

A la surface des cristaux

Pierre Pansu^{1,2*}

10 novembre 2009

Résumé

Dès 1885, Pierre Curie a proposé un principe variationnel qui détermine la forme d'équilibre de certains cristaux. Il généralise celui qui fait que les bulles de savon sont sphériques. Comment un tel principe peut-il produire des (quasi)cristaux en forme de dodécaèdres ? Quel principe peut expliquer que les enveloppes de certains virus ont une forme icosaédrale ? Pour le mathématicien, ces questions se rattachent à l'isopérimétrie. La version continue (bulles) est un beau chapitre de la géométrie différentielle. La version discrète (cristaux) se rapproche de l'informatique.

1 Introduction

La forme des bulles de savon et des gouttes liquides immobiles a attiré l'attention des théoriciens depuis plusieurs siècles. Elle est gouvernée par une équation différentielle, l'équation des surfaces à courbure moyenne constante, qui a donné lieu à une activité continue. Au fil des ans, les mathématiciens ont construit des exemples qui présentent un intérêt pour la modélisation dans les sciences, ainsi que des bêtes curieuses et belles, dont l'utilisation attend d'être trouvée.

C'est une variante du même principe qui gouverne la forme des cristaux à l'équilibre. Il suffit de changer un paramètre pour passer des bulles arrondies à des formes polyédrales. Ce paramètre, c'est la tension superficielle,

^{*1} Université Paris-Sud/Ecole Normale Supérieure, Département de Mathématiques et Applications, Paris, F-75230 ;

² CNRS, UMR 8553.

vue comme une fonction sur les directions. On rendra compte de tentatives pour expliquer l'origine microscopique de la tension superficielle, fondées sur l'hypothèse que les atomes ou molécules d'un cristal sont disposés de façon périodique dans l'espace.

Cette hypothèse a été mise à mal au début des années 80 par la découverte de cristaux ne pouvant être périodiques. Ils ont été baptisés quasicristaux. On expliquera brièvement la motivation mathématique de l'un des modèles proposés pour expliquer leur structure microscopique. Entre temps, on aura fait le lien entre le problème isopérimétrique discret, auquel on peut s'attaquer à mains nues dans des exemples, et le fonctionnement des compilateurs de nos ordinateurs.

En appendice, on a inclus deux démonstrations (incomplètes) qui sont souvent malmenées dans la littérature.

1.1 Remerciements

Au GANG et au Mathematical Science Research Institute pour les tubulures, à Ivan Sterling pour le tore de Wente, à Guy Cousineau pour les kangourous, à Raphaël Cerf pour le modèle d'Ising, à Denis Gratias pour les quasicristaux.

2 La forme des gouttes, d'après Gauss

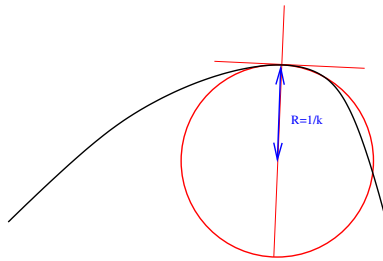
En 1830, J. Carl Friedrich Gauss [G], voir aussi [DD], a proposé de modéliser une goutte (immobile, et en l'absence de gravité) d'un liquide incompressible par un corps lisse de l'espace euclidien, de volume fixé. A l'équilibre, la goutte doit minimiser une énergie de surface proportionnelle à l'aire du bord¹, c'est pourquoi elle est ronde.

Gauss savait donc que la forme qui, à volume donné, minimise l'aire du bord, est une sphère. Pourtant, la première preuve rigoureuse semble être due à Hermann Schwarz, [?], qui a complété un argument de Jakob Steiner, [St].

¹Analyse qui sera confirmée en 1876 par J. Willard Gibbs, qui prend en compte les phénomènes thermodynamiques, [Gi] à partir de la page 219.

