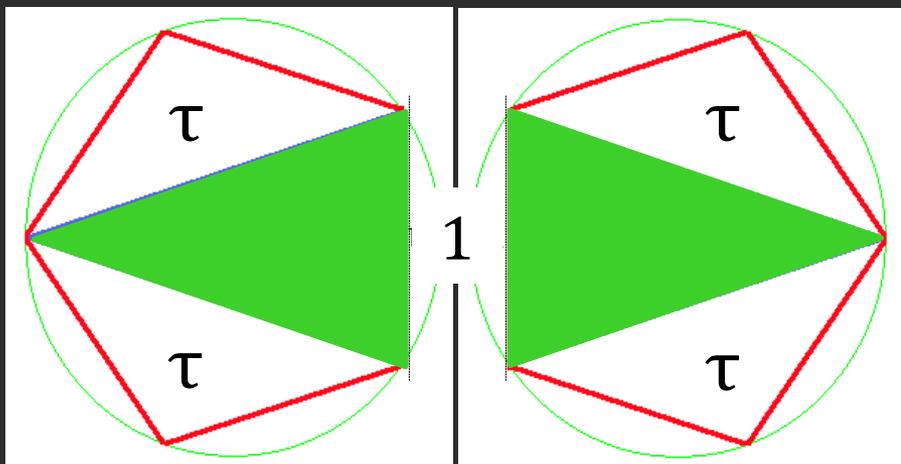
Créons un (super)espace périodique de dimension $D+d=1+1=2$

La **droite apériodique** est une coupe
d'un superespace périodique de dimension $1+1=2$!

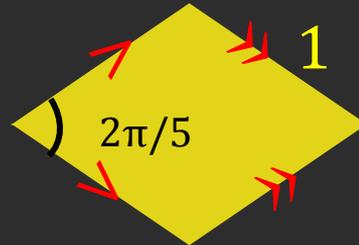
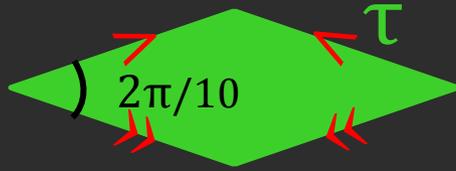
Généralisation de la séquence de Fibonacci à 2 dimensions:



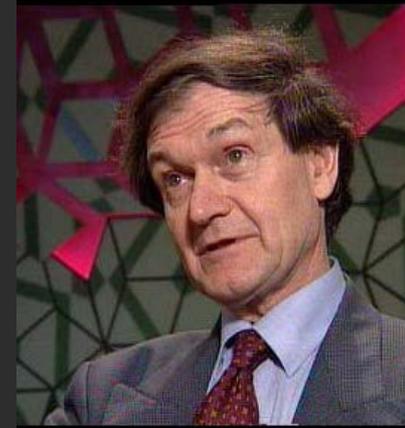
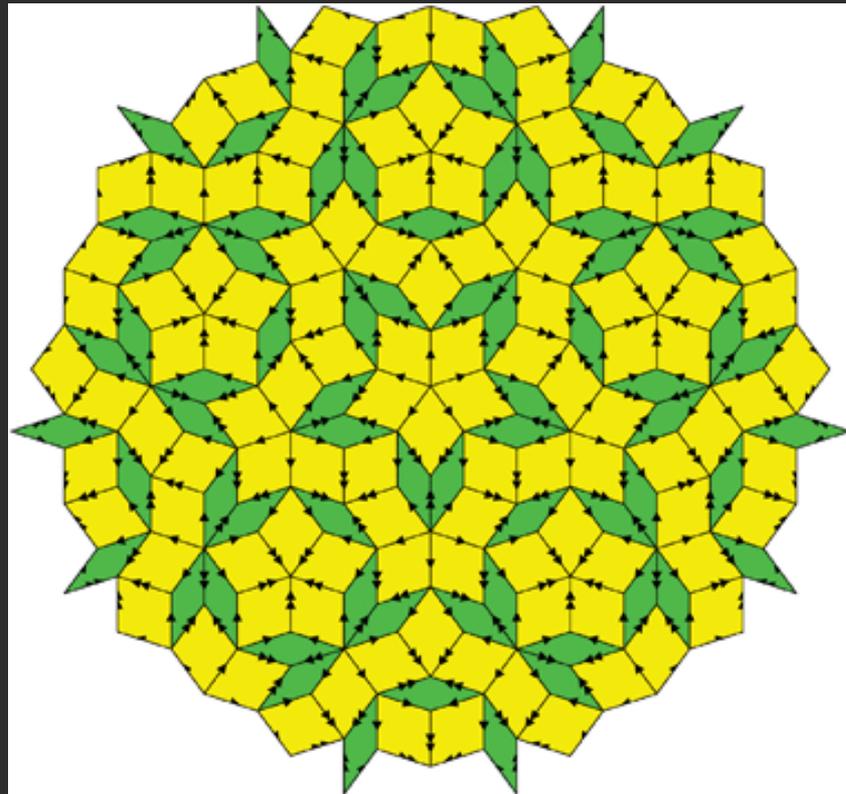
Généralisation de la séquence de Fibonacci à 2 dimensions:



1979 Le pavage à 2 dimensions



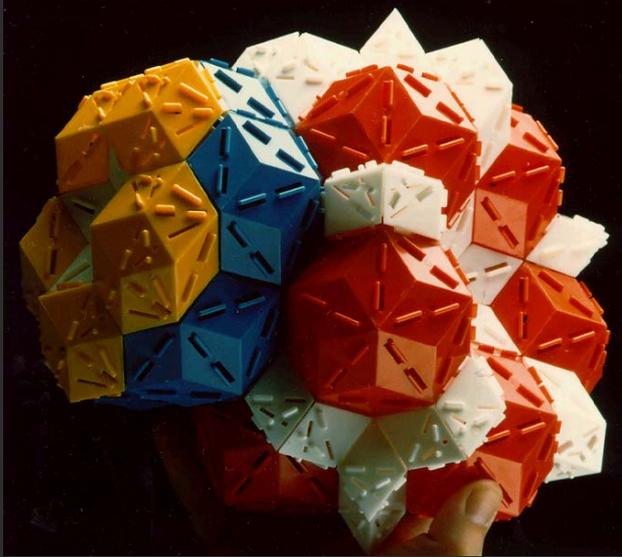
2 briques élémentaires
caractérisées
par 1 et τ



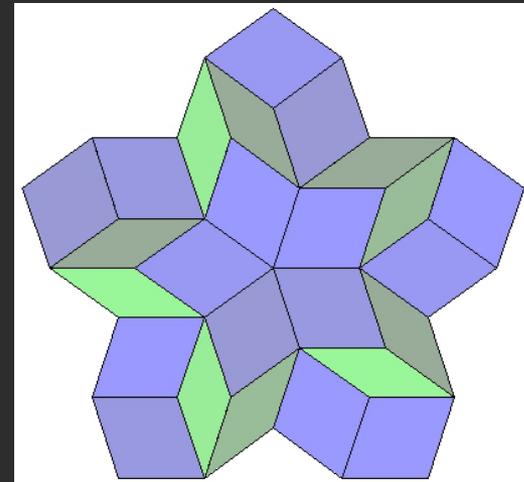
Le pavage de Penrose
est obtenu par une **coupe**
d'un **superespace périodique**
de dimension **4** (hypercube).

Le pavage à 3 dimensions

2 volumes élémentaires
caractérisés
par 1 et τ



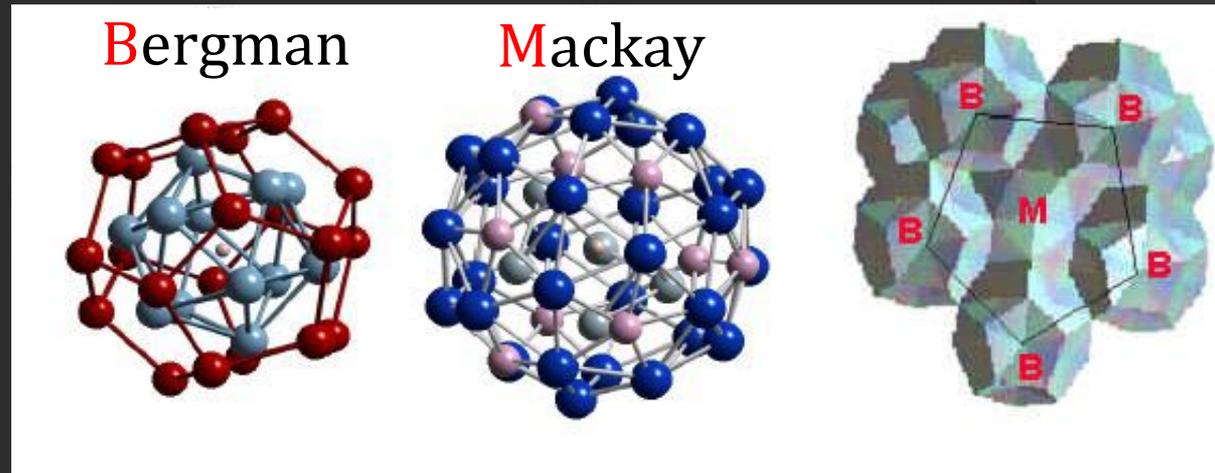
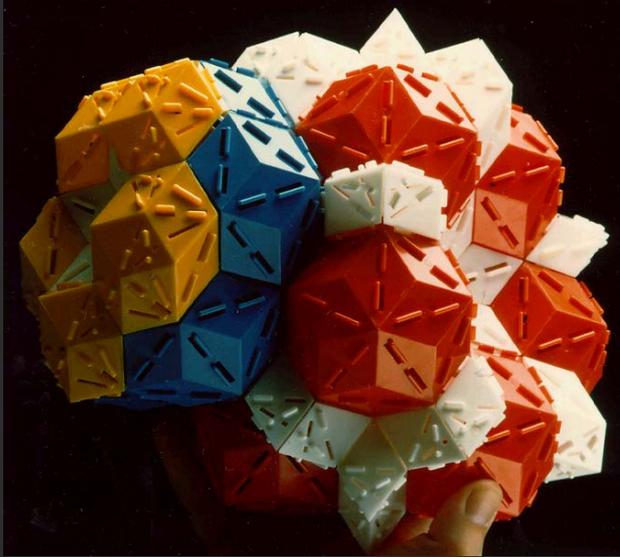
Pavage icosaédrique



1985 M. Katz et A. Duneau:

Un **quasicristal** est obtenu par **une coupe**
d'un **superespace périodique** de dimension **6**

Le pavage à 3 dimensions



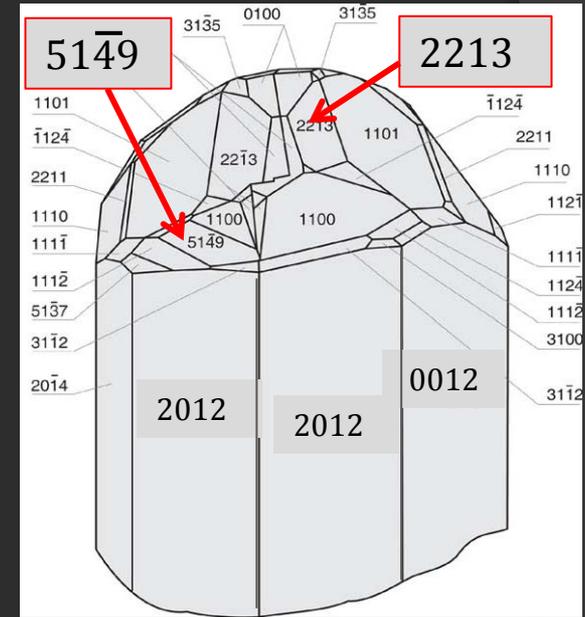
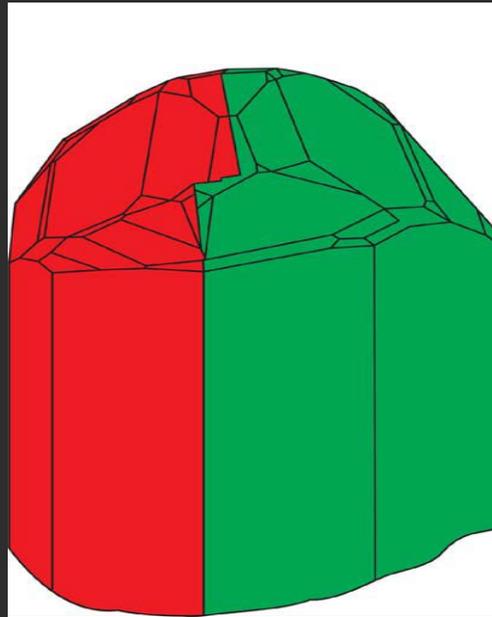
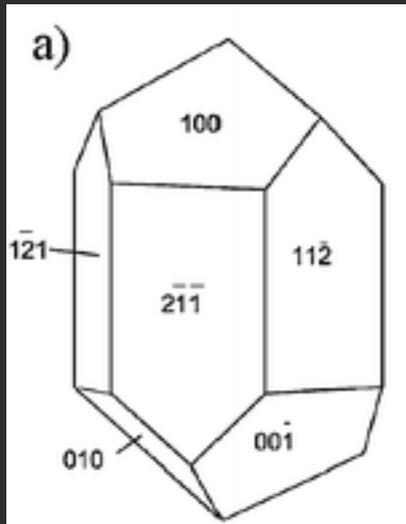
Où sont les atomes dans un quasicristal ?
Arrangements Apériodiques d'amas atomiques

(D. Gratias, D. Levine, P. Steinhardt, G. Bergman, A. Mackay,
M. de Boissieu, J.M. Dubois, W. Steurer, A.P. Tsai, ...)

L'histoire des cristaux apériodiques
avait commencé bien avant...

En 1931,

Goldschmidt, Palache and Peacock affirment que
la loi des indices rationnels de Haüy
ne s'applique pas à la Calaverite ($\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$) !