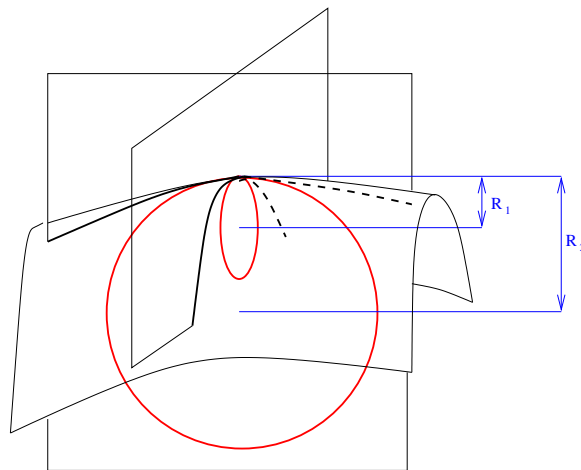
2.1 L'équation des surfaces minimales

Dès 1744, le mathématicien suisse Leonhard Euler avait pu écrire l'*équation des surfaces minimales*, i.e. la condition infinitésimale que doit satisfaire une surface lisse pour que de petites perturbation ne diminuent pas son aire. Commençons par définir le *rayon de courbure* d'une courbe plane en l'un de ses points. C'est le rayon du cercle tangent à la courbe considérée qui épouse le mieux la courbe, voir figure.



Rayon de courbure dans le plan

Un choix de vecteur unitaire normal à la courbe détermine un signe : le rayon de courbure est positif si la normale pointe du côté convexe, négatif sinon. Etant donnée une surface dans l'espace euclidien, considérons les plans qui lui sont perpendiculaires (i.e. contiennent la droite orthogonale à son plan tangent). Ils coupent la surface suivant des courbes planes qui possèdent chacune un rayon de courbure. On montre que la somme des inverses des rayons de courbure des sections planes données par deux plans normaux perpendiculaires est indépendante du choix des plans, c'est la *courbure moyenne*.

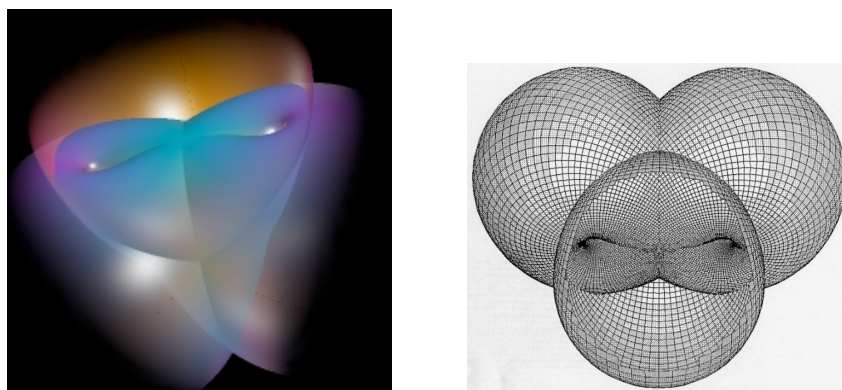


Courbure moyenne=somme des inverses de deux rayons de courbure

D'après Euler, une surface est minimale si et seulement si sa courbure moyenne s'annule en tout point. Ces surfaces modélisent les films de savon.

2.2 Une drôle de bête

On modélise une goutte liquide (d'après Gauss) par une surface fermée qui minimise l'aire à volume enfermé constant. Ce sont les surfaces dont la courbure moyenne est constante. On modélise une bulle de savon par une surface fermée qui enferme une masse d'air fixée et minimise l'aire. A nouveau, on trouve les surfaces à courbure moyenne constante. La sphère en est une. Pendant 2 siècles, on a cru que c'était la seule. Mais Henry Wente a découvert en 1984 la surface fermée à courbure moyenne constante dont voici deux vues.

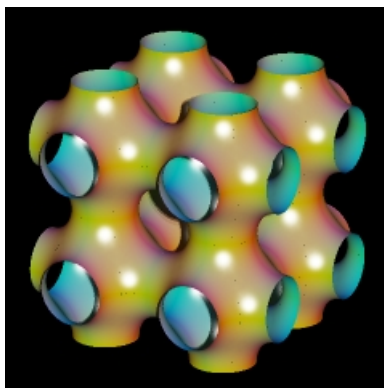


Tore de H. Wente (1984)

Elle a la forme d'une chambre à air qui se recoupe elle-même plusieurs fois, ce n'est pas une bulle de savon physiquement réalisable. Néanmoins, son existence indique que le problème isopérimétrique est plus subtil en 3 dimensions qu'en 2 dimensions.