La morphologie de la calaverite (1931)

Indexée par Dam, Janner (1985)

Bien que le cristal soit à 3 dimensions, il faut 4 indices pour caractériser ses faces:

a^* , b^* , c^*

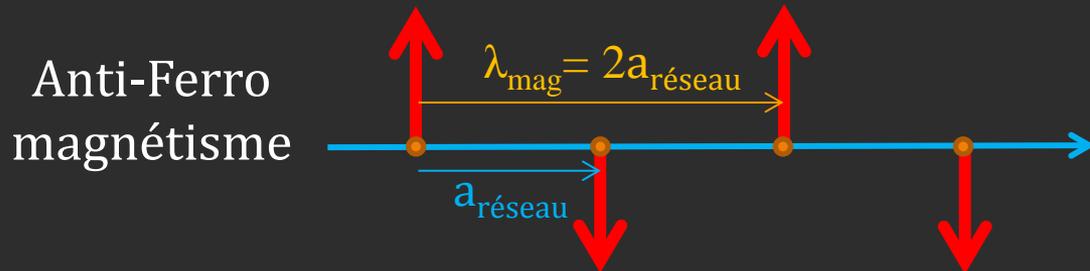
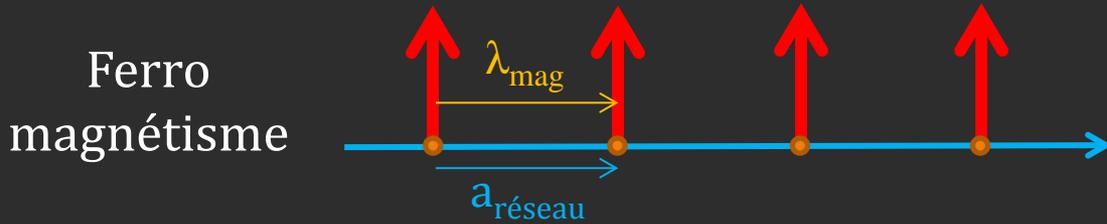
et

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

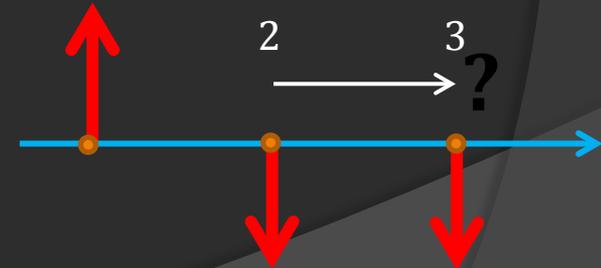
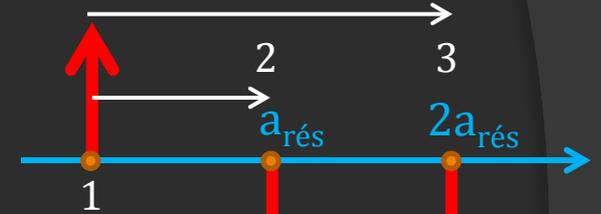
Structure moyenne: $C2/m$

($\alpha = -0,4095$ et $\gamma = 0,4492$)

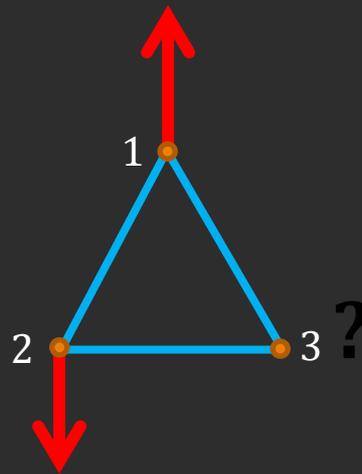
En 1959, l'hélimagnétisme



Couplage Anti-Ferromagnétique entre 1^{er} et 2nd Voisins?



Couplage Anti-Ferromagnétique sur triangle équilatéral



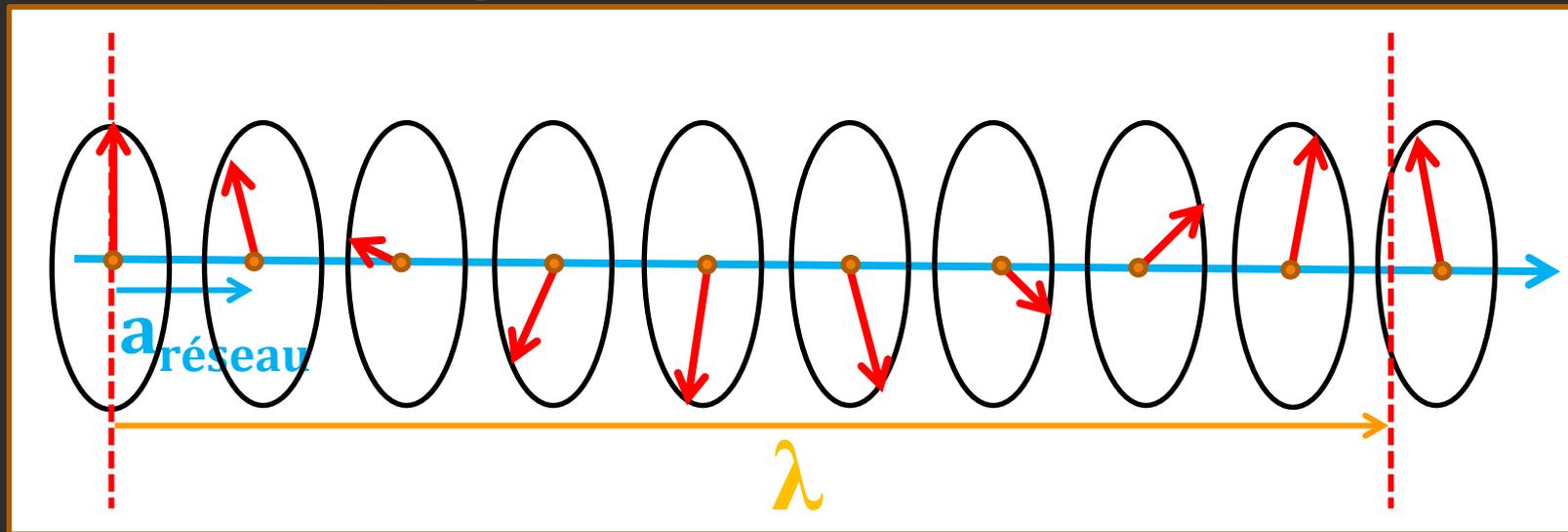
Concept de **FRUSTATION**: aucune configuration ne peut satisfaire simultanément tous les couplages considérés

En 1959, l'hélimagnétisme

A. Yoshimori et A. Herpin, P. Mériel, J. Villain

Concept de **FRUSTATION**

Couplage Anti-Ferro entre 1^{ers} et 2^{nds} voisins



Une modulation hélicoïdale de pas λ :

$\lambda / a_{\text{réseau}}$ irrationnel

Une solution a périodique, incommensurable,
entre l'onde de moments magnétiques et le pas du réseau



Les années 60 et 70:

P. M. de Wolf, A. Janner et T. Janssen

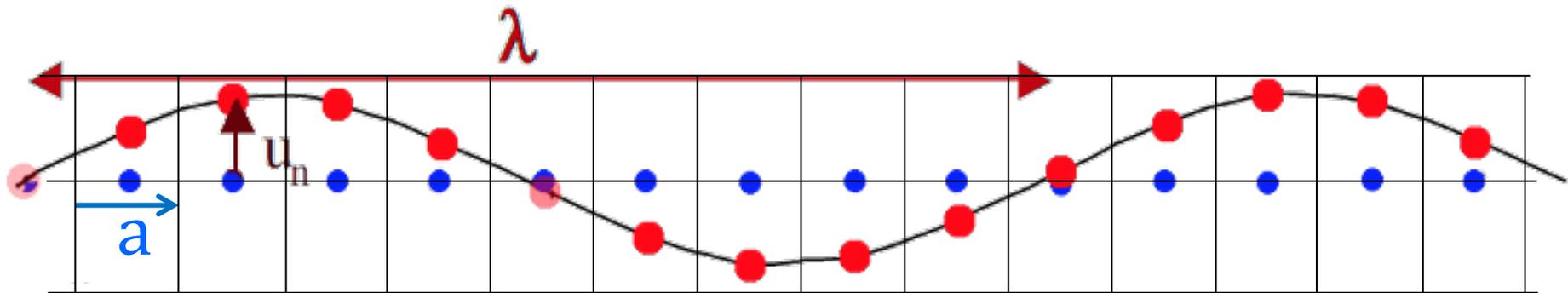


Prix Ewald 2014

Deux idées nouvelles majeures:

- 1) Tout comme la modulation magnétique, une modulation incommensurable structurale peut apparaître dans les cristaux:

$$\lambda / a \text{ irrationnel}$$



La maille est le cristal tout entier: $j \sim 10^{23}$ atomes

Résoudre la structure: trouver cette modulation de période λ qui gouverne le déplacement des atomes.



Les années 60 et 70:

P. M. de Wolf, A. Janner et T. Janssen



Prix Ewald 2014

2)

Un nouvel état de la matière avec

un ordre à grande distance mais sans symétrie de translation !

La symétrie de translation

est

retrouvée

dans des espaces cristallographiques
de dimension supérieure à 3 !

Naissance de la

« Cristallographie de Super-espace »

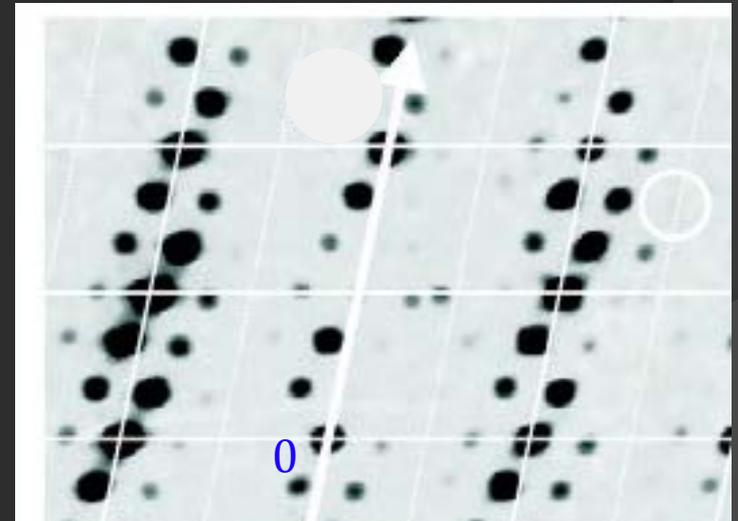
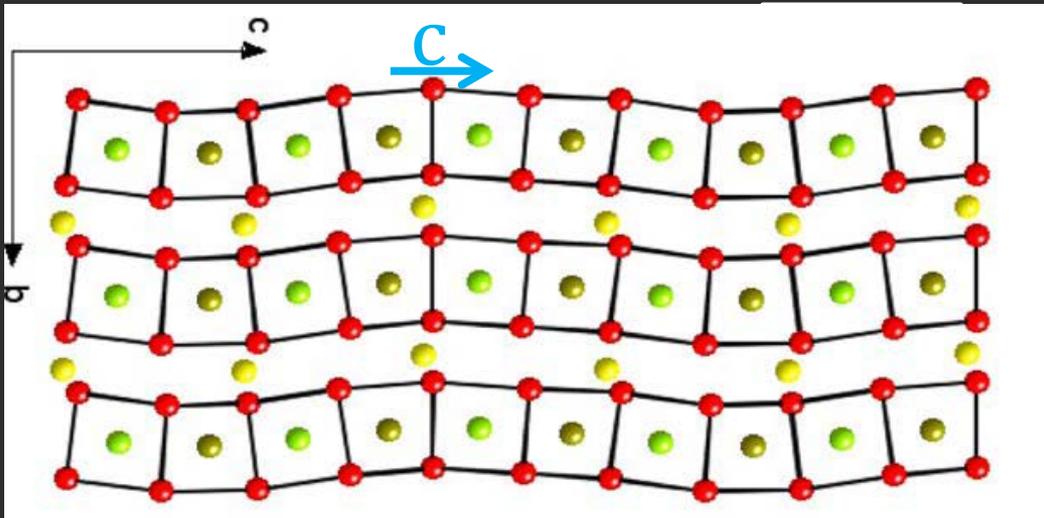
(1978)

Un cristal incommensurable modulé de Wolf (1964)

$\lambda_{\text{réseau}} / a_{\text{réseau}} : \text{irrationnel}$

Le Carbonate de Sodium
 Na_2CO_3

Image de Diffraction



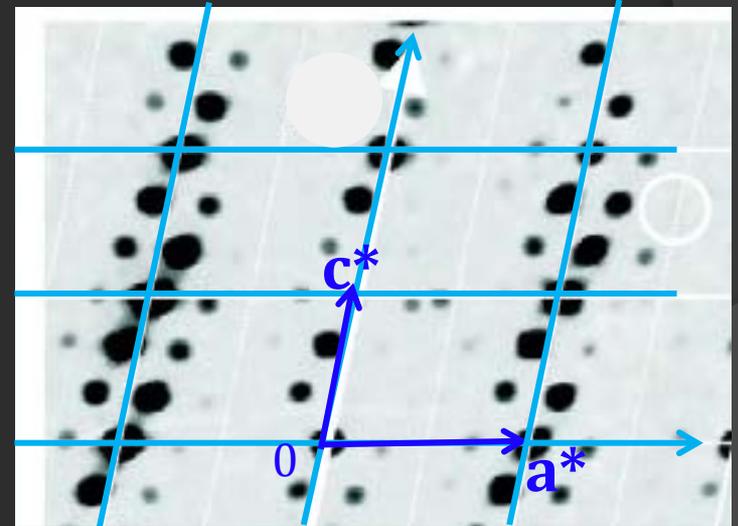
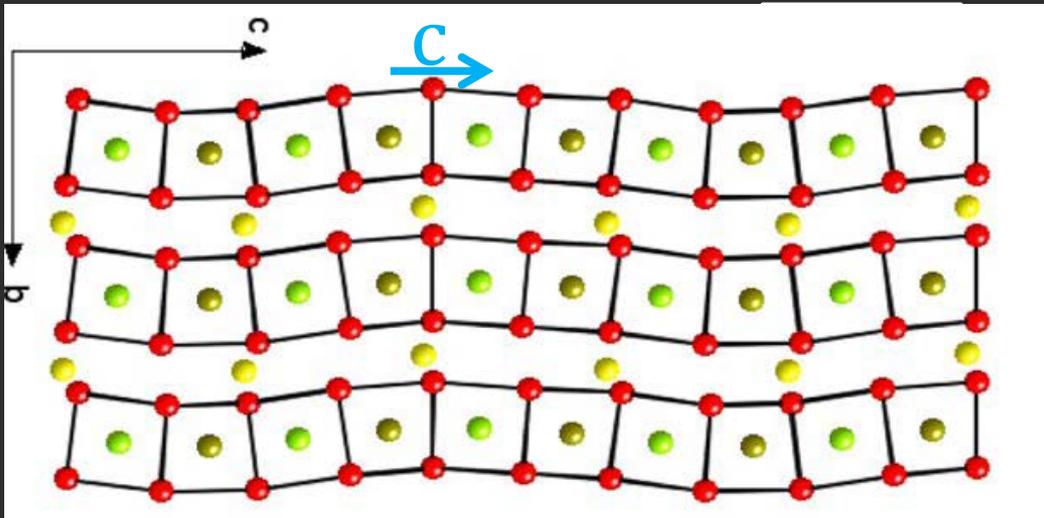
Modulation incommensurable