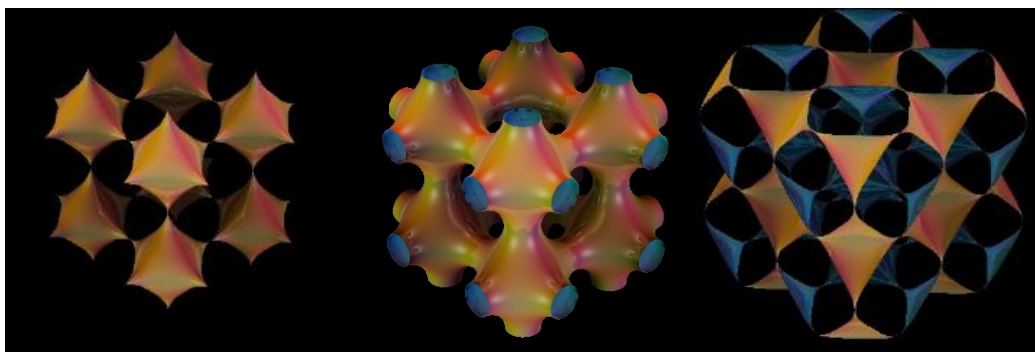
2.3 A quoi ça sert ?

On peut s'attendre à ce qu'une interface entre deux milieux obéisse à la même loi qu'une bulle de savon, sa courbure moyenne doit être constante. Les biologistes, qui ont observé à l'échelle microscopique (quelques centaines de cellules) dans les êtres vivants des membranes en forme de réseaux de tubulures ont été intéressés par la surface découverte par H. A. Schwarz, [?], qui a cet allure.



Surface minimale P de Schwarz

Cette surface appartient à une famille à un paramètre (le rapport des volumes des deux milieux) de surfaces triplement périodiques à courbure moyenne constante.



Les voisines à courbure moyenne constante de la surface P

Lorsque le rapport des volumes approche de ses valeurs limites, un des milieux se scinde en une collection de gouttes sphériques disjointes. La famille constitue un modèle pour la naissance ou la disparition d'un réseau de tubulures. Une autre famille de surfaces périodiques modélise de façon satisfaisante des interfaces observées par les chimistes entre les deux phases de copolymères blocs, voir [DVP].

3 Le principe variationnel de Curie

En 1885, Pierre Curie reprend les travaux de Gauss. Dans un bref article, [Cu], Curie généralise le principe variationnel de Gauss aux cristaux, et le

met en pratique dans des exemples simples qui, à son avis, en confirment la validité.

3.1 Le texte de Curie

Voici un extrait de son texte.

Etant donné un corps [déformable], en ne considérant pas les forces extérieures autres que les forces capillaires, l'énergie interne est la même pour tous les éléments de même volume suffisamment éloignés de la surface ; au contraire, à la surface, il y a une couche de transition extrêmement mince, les éléments de volume de cette couche ont une énergie moyenne différant sensiblement de celle des éléments intérieurs, d'où, dans l'énergie totale une partie est proportionnelle au volume, l'autre partie est proportionnelle à la couche de transition, c'est-à-dire à la surface. Lorsque le corps se déforme, l'énergie en volume est constante est l'énergie totale varie proportionnellement à la variation de surface.

La constante capillaire A caractéristique de la surface de séparation des deux milieux est l'énergie qu'il faut dépenser pour augmenter d'une unité cette surface de séparation.

Si le corps est soustrait à toutes les forces autres que les forces capillaires, le système tendant à avoir une énergie minimum, la surface de séparation tend à être la plus petite possible et le corps prend la forme sphérique.

Si plusieurs surfaces de séparation S, S_1, S_2 de constante capillaire A, A_1, A_2 limitent le corps, la forme stable sera celle qui donnera un minimum pour la quantité $AS + A_1S_1 + A_2S_2$.

Considérons maintenant un cristal dans son eau mère saturée et supposons que certaines parties se dissolvent et viennent se déposer sur d'autres parties, le cristal est ainsi déformable sans que lui, ni son eau mère n'éprouvent de variations de nature ou de volume. Si l'on néglige les travaux tout à fait minimes dus à la pesanteur, l'énergie à la surface de séparation du cristal et de son eau mère sera seule variable et la forme la plus stable sera celle pour laquelle la somme des énergies à la surface est la plus petite possible.