Un cristal incommensurable modulé de Wolf (1964)

$\lambda_{\text{réseau}} / a_{\text{réseau}} : \text{irrationnel}$

Le Carbonate de Sodium
 Na_2CO_3

Image de Diffraction
Structure moyenne $C2/m$
3 vecteurs: a^* , b^* , c^*



Modulation incommensurable

Un cristal incommensurable modulé

de Wolf (1964)

$\lambda_{\text{réseau}} / a_{\text{réseau}} : \text{irrationnel}$

Le Carbonate de Sodium



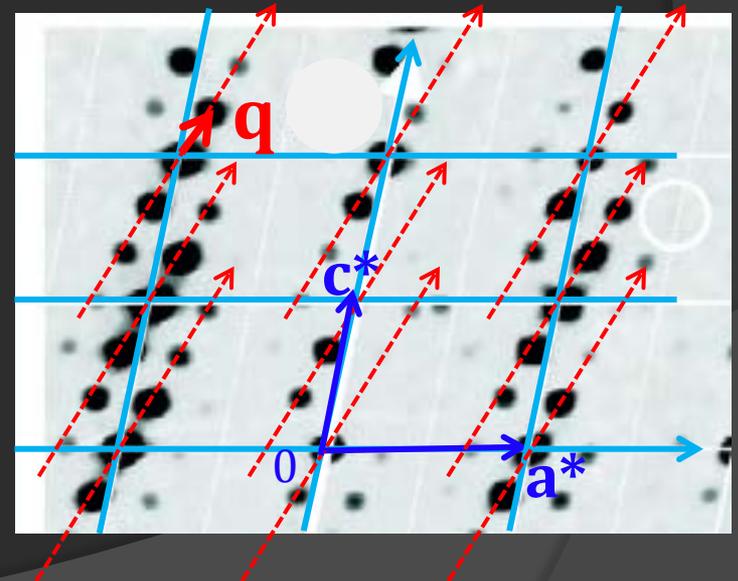
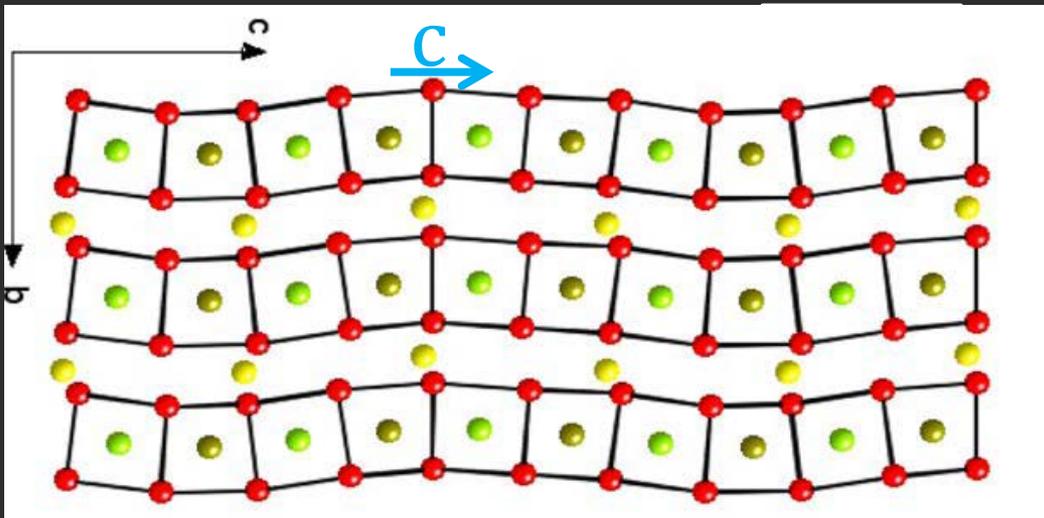
Structure moyenne: $C2/m$

4 vecteurs: a^*, b^*, c^*

et

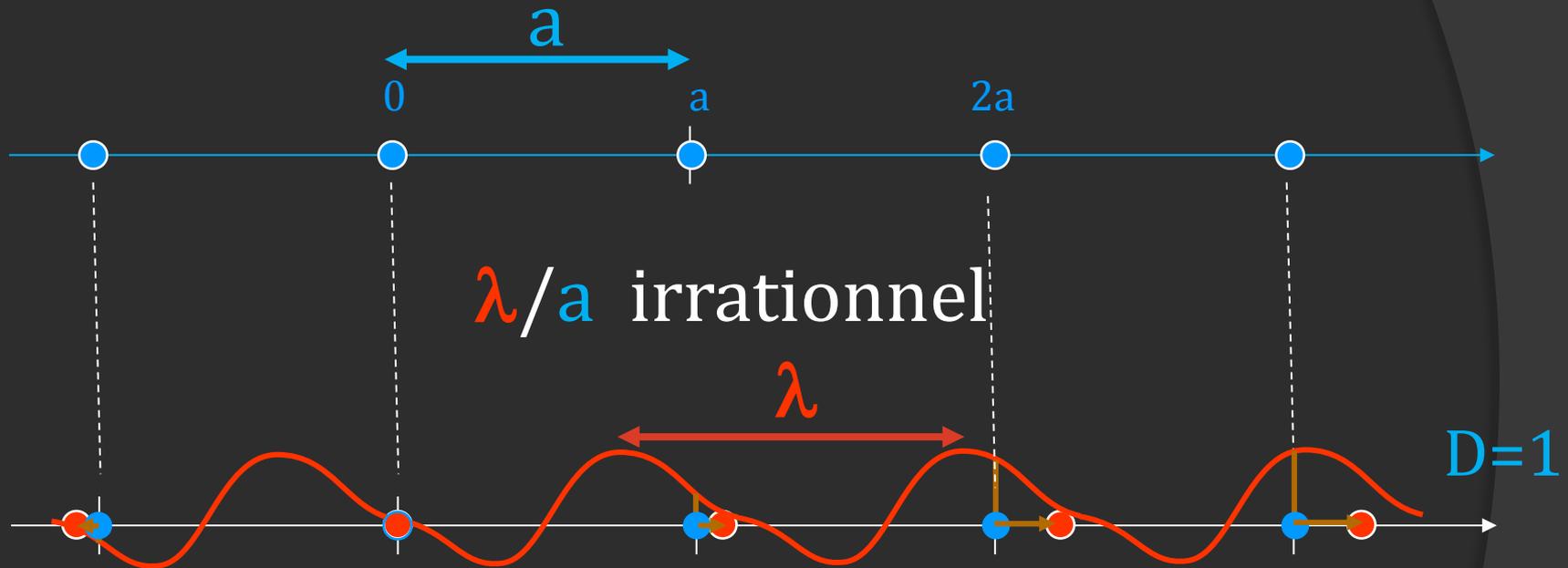
$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

($\alpha=0,182$ et $\gamma=0,318$ à 300K)

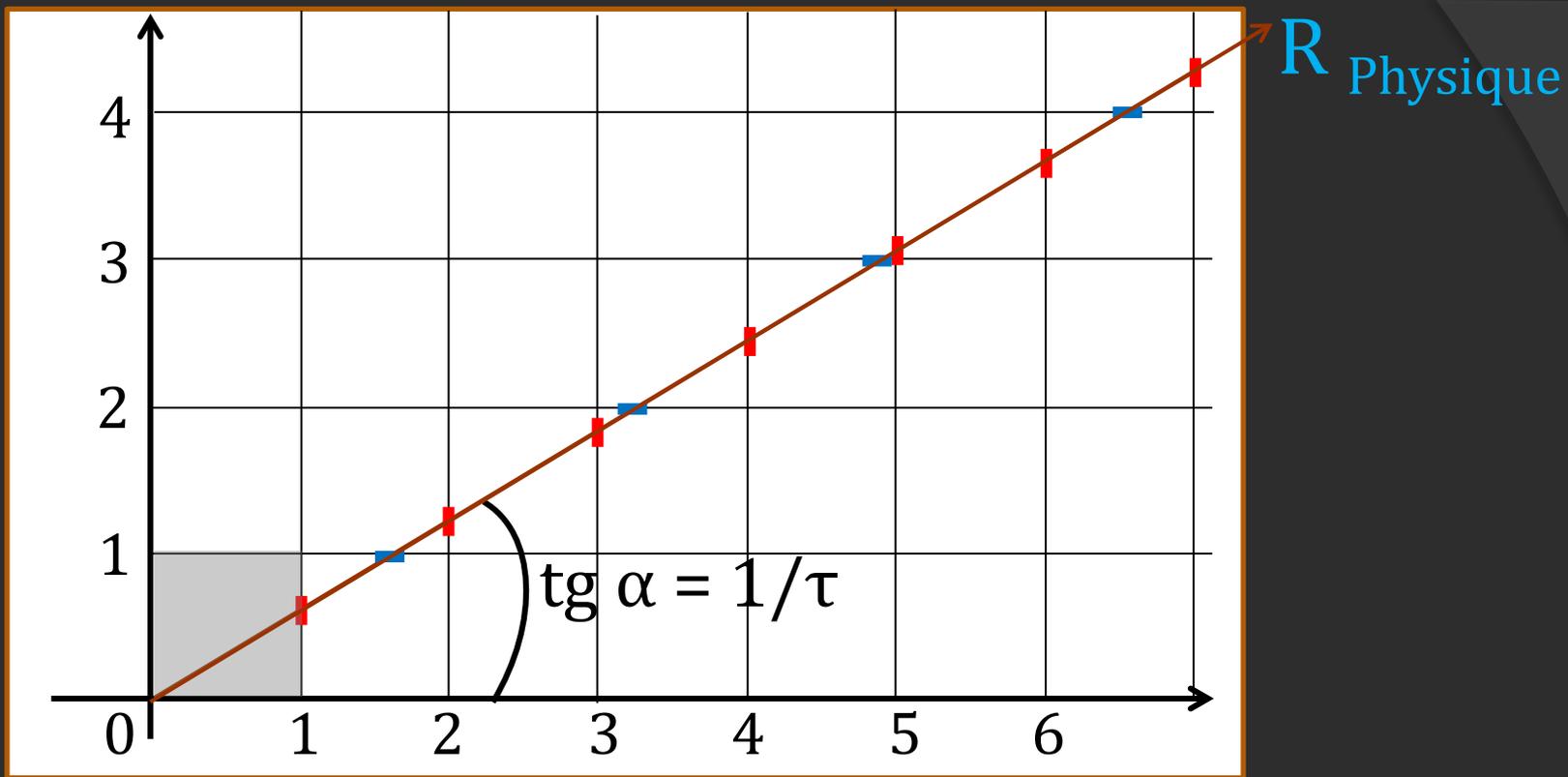


Modulation incommensurable

Le Superespace d'un cristal incommensurable de Wolf, Janner et Janssen (1978)



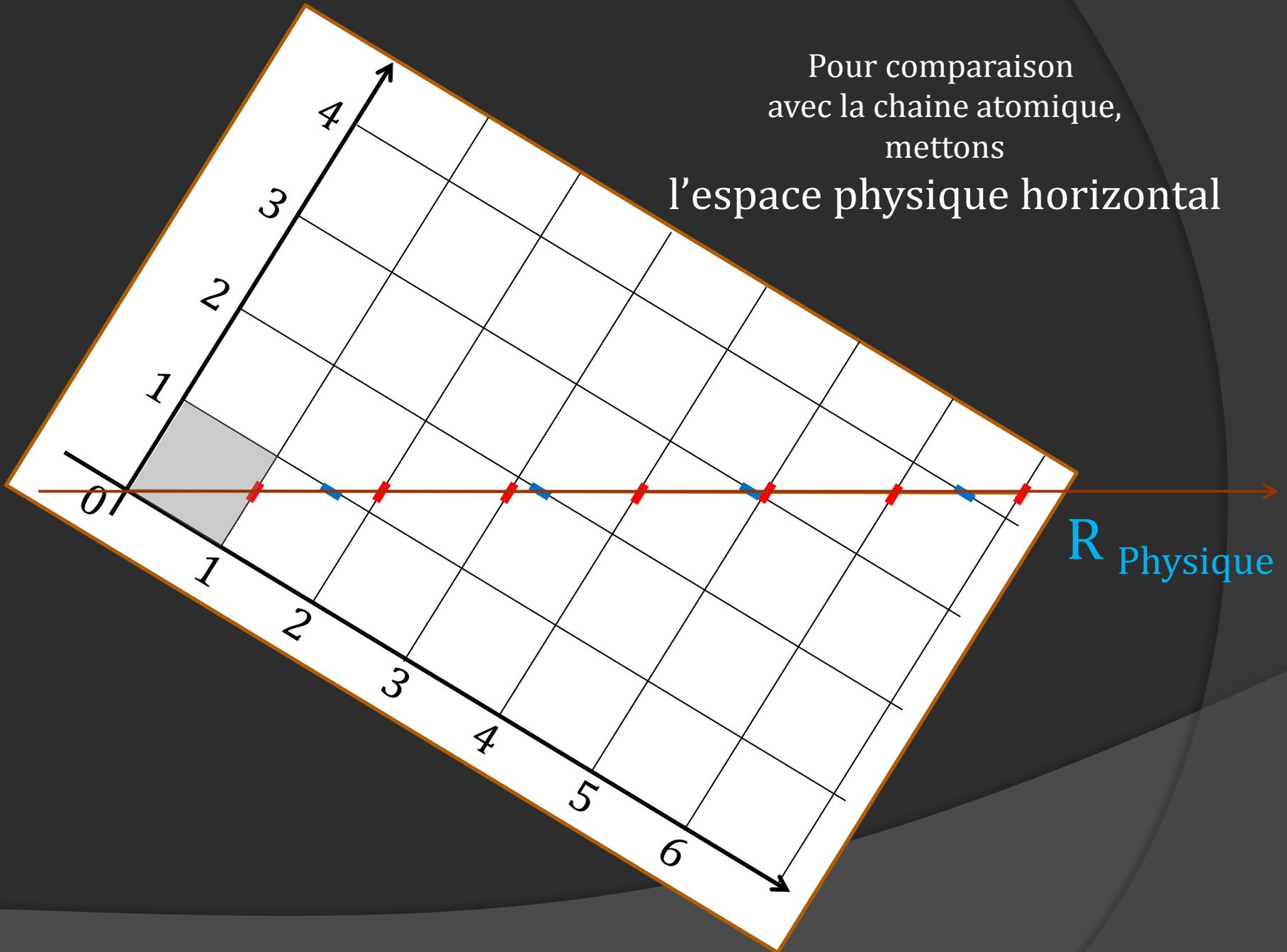
Fonction de modulation:
déplacement longitudinal sur l'axe



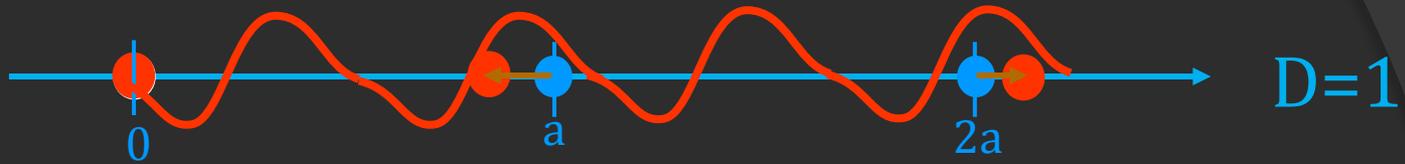
Analogie avec la création du superespace de dimension (1+1)
pour la Suite Apériodique de Fibonacci

- Création d'une « **supermaille périodique** » (carré de coté 1)
 - Le choix des **tuiles de la suite apériodique** est défini par **l'intersection des arêtes de cette supermaille** périodique.

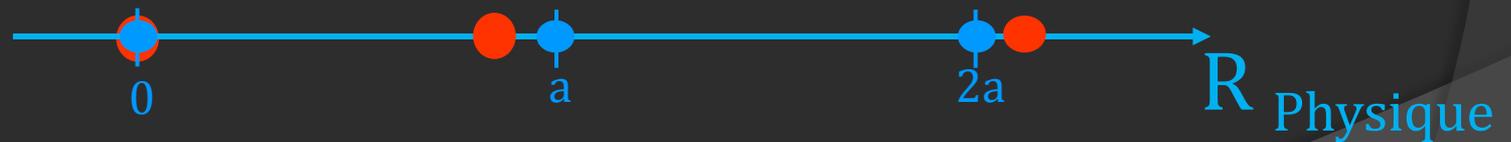
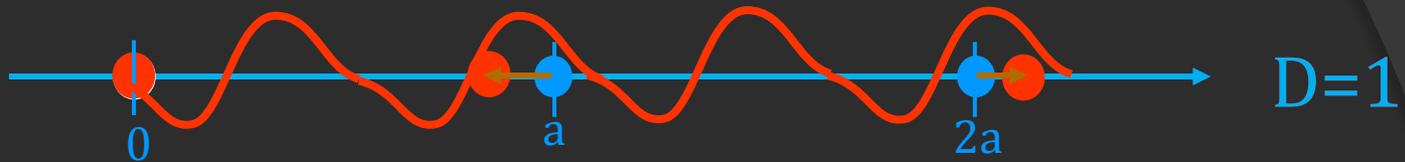
Pour comparaison
avec la chaîne atomique,
mettons
l'espace physique horizontal