De nos jours, le terme de *tension de surface* a remplacé celui de constante capillaire. Ce détail mis à part, le texte de Curie n'a rien perdu de son actualité.

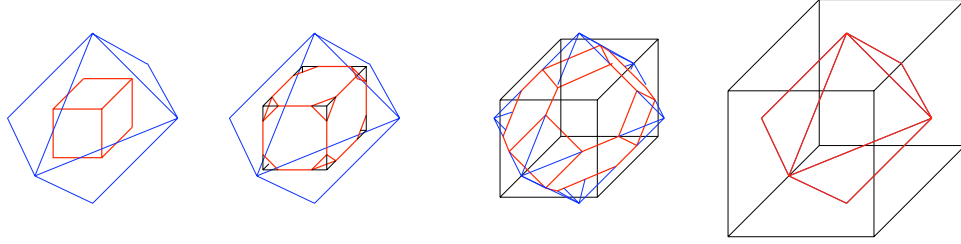
3.2 Un exemple

Curie pose un problème purement géométrique. Supposant connues les tensions de surface d'un matériau pour différentes directions de faces, déterminer la forme qui, à volume constant, minimise l'énergie de surface. Il le résoud dans le cas suivant, entre autres. Il s'intéresse à la famille à un paramètre de polyèdres obtenus en coupant un cube fixé par les homothétiques d'un octaèdre ayant mêmes symétries. Il suppose que toutes les faces du cube (resp. de l'octaèdre) ont même tension superficielle. Alors il y a une unique solution, qui est un cube, un octaèdre ou bien un cuboctaèdre suivant la valeur du rapport des tensions superficielles.

Exercice 1 Soit A_1 (resp. A_2) la tension superficielle des faces du cube (resp. de l'octaèdre). Montrer que

- si $A_1/A_2 \leq 1/\sqrt{3}$, le polyèdre optimal est un cube ;
- si $1/\sqrt{3} < A_1/A_2 < \sqrt{3}$, le polyèdre optimal est un cuboctaèdre ;
- si $A_1/A_2 \geq \sqrt{3}$, le polyèdre optimal est un octaèdre.

Essayons de raisonner qualitativement. Dans un polyèdre convexe, la plupart du temps, quand on déplace une face parallèlement à elle-même, son aire diminue. A l'équilibre, les faces de grande tension superficielle doivent donc être loin. Fixons A_2 et faisons augmenter A_1 . Les facettes parallèles à celles du cube s'éloignent du centre. Lorsque A_1 est petit, elles délimitent un petit cube entièrement contenu à l'intérieur de l'octaèdre. Celui-ci ne joue aucun rôle dans la détermination de la forme d'équilibre. Lorsque A_1 augmente, le cube grandit, coupe l'octaèdre. La forme d'équilibre est l'intersection du cube et de l'octaèdre, c'est un cuboctaèdre. Lorsque A_1 est grand, le cube a englouti l'octaèdre, il ne joue plus de rôle dans la détermination de la forme d'équilibre, qui est un octaèdre.



Une solution complète est donnée au paragraphe 7.1.

3.3 Généralisation de la notion d'énergie de surface

L'hypothèse de Curie est que pour un même matériau dans un même environnement, la tension de surface dépend de la direction de la normale à la face. Supposons la tension de surface connue pour toutes les directions (et non seulement un nombre fini d'entre elles). C'est donc une fonction sur l'ensemble des vecteurs unitaires. Alors on peut définir l'énergie de surface pour un corps général, pourvu que son bord possède en chaque point un plan tangent. On parlera de *corps différentiable*.

Définition 2 Soit U l'ensemble des vecteurs unitaires de l'espace euclidien (i.e., la sphère unité). Soit $A : U \rightarrow \mathbb{R}_+$ une fonction, qu'on interprète physiquement comme suit : un matériau déformable et un milieu ambiant sont donnés, et pour chaque vecteur unitaire $\vec{u} \in U$, $A(\vec{u})$ est la tension de surface pour un plan orthogonal à $\vec{u}$ séparant le matériau du milieu ambiant (vers lequel pointe $\vec{u}$).