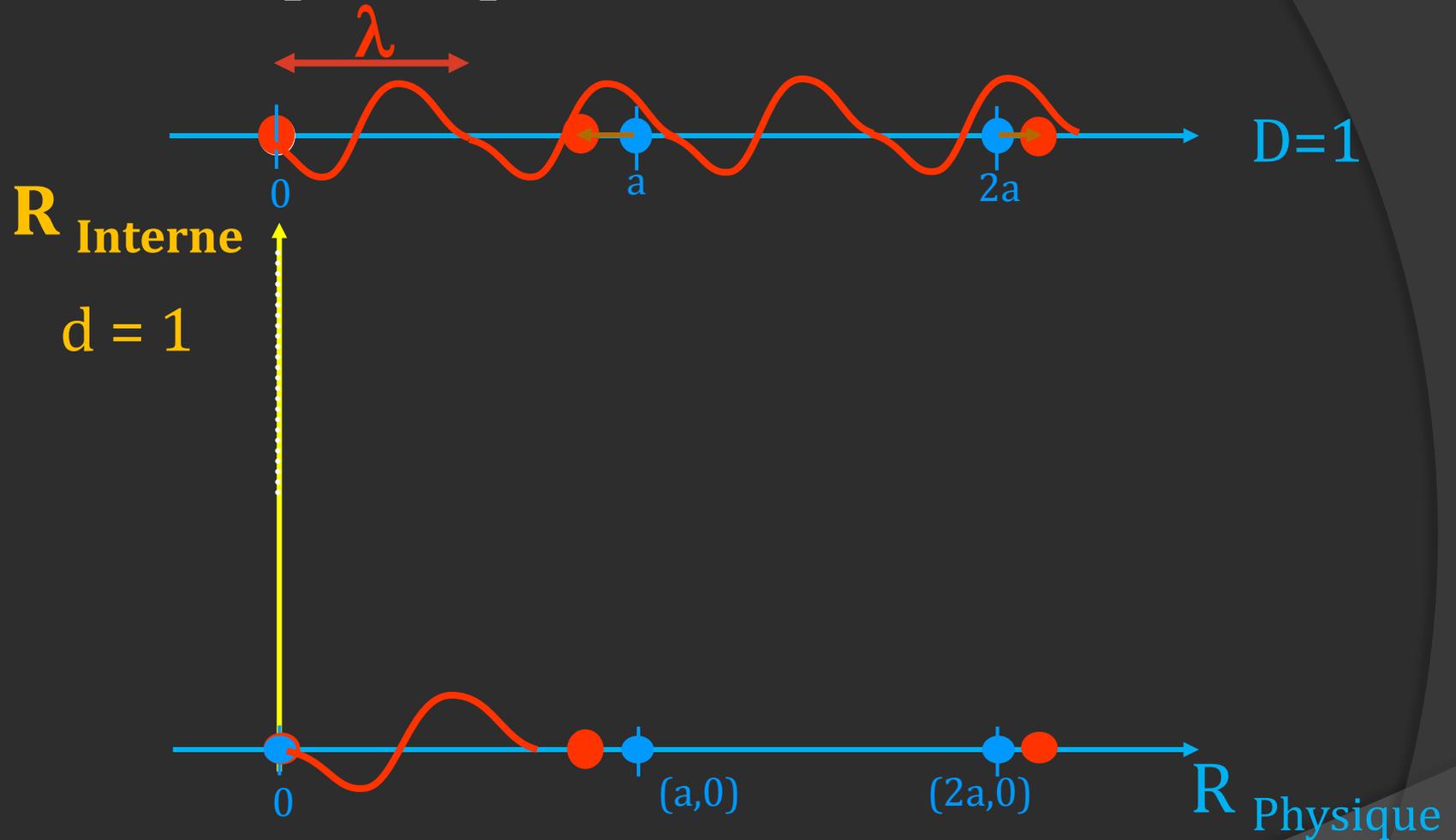
Un espace de dimension $D = 1$



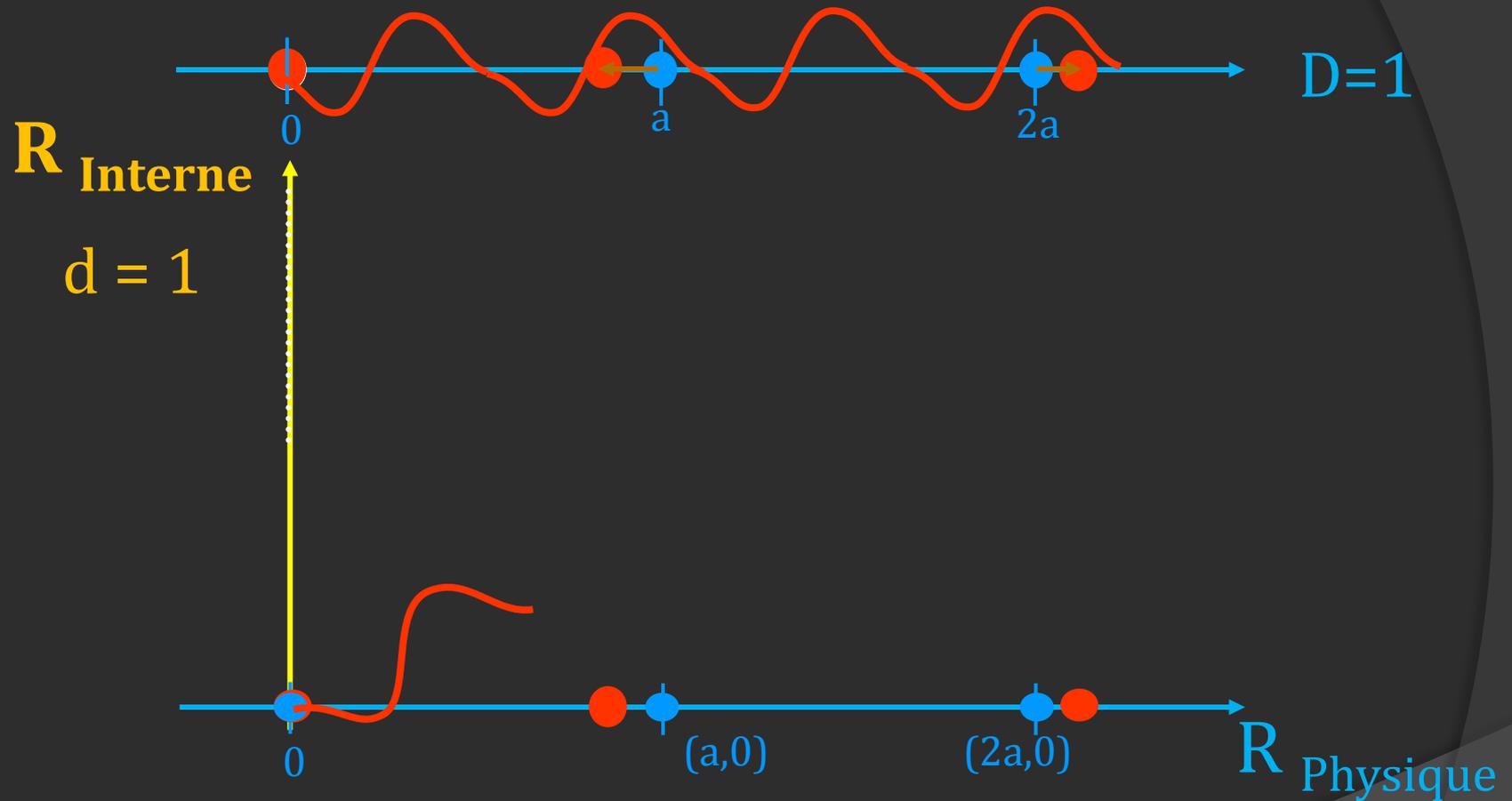
Un espace de dimension $D = 1$



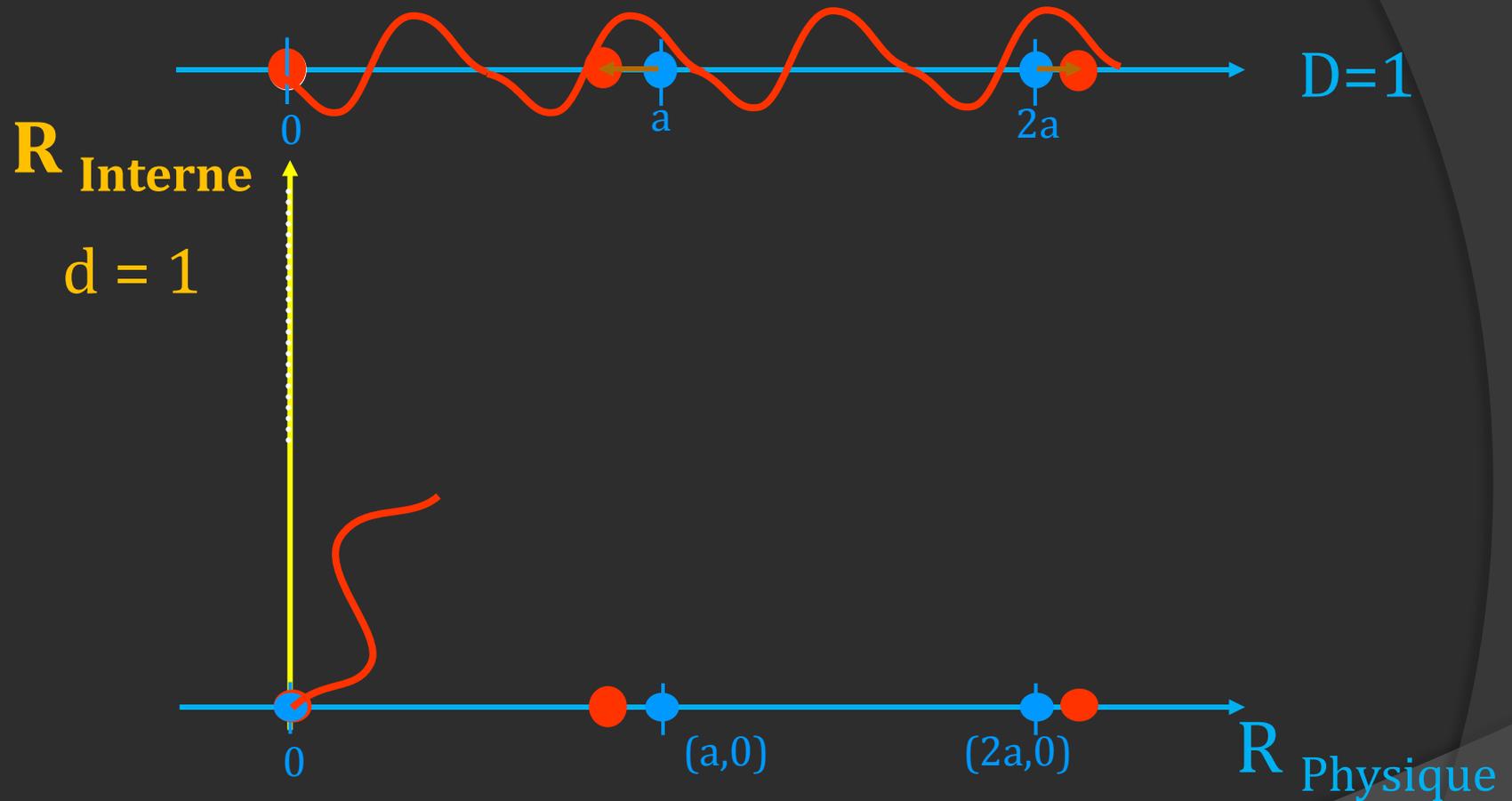
Un superspace de dimension $D+d = 2$



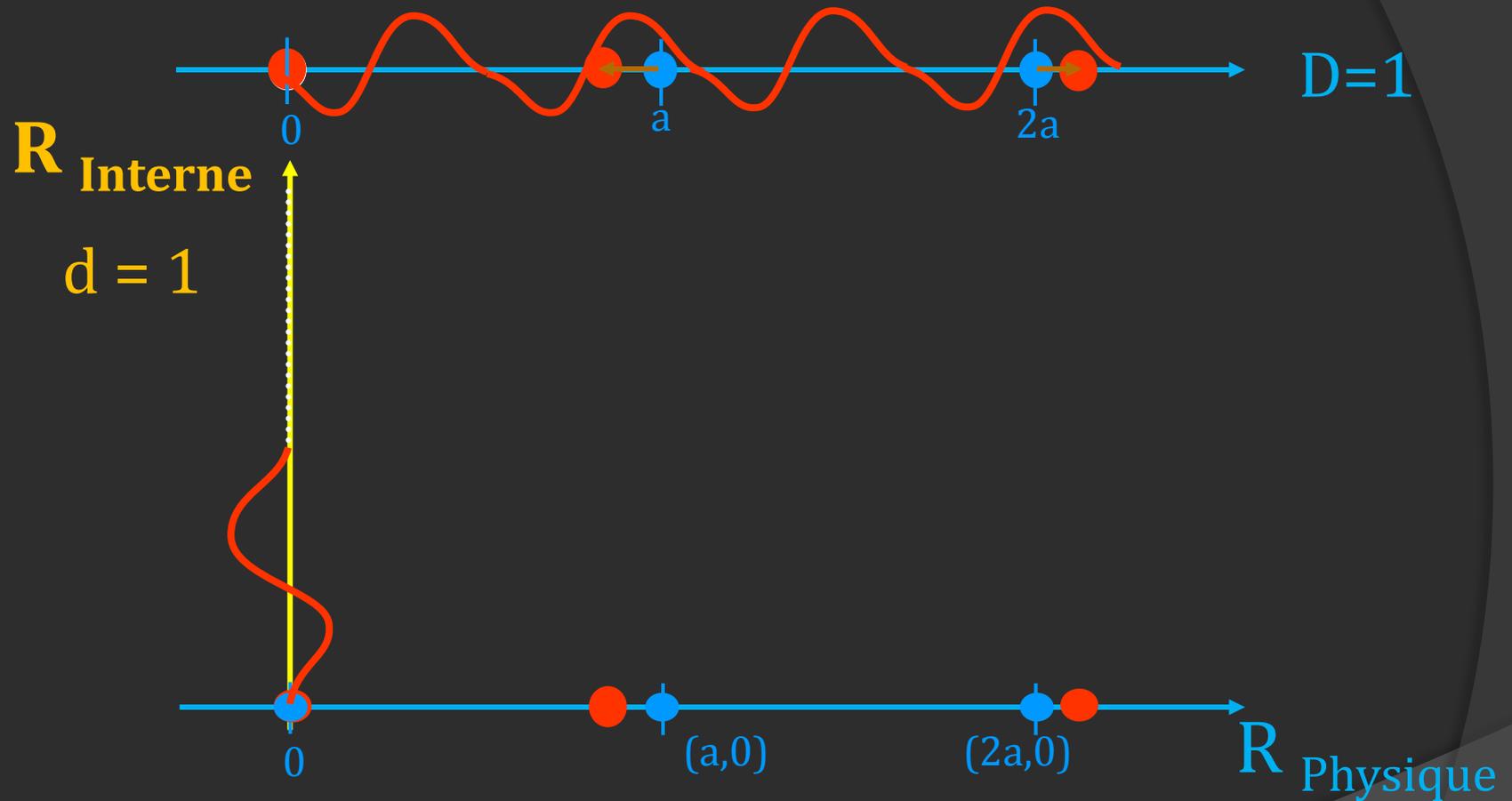
Un superspace de dimension $D+d = 2$



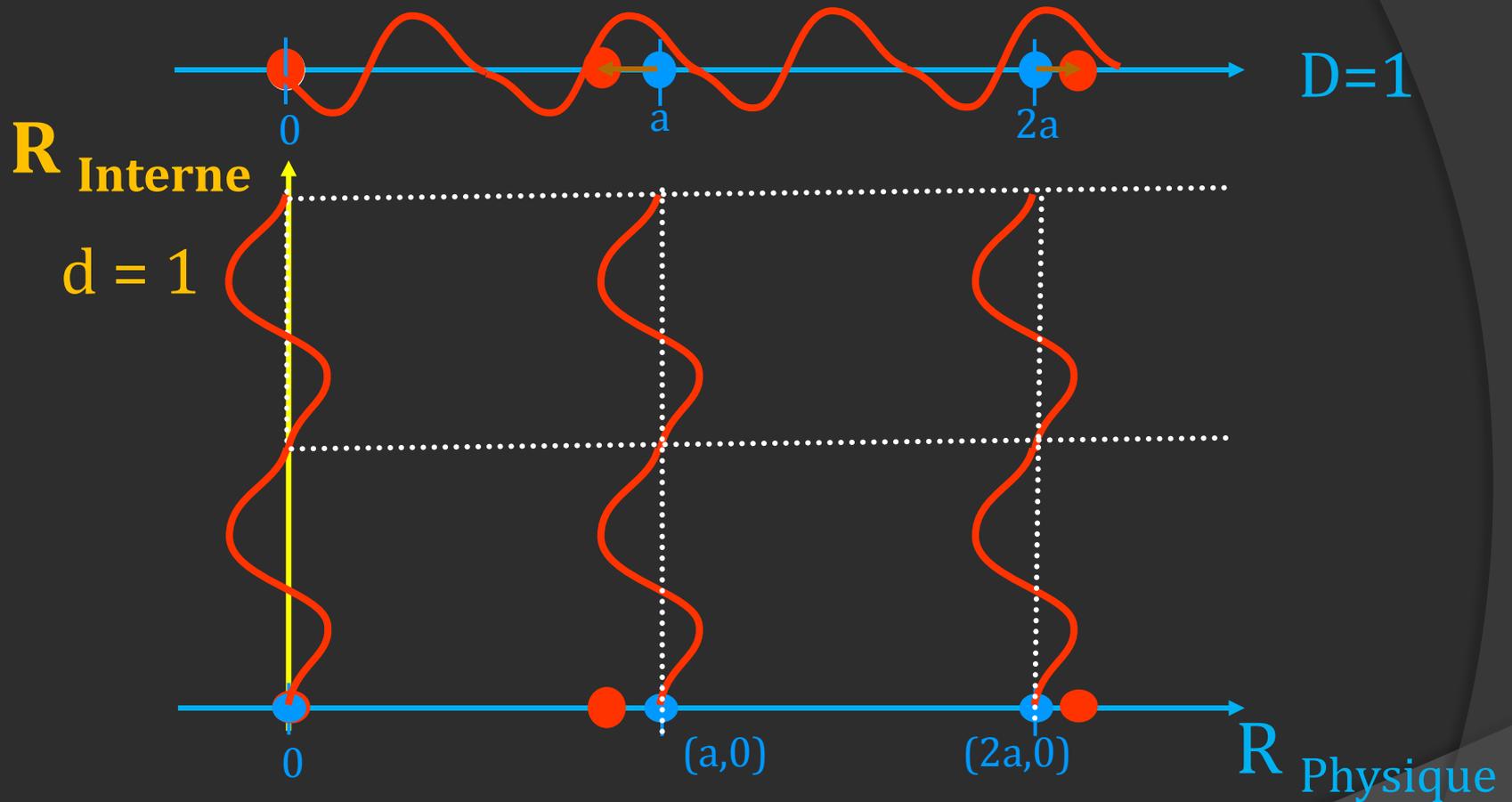
Un superspace de dimension $D+d = 2$



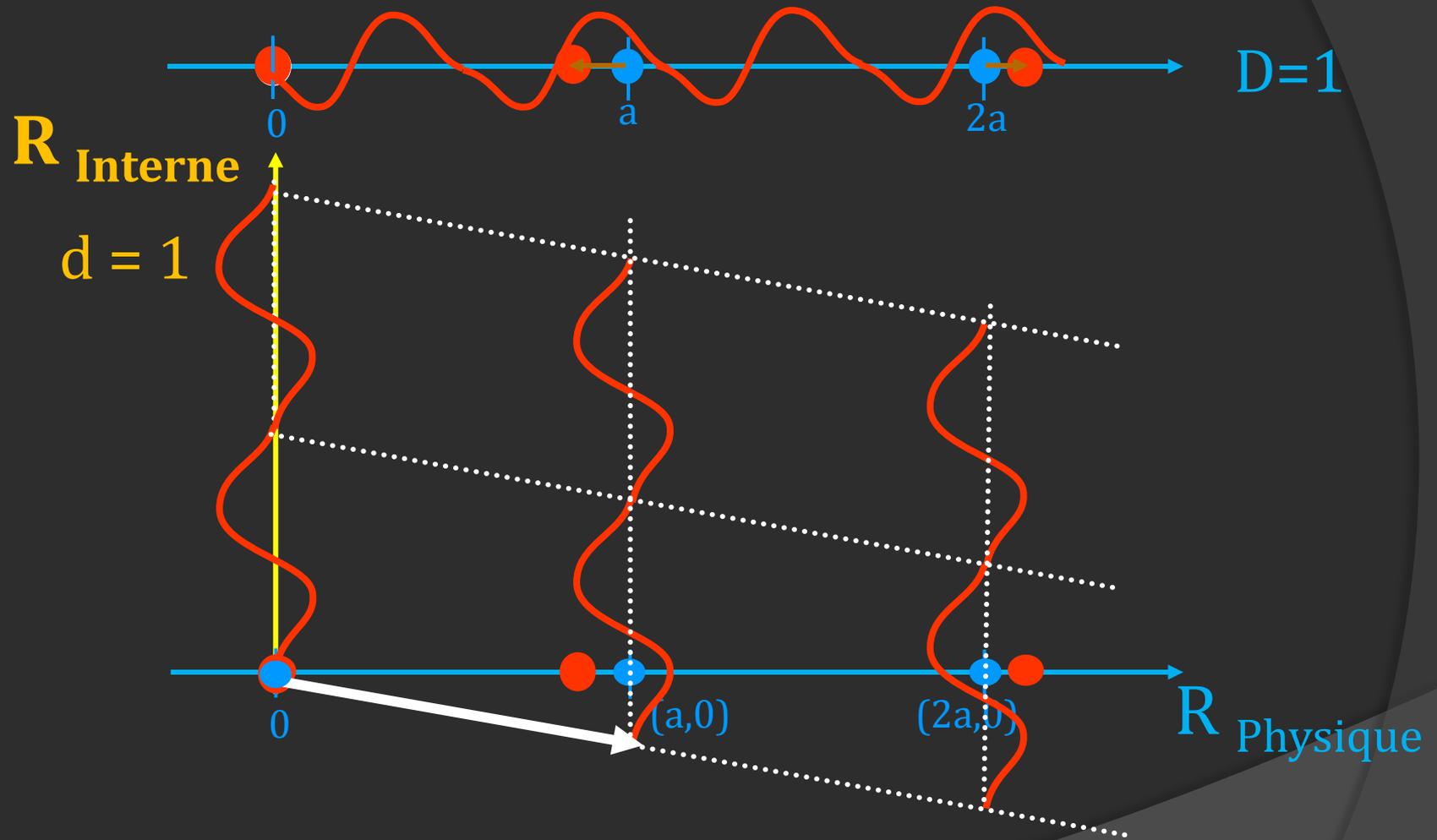
Un superspace de dimension $D+d = 2$



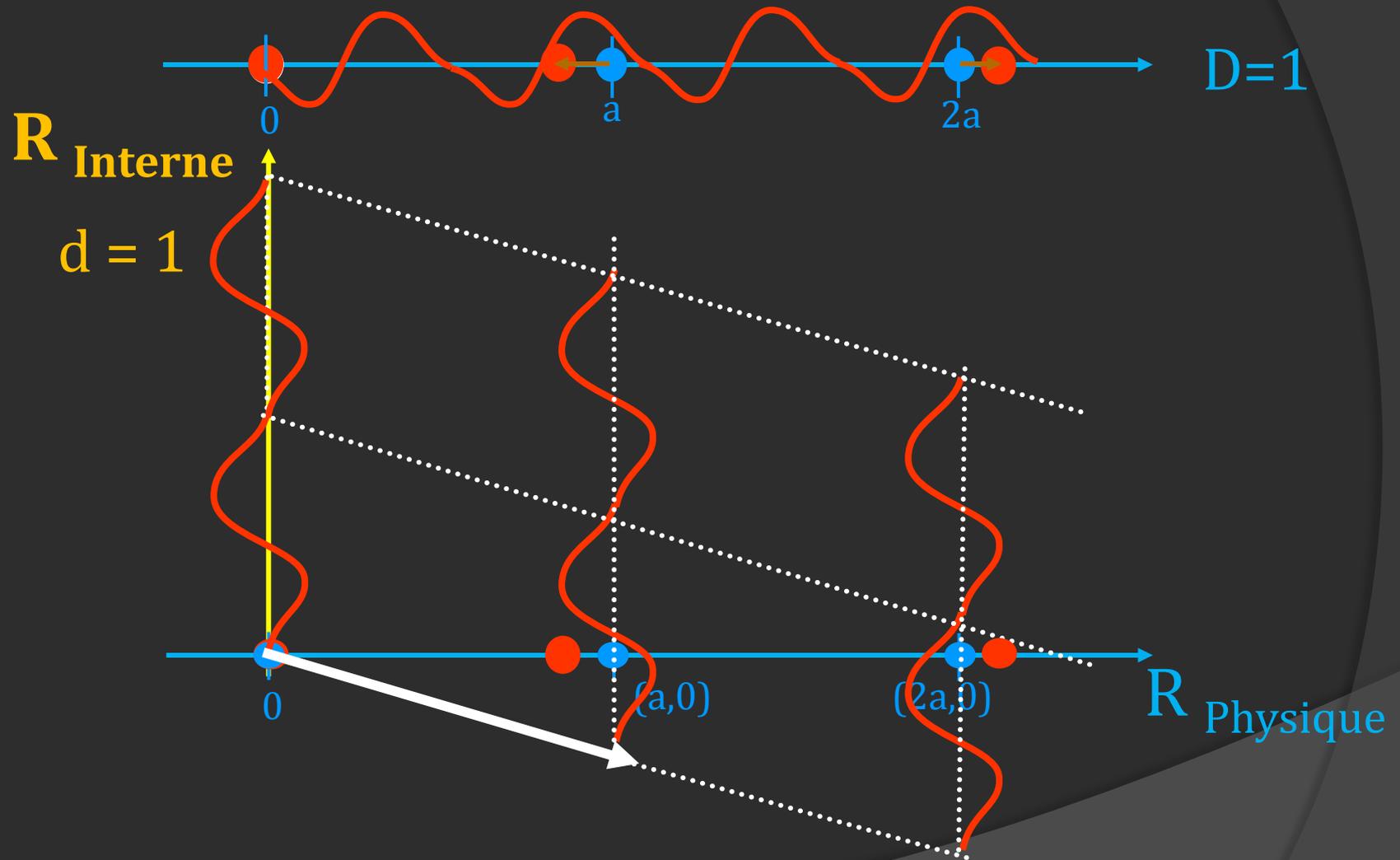
Un superspace de dimension $D+d = 2$



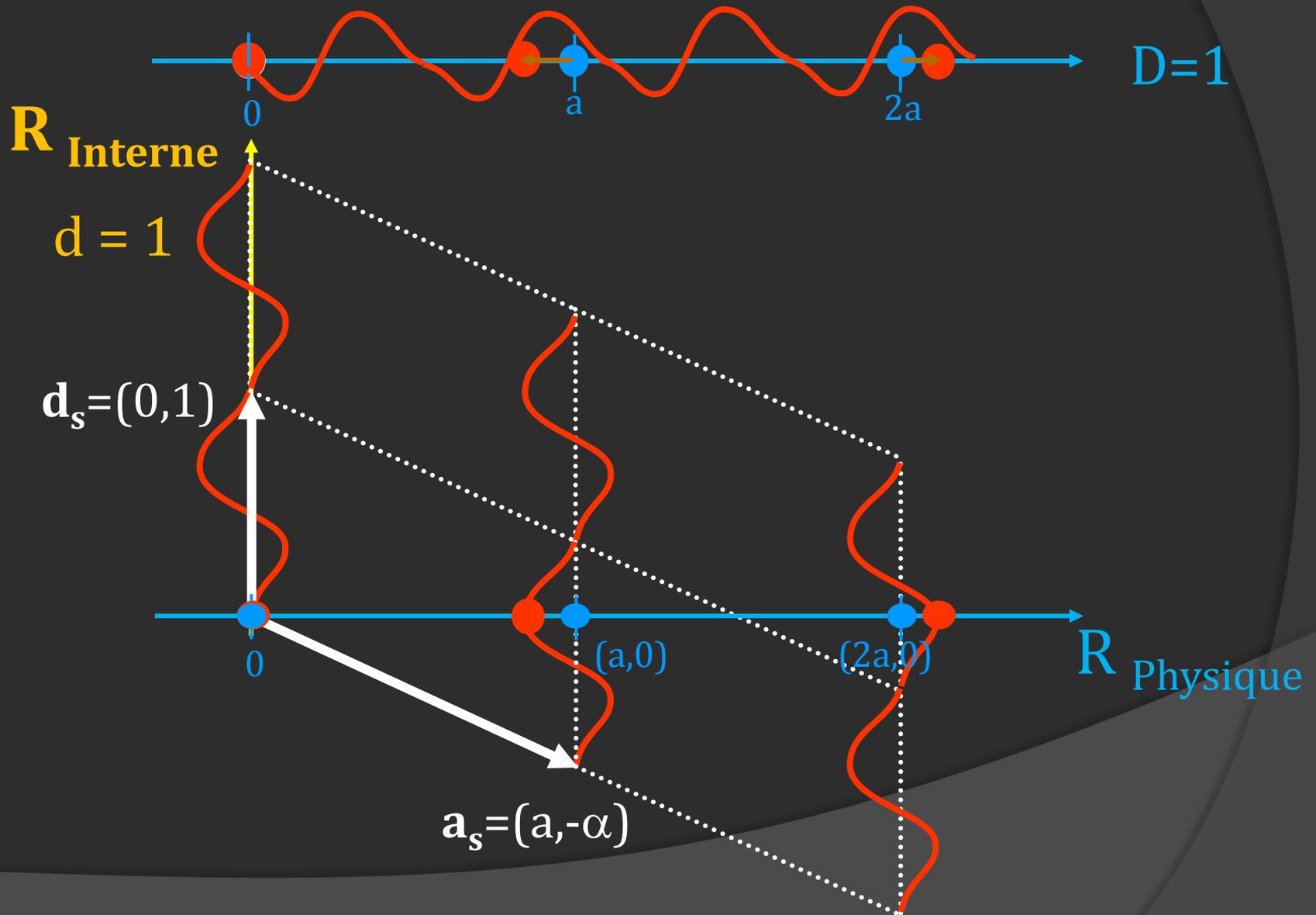
Un superspace de dimension $D+d = 2$



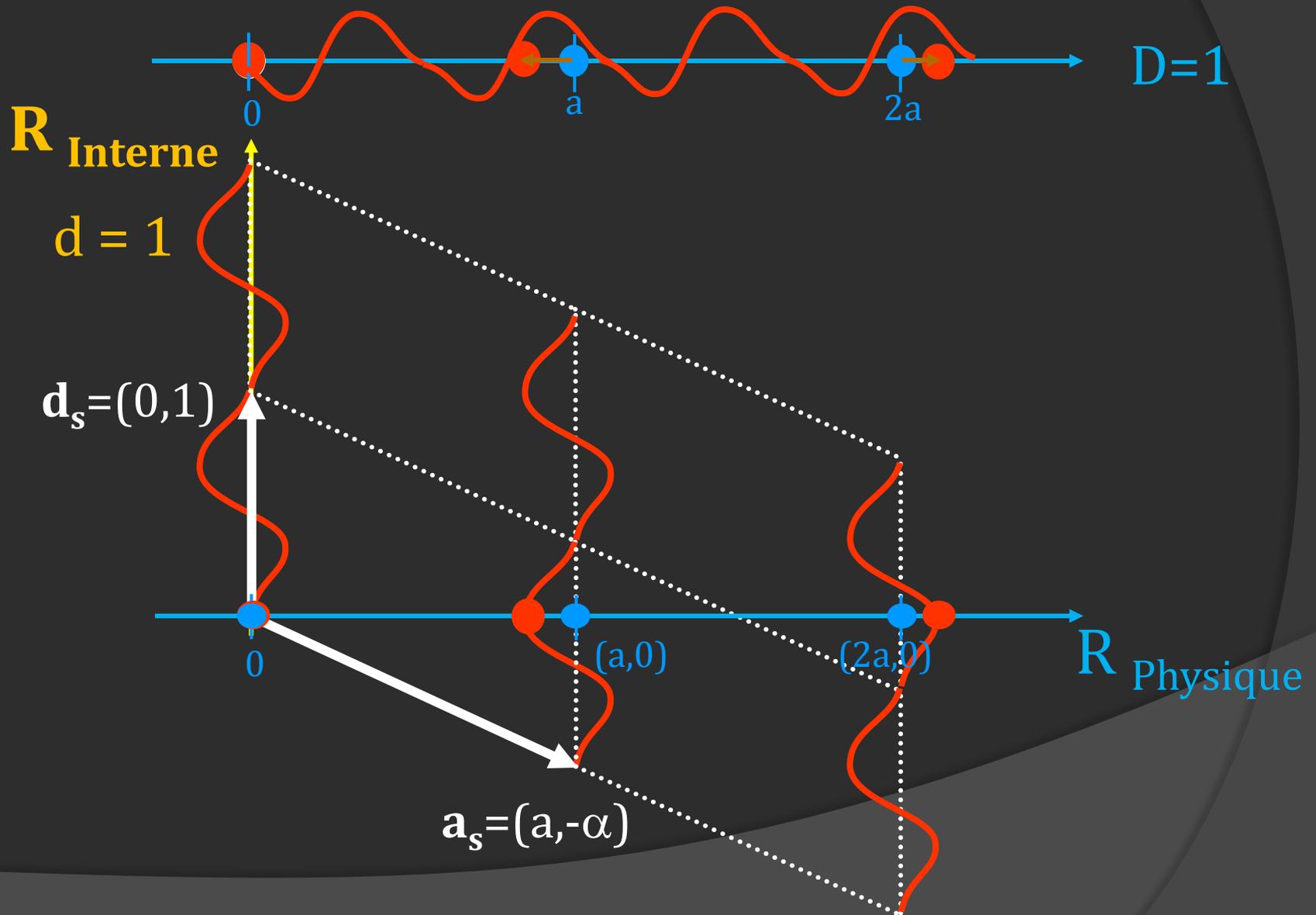
Un superspace de dimension $D+d = 2$



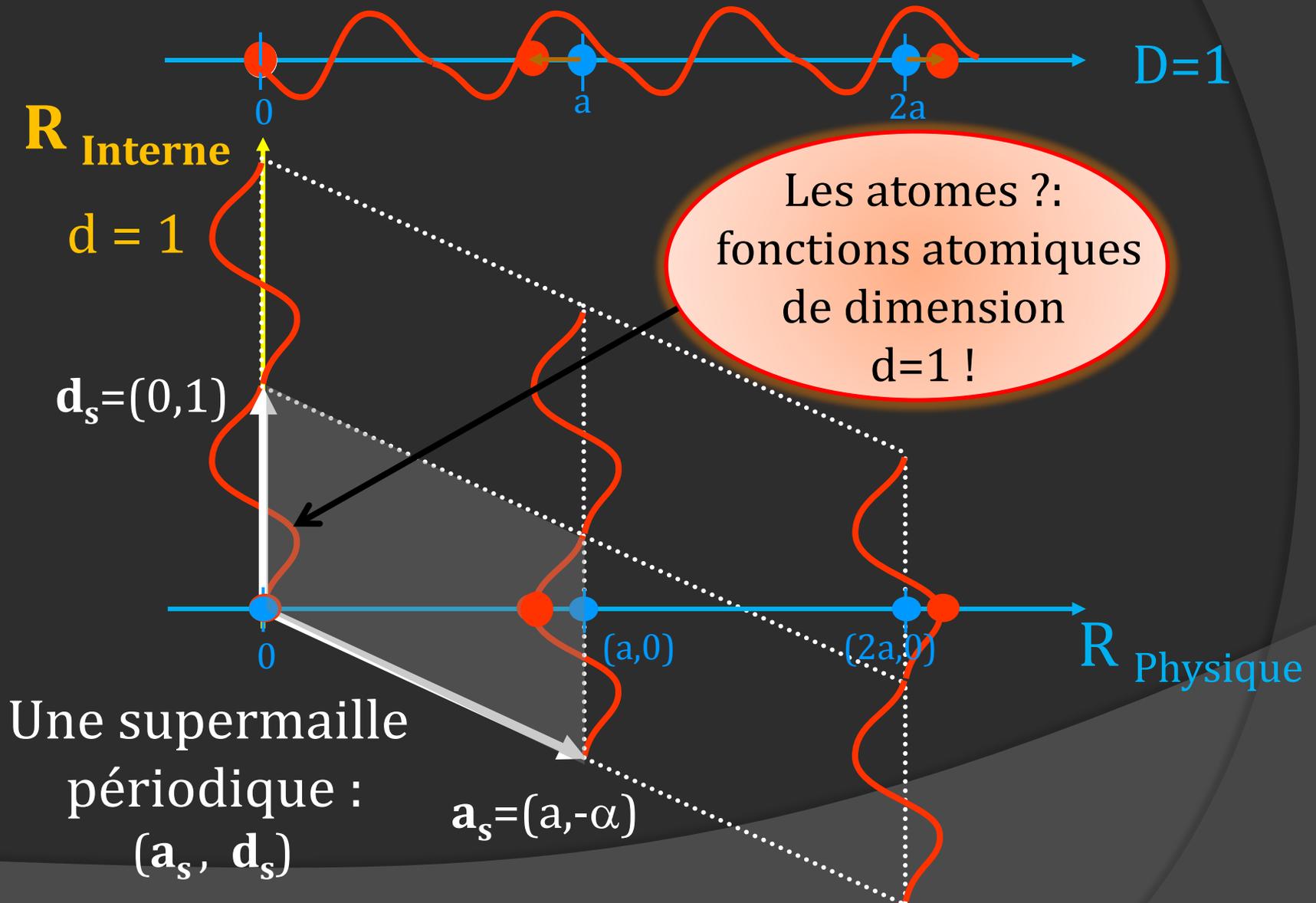
Un superspace de dimension $D+d = 2$



Un superspace de dimension $D+d = 2$



Un superspace de dimension $D+d = 2$





V. Petricek



M. Dusek



L. Palatinus

Résoudre la structure:
déterminer
les fonctions atomiques.