Soit D un corps différentiable dans l'espace euclidien. On définit l'énergie de surface par

$$E(S) = \int_{\partial D} A(\vec{n}) d\sigma,$$

où $d\sigma$ est l'élément d'aire et $\vec{n}$ le champ de vecteurs unitaire normal à ∂D .

Le principe de Curie s'applique désormais aussi bien aux gouttes liquides qu'aux cristaux.

4 Le théorème de Wulff

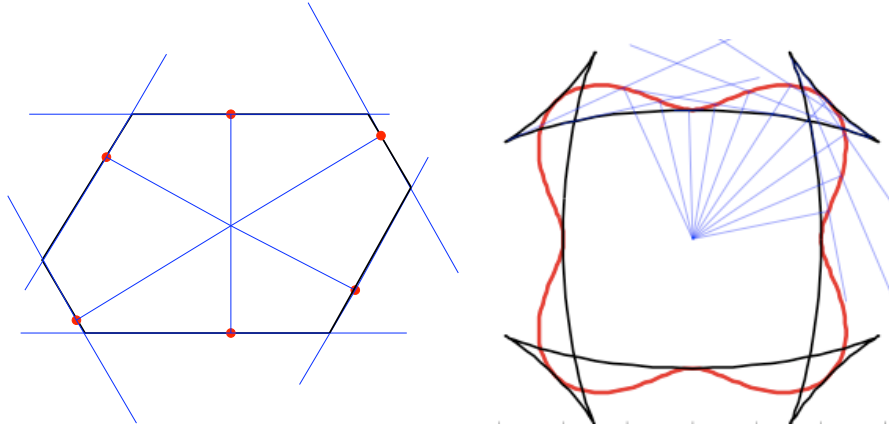
En 1901, le physicien polonais Georg Wulff détermine (sans démonstration) la forme que doit prendre une goutte d'un matériau déformable dont la tension de surface est donnée comme fonction de la direction de la normale.

Théorème 1 (G. Wulff, [Wu]). *Soit $A : U \rightarrow \mathbb{R}_+$ une fonction tension superficielle. Les corps qui, à volume donné, minimisent l'énergie de surface correspondante, sont obtenus par translation et homothétie à partir de la forme de Wulff*

$$W_A = \{x \in E^3 \mid \text{pour tout } \vec{u} \in U, x \cdot \vec{u} \leq A(\vec{u})\}.$$

Remarque 3 *La forme de Wulff s'obtient par la construction géométrique suivante.*

Pour tout vecteur unitaire $\vec{u}$, on trace le plan $P(\vec{u})$ orthogonal à $\vec{u}$ et passant par le point d'abscisse $A(\vec{u})$ sur le demi-droite de vecteur directeur $\vec{u}$. Soit $D(\vec{u})$ le demi-espace bordé par $P(\vec{u})$ qui contient l'origine. L'intersection de tous ces demi-espaces est W_A . Lorsque la fonction A est suffisamment différentiable, le bord de W_A est l'enveloppe de la famille de plans $P(\vec{u})$.



Légende de la figure. A gauche, comme dans l'exemple traité par Curie, on suppose les directions des faces du cristal connues à l'avance. Les points rouges indiquent les directions des normales aux faces. On a placé chaque point à une distance de l'origine égale à la tension superficielle de la face.

On trace les perpendiculaires. Elles délimitent un polygone, c'est la forme d'équilibre.

A droite, l'énoncé plus général de Wulff. On ne suppose pas *a priori* que la forme d'équilibre est un polygone. On se donne une tension superficielle dans toutes les directions. Chaque direction coupe la courbe rouge au point situé à distance de l'origine égale à la tension superficielle de la direction. On trace les perpendiculaires. Elles délimitent un polygone curviligne, c'est la forme d'équilibre.

Remarque 4 *Un énoncé précis et général, ainsi qu'une preuve rigoureuse du théorème de Wulff ont été donnés par la mathématicienne américaine Jean Taylor, [T].*

La preuve la plus élégante est due à Herbert Knothe, [K]. Elle repose sur la formule de changement de variable dans les intégrales multiples et le théorème de la divergence.

Une version moins générale résulte du théorème de Brunn-Minkowski, voir au paragraphe 7.3.