Programme JANA

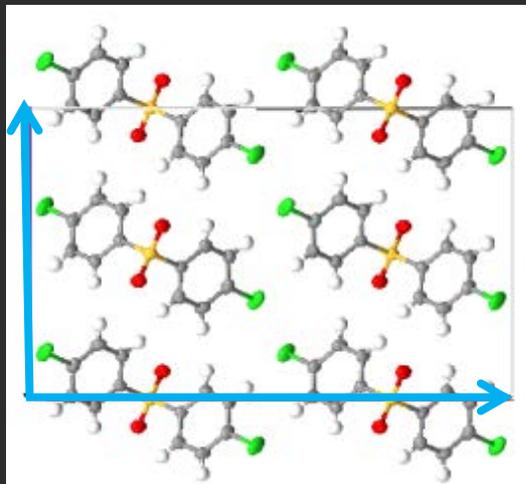
BCPS:



$T = 300\text{K}$

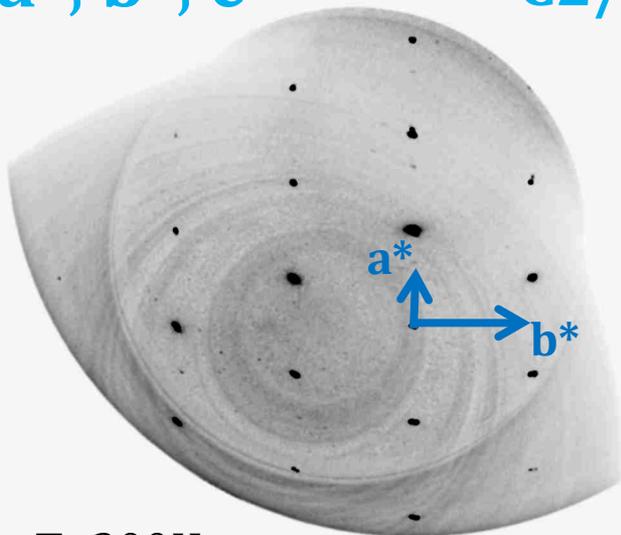
Dimension 3

a^*, b^*, c^*



a^*, b^*, c^*

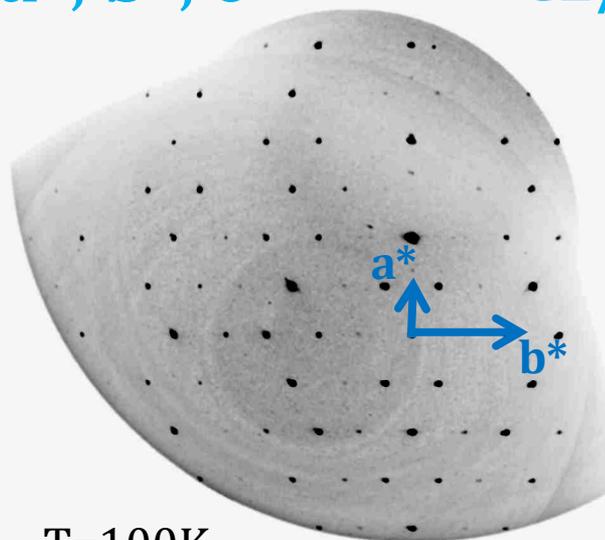
$C2/c$



$T=300\text{K}$

a^*, b^*, c^*

$C2/c$



$T=100\text{K}$

Structure moyenne $C2/c$

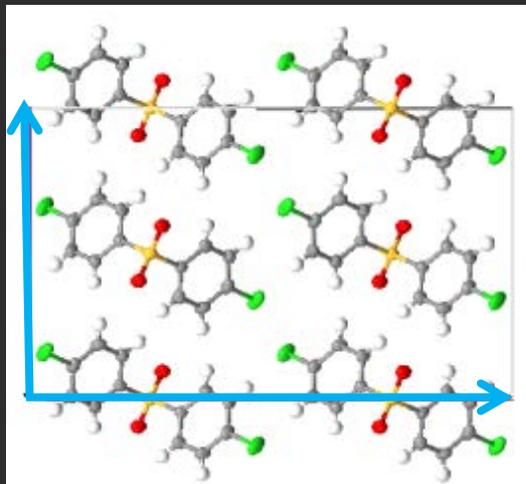
BCPS:



$T = 300\text{K}$

Dimension 3

a^*, b^*, c^*



$T = 100\text{K}$

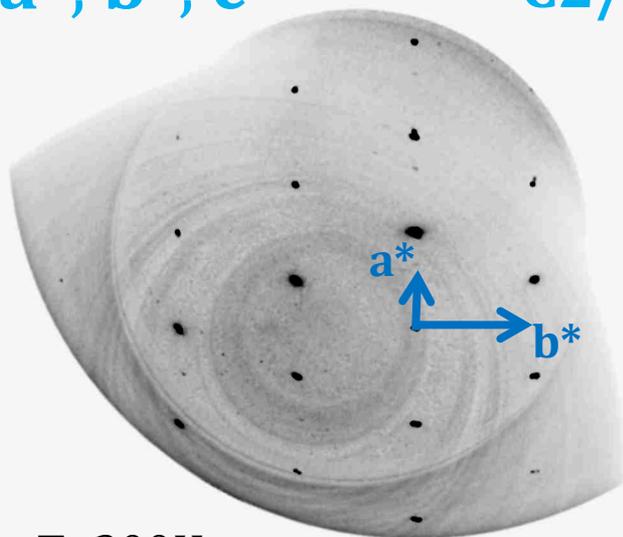
Dimension 4

a^*, b^*, c^* et

$q = +/ - \beta b^*$

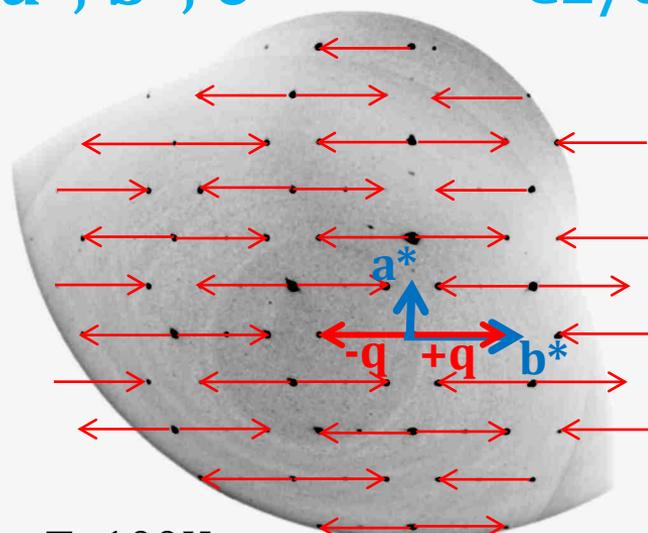
$\beta = 0,78 \dots \text{à } 100\text{K}$

a^*, b^*, c^* C2/c



$T = 300\text{K}$

a^*, b^*, c^* C2/c



$T = 100\text{K}$

Structure moyenne C2/c

Structure moyenne C2/c

Les fonctions atomiques

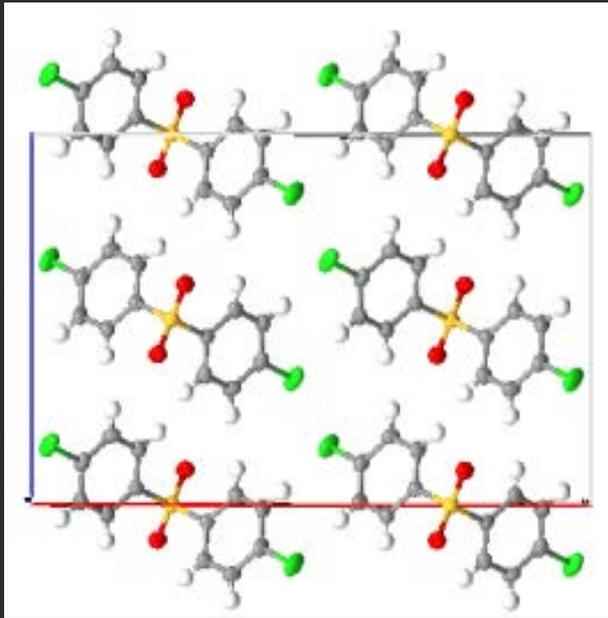
Programme JANA (V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus)

BCPS:

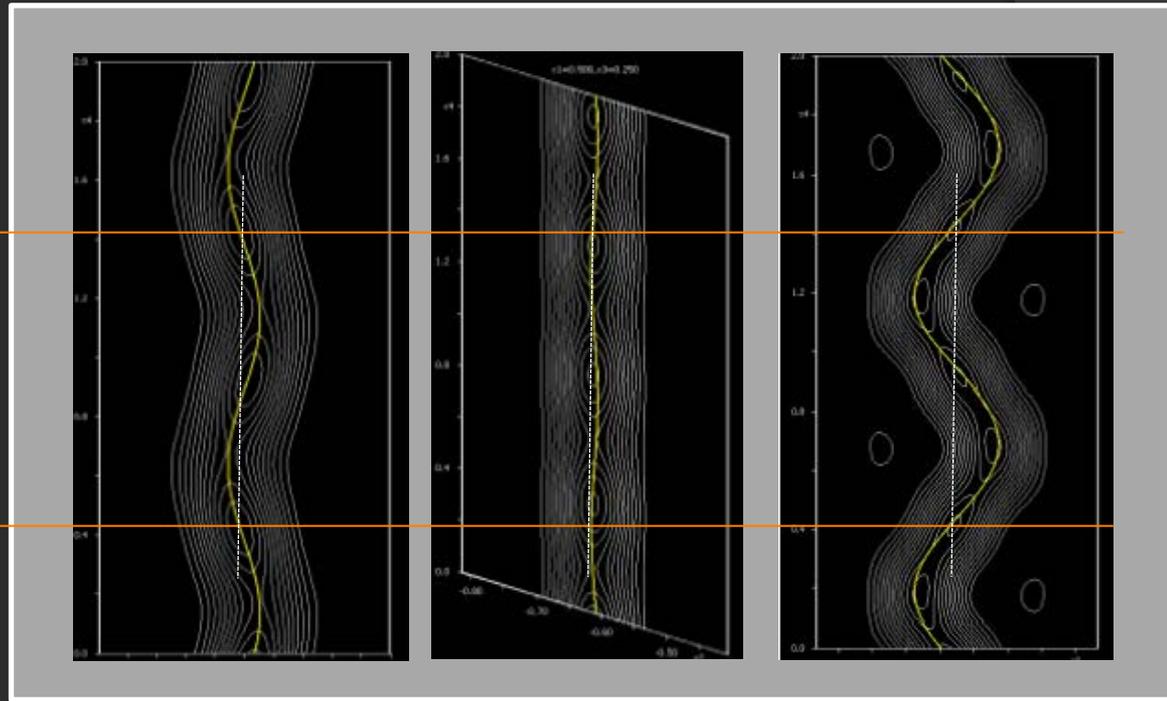


Dimension 3+1

Les fonctions sont des courbes ($d=1$)



λ



L'atome de soufre
dans les 3 directions **a**, **b** et **c**

Les Groupes de Superespace

Tables Internationales de Cristallographie, Vol. C (T. Janssen et al.)

775 groupes d'espace dans un espace de dimension **3+1**

Groupe d'espace
Structure Moyenne

(Symbole du
Vecteur de Modulation)

BCPS

$$\mathbf{q} = \beta \mathbf{b}^*$$

$\beta = 0,78... \text{ à } 100K$

$$C 2 / c \quad (0 \beta 0)$$

$\text{Na}_2 \text{CO}_3$

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

$\alpha = 0,182 \text{ et } \gamma = 0,318 \text{ à } 300K$

$$C 2 / m \quad (\alpha 0 \gamma)$$

Calaverite

$$\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$$

$\alpha = -0,409 \text{ et } \gamma = 0,449 \text{ à } 300K$

$$C 2 / m \quad (\alpha 0 \gamma)$$

775 Groupes de superespace à dimension $(3+1)$,

3355 à dimension $(3+2)$,

11754 à dimension $(3+3)$

*Multiplications des solutions structurales
dans les superespaces*

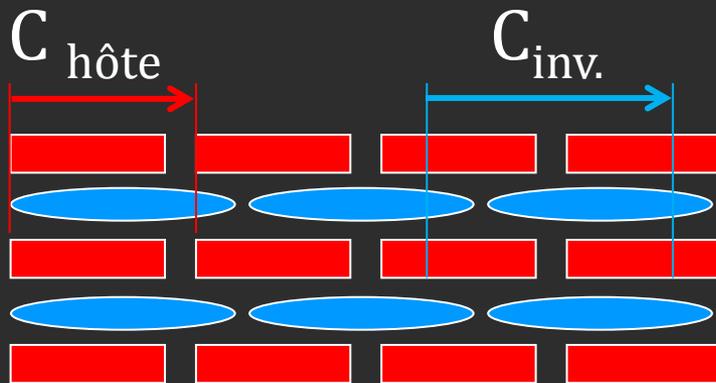
*Brisures de symétrie avec ou sans variation
de la dimension du superespace*