G. Wulff lui-même n'a fourni qu'une justification sommaire, reproduite au paragraphe 7.2.

5 La tension superficielle des matériaux cristallins

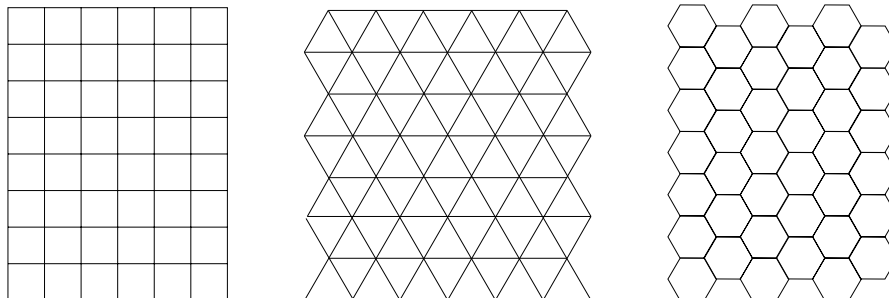
Curie et Wulff montrent comment prévoir la forme d'équilibre d'un cristal d'un matériau M lorsqu'on connaît la tension superficielle de la phase cristallisée de M dans son eau mère. Peut-on aussi prévoir la tension superficielle? Il faut pour cela un modèle microscopique de la matière cristallisée. En 1784, l'abbé René-Just Hauy a affirmé que celle-ci est formée de petites unités identiques juxtaposées. Son point de vue a été progressivement accepté, jusqu'à ce que les expériences de diffraction des rayons X de Max von Laue en 1912 lui donnent une confirmation éclatante.

Peut-être un peu rapidement (voir en section 6), on a considéré que les atomes dans un cristal (infini) sont disposés suivant un ensemble discret (les distances interatomiques sont bornées inférieurement) et triplement périodique. Cela ouvre la voie à plusieurs modèles microscopiques.

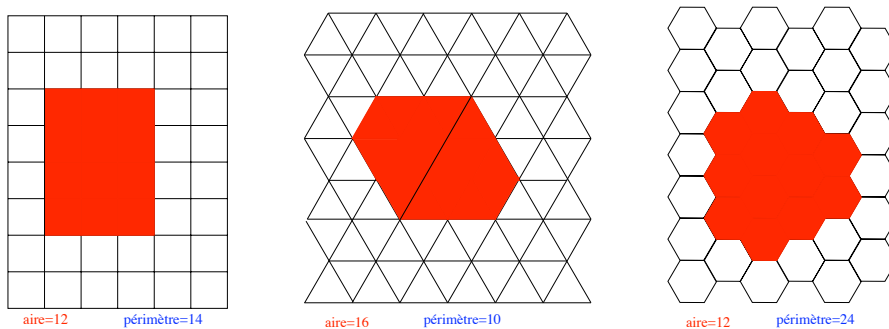
5.1 Carrelages

Avant de décrire des résultats (dont certains sont difficiles) en 3 dimensions, faisons une brève incursion en 2 dimensions, où des raisonnements simples mènent assez loin. Noter que le problème isopérimétrique en deux dimensions est mentionné, avec sa solution, dans l'*Enéïde* du poète latin Virgile (1er siècle avant J.-C.). Ses versions cristallines sont des jeux d'enfants.

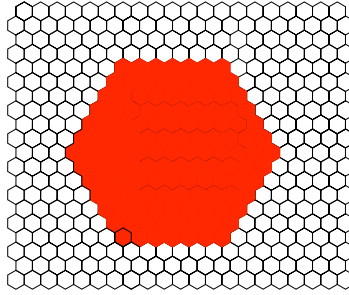
Exercice 5 *Partons d'un pavage périodique du plan euclidien, par des triangles, des carrés ou des hexagones. Chaque pavé a des sommets (points de rencontre de trois pavés ou plus) qui divisent sa frontière en arêtes. Appelons forme une réunion quelconque de pavés. Son aire est le nombre de pavés qu'il contient. Son énergie de surface est le nombre d'arêtes extérieures, i.e. qui font partie de la frontière de la forme. A aire donnée, quelles sont les formes qui minimisent l'énergie de surface ?*



Solution 1 *Voici trois solutions pour de petites valeurs de l'aire.*



Lorsque l'aire est grande, les configurations optimales, une fois ramenées à une échelle telle qu'elles rentrent dans la page, ressemblent par exemple à ceci :



La forme converge vers celle d'un hexagone régulier. Cela a deux conséquences. D'abord, pour les solutions optimales, aire et périmètre sont reliés par une relation de la forme $\text{périmètre} \sim \sqrt{\text{aire}}$. Ensuite, on constate que la seule périodicité a suffi à produire un cristal macroscopique polygonal. Ce thème sera développé au paragraphe 5.2.

Exercice 6 *Même question avec les pavages par kangourous ci-dessous.*



Solution 2 *Pour le pavage par les kangourous sages, le problème isopérimétrique conduit à nouveau à une relation de la forme $\text{périmètre} \sim \sqrt{\text{aire}}$. Pour le pavage par des kangourous occupés à faire des petits, la relation entre aire et longueur est de la forme $\text{périmètre} \sim \text{aire}$.*

5.1.1 Vers davantage d'abstraction

Le groupe des symétries du pavage par les kangourous sages est engendré par une translation a et une réflexion-translation b qui satisfont à la relation $aba = b$. On montre que toute relation entre ces éléments et leurs inverses, comme $ab^{-1}a^{-1}bababab^{-1}aba = a^2b^2a$, résulte d'applications répétées de la règle $aba = b$.

Le pavage du disque par des kangourous qui ont fait plein de petits est aussi symétrique que les précédents, à condition d'avoir un oeil non euclidien : tout kangourou, aussi petit soit il pour notre oeil euclidien, est l'image d'un gros kangourou du centre par une isométrie non euclidienne. L'ensemble de ces isométries forme un groupe engendré par trois rotations non euclidiennes a , b et c , telles que a^3 , b^3 et c^4 donnent l'identité. toute relation entre ces éléments et leurs inverses, comme $c^3 a^{-5} a^2 b^4 = c^{-1} b$, résulte d'applications répétées des trois règles $a^3 = 1$, $b^3 = 1$ et $c^4 = 1$.

Plus généralement, un pavage (d'un espace abstrait) est associé à certains systèmes de règles de réécriture, i.e. la donnée d'un alphabet $(a, a^{-1}, b, b^{-1}, \dots)$ et de règles $aa^{-1} = 1$, $bb^{-1} = 1$, $aba = b, \dots$). Le problème isopérimétrique mesure la complexité de la question suivante : comment décider si un long mot peut être réduit à 1 par applications des règles de réécritures prescrites ? Ce problème est parfois indécidable. Mais pour des règles tirées au hasard, un théorème profond de Misha Gromov, [Gr], affirme que le pavage abstrait obtenu ressemble à celui du disque non euclidien, et que le nombre de règles à invoquer pour réduire un mot croît linéairement avec la longueur du mot, voir aussi [BMP].

Noter que l'opération qui consiste à décortiquer un long texte pour le réduire à néant par application de règles de réécriture est exactement ce que fait un ordinateur qui compile un programme avant son exécution. Autrement dit, le problème isopérimétrique discret nous parle du fonctionnement intime des ordinateurs procéduraux.

5.2 Modèle sans température

Le modèle le plus naïf est emprunté à R.-J. Hauÿ, et généralise les jeux d'enfants du paragraphe 5.1. On fait l'hypothèse que la matière cristallisée est faite de briques élémentaires tirées d'une collection finie et empilées de façon périodique dans l'espace. Autrement dit, un pavage périodique. De nouveau, le jeu consiste à trouver, parmi tous les sous-ensembles à N briques extraits du pavage, lesquelles minimisent l'énergie de surface, égale au nombre de facettes externes (i.e. qui sont sur le bord du sous-ensemble choisi).

Théorème 2 *Lorsque N tend vers l'infini, les solutions du jeu, une fois ramenées à la même taille, convergent vers un polyèdre rationnel (i.e., dont les faces sont définies par des équations linéaires à coefficients entiers). Ce*

polyèdre est la forme de Wulff associée à une fonction tension superficielle qu'on peut définir par un passage à la limite.