C. Mariette Thèse Rennes 2013

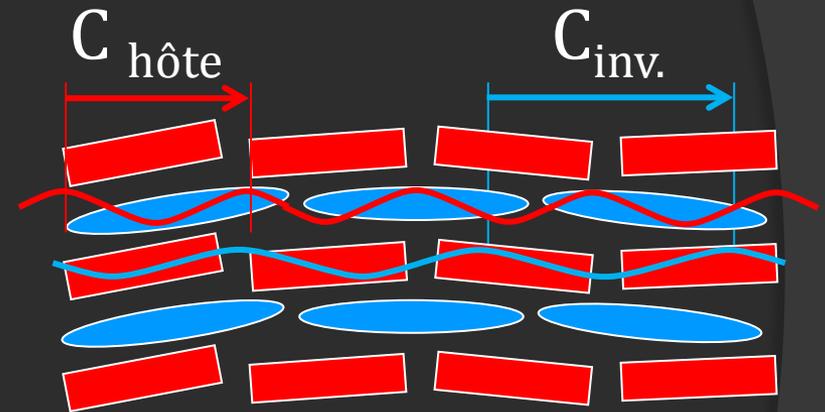
(Prix de Thèse Association Française de Cristallographie,
mention Physique)

Une troisième famille: les composites Apériodiques

Au moins 2 réseaux imbriqués et intermodulés

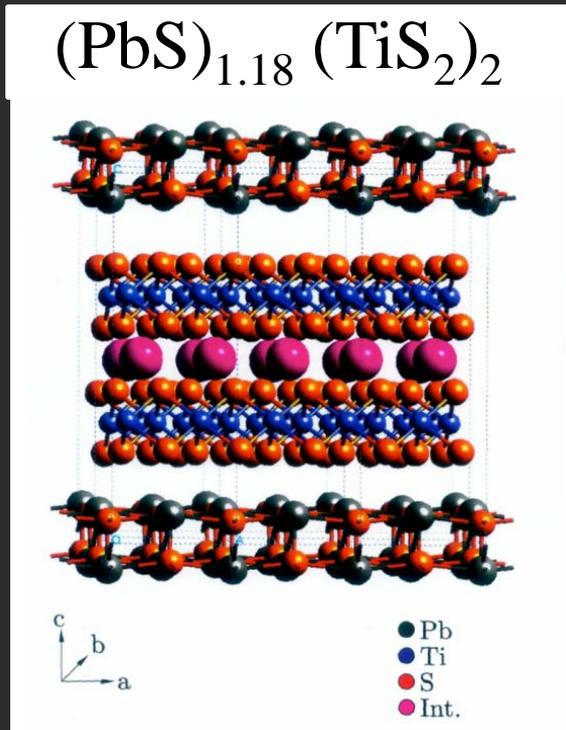


$$C_{\text{hôte}} / C_{\text{inv.}} = \text{irrationnel}$$



4 vecteurs :
 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}_{\text{hôte}}, \mathbf{c}_{\text{inv.}}$

Une troisième famille: les composites Apériodiques



Non-Stochéométriques

(S. van Smaalen)

Urée / Alcane

$C_{\text{hôte}} / C_{\text{invitée}}$ irrationnel

(Institut de Physique de Rennes)

Des propriétés
originales et spécifiques
aux
Cristaux Apériodiques:

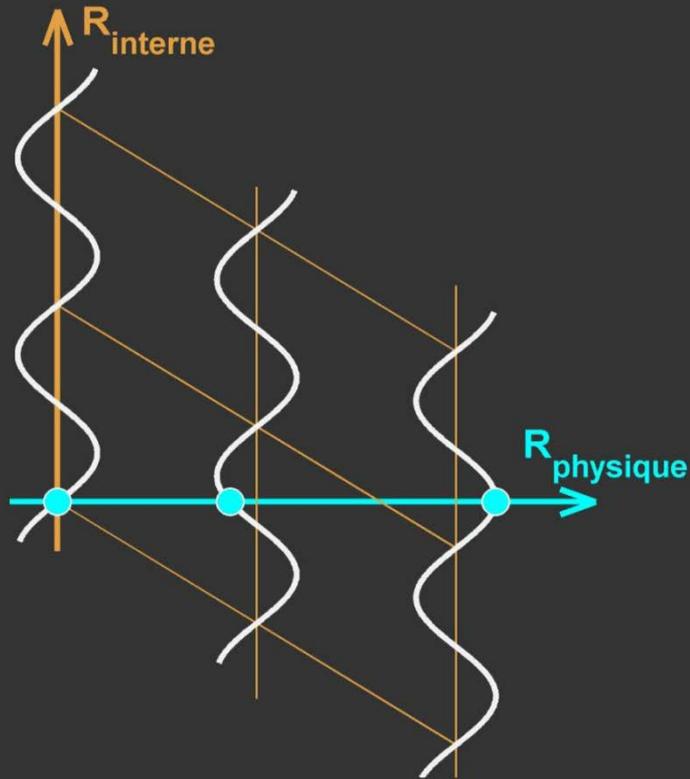
électroniques,

magnétiques,

Photoniques,

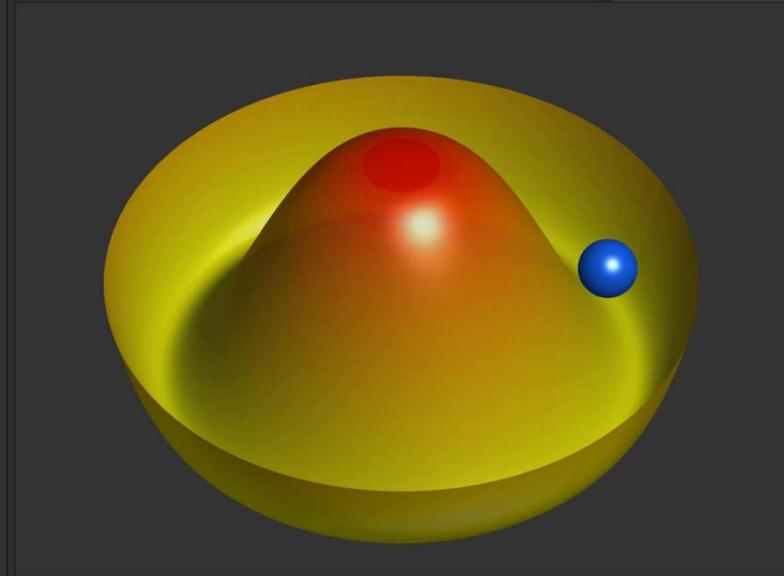
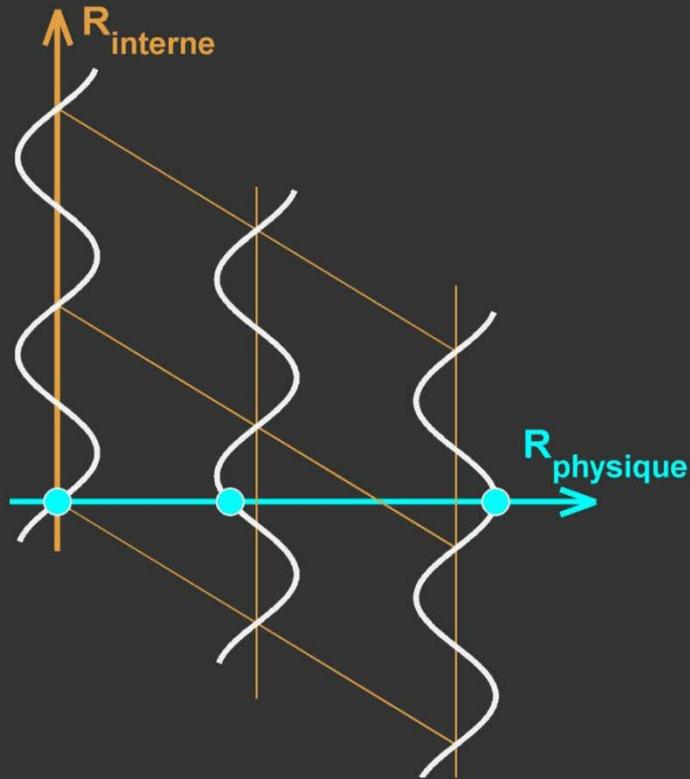
Phononiques,...

Le glissement à coût nul de la modulation!



L'espace physique est une coupe du superspace

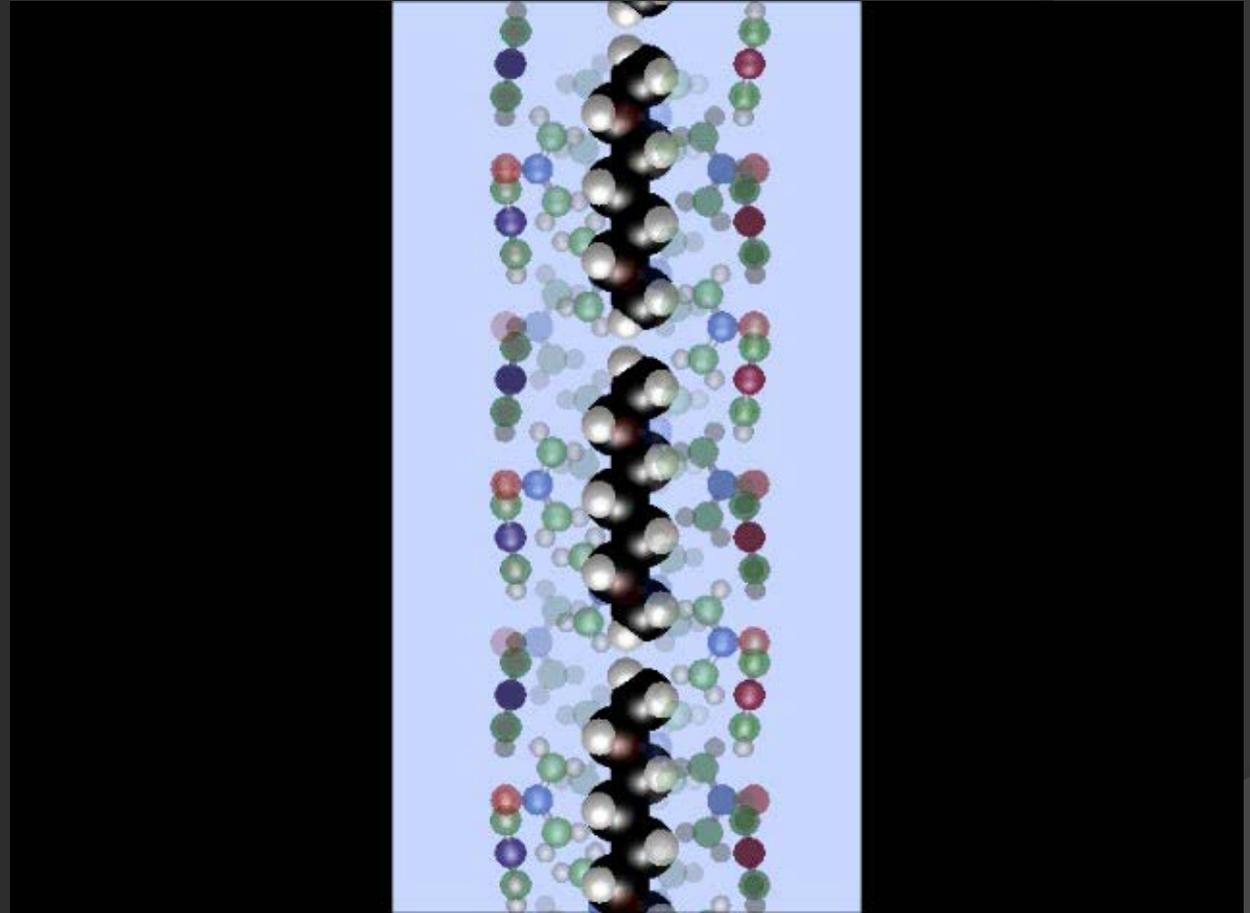
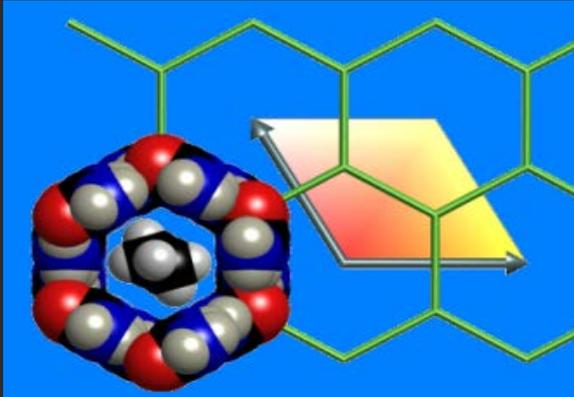
Le glissement à coût nul de la modulation!



L'espace physique est une coupe du superespace
une dégénérescence infinie de la phase
de la modulation!

Diffusion Moléculaire à coût nul en confinement ultime aperiodique

Urée / alcane



Applications: Subnanotribologie (Eau dans Nanotubes, dans Aquaporines,...)
Superlubrification (glissements de plans aperiodiques)
Glissement d'ondes à Densité de Charge,
Manipulations Moléculaires,...

Le Cristal Apériodique

Un nouvel état de la Matière,
où seul l'ordre à grande distance est requis.
Périodique dans des Superespaces Cristallographiques.

Ces Superespaces Cristallographiques permettent ainsi de
résoudre ces structures apériodiques.

Mais pas de décrire leurs propriétés!

- Car dans les superespaces, les atomes y sont
des fonctions atomiques
courbes, plans, volumes ou hypervolumes!
- Et dans l'espace physique, plus de Zone de Brillouin,
plus de théorème de Bloch,...

Un Axe de Recherche Inépuisable...

Remerciements

A tous les acteurs de cette belle aventure...

Rennes

Claude Ecolivet
Laurent Guérin
Céline Mariette (Doc)
Philippe Rabiller

Marylise Buron
Hervé Cailleau
Marco Cammarata
Eric Collet
Maciej Lorenc
Marina Servol
Loïc Toupet

Collaborations

Mark D. Hollingsworth
Ted Janssen

Marc de Boissieu
Olivier Pérez

Tomasz Brecewski
Pascale Launois

Grands Instruments

Neutrons:
Laboratoire Léon Brillouin
Institut Laue Langevin

Synchrotrons:
SOLEIL
E.S.R.F.

Et toute l'équipe
AICr – Bretagne
(Nathalie Audebrand)