Pour un lecteur plus curieux, on va donner maintenant un énoncé précis, mais forcément technique, du théorème. Le lecteur moins curieux peut sans encombre passer au paragraphe suivant. Le modèle est un peu plus général que celui des pavages. On considère dans l'espace euclidien E^3 un sous-ensemble discret M (l'ensemble des atomes ou molécules du cristal infini idéal) invariant par un ensemble de translations G (le "groupe de Bravais") engendré par trois translations linéairement indépendantes. Pour chaque paire m_1, m_2 de points de M , on se donne, de façon invariante par G , une énergie d'interaction $e(m_1, m_2)$. Un cristal réel est un sous-ensemble fini B de M . On lui associe une énergie de surface, c'est la somme des $e(m_1, m_2)$ pour toutes les paires m_1, m_2 telles que $m_1 \in B$ et $m_2 \notin B$. En d'autres termes, c'est l'énergie qu'il faut employer à couper toutes les liaisons entre atomes pour découper le morceau B . On suppose que l'interaction est attractive ($e(m_1, m_2) \geq 0$) et à courte portée, i.e. que $e(m_1, m_2) = 0$ dès que la distance $|m_1 - m_2|$ dépasse une longueur caractéristique du matériau.

Tâchons de définir une tension de surface. Les *liaisons* sont les couples (m_1, m_2) tels que $e(m_1, m_2) > 0$. En translatant une liaison par les éléments de G , on obtient une infinité d'autres liaisons. Choisissons donc une collection finie $\mathcal{L}$ de liaisons de sorte que

- deux liaisons choisies dans $\mathcal{L}$ ne diffèrent pas par une translation de G ;
- toute liaison s'obtient en translatant une liaison de $\mathcal{L}$ par un élément de G .

Etant donné un vecteur unitaire $\vec{u}$, on peut voir que l'énergie moyenne des liaisons coupées par un plan orthogonal à u vaut

$$\sum_{(m_1, m_2) \in \mathcal{L}} e(m_1, m_2) |\vec{u} \cdot m_2 - \vec{u} \cdot m_1|.$$

Noter que cette quantité peut dépendre de la façon dont les atomes ou molécules sont disposés dans la maille, ce qui n'est pas souhaitable. Pour éviter cet artefact, on remplace les plans rectilignes par des plans courbes mais périodiques. Précisément, on considère toutes les quantités

$$\sum_{(m_1, m_2) \in \mathcal{L}} e(m_1, m_2) |\vec{u} \cdot m_2 + f(m_2) - \vec{u} \cdot m_1 - f(m_1)|,$$

où $f : A \rightarrow \mathbb{R}$ est une fonction périodique, et on prend la borne inférieure. Le résultat est strictement positif, son inverse est la tension superficielle $A(\vec{u})$.

Théorème 3 (Voir [P]). *Soit $B \subset M$ un sous-ensemble de M qui minimise l'énergie de surface parmi tous les sous-ensembles de M ayant le même nombre N de points. Lorsque N tend vers l'infini, après translation et homothétie, B converge vers la forme de Wulff correspondant à la tension superficielle A .*

Dans ce modèle, les formes de Wulff sont des polyèdres. Leurs facettes sont les *plans de clivage*, ceux qui coupent relativement peu de liaisons.

5.3 Modèles prenant en compte la température

Il s'agit maintenant de physique statistique. On se donne à nouveau un sous-ensemble discret M invariant par un groupe G engendré par trois translations indépendantes. On considère qu'il ne peut y avoir d'atomes (ou de molécules) qu'aux points de M . On modélise donc un morceau de matériau par une fonction $\sigma : M \rightarrow \{-1, 1\}$, de sorte que $\sigma(m) = 1$ s'il y a un atome en m , et $\sigma(m) = -1$ sinon. On fixe une collection L de liaisons invariante par G , et on définit l'énergie de surface d'une configuration σ par

$$H(\sigma) = - \sum_{(m_1, m_2) \in L} \sigma(m_1) \sigma(m_2).$$

L'énergie est basse lorsque les sites occupés (resp. vides) sont groupés, ce qui produit beaucoup de -1 dans la somme $H(\sigma)$. Cela modélise une interaction attractive entre atomes.

Suivant Boltzmann, on définit une mesure de probabilité sur l'ensemble des configurations en affectant une configuration σ de la probabilité

$$P(\sigma) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{H(\sigma)}{T}}.$$

Pour que le dénominateur $Z = \sum_{\sigma} e^{-H(\sigma)/T}$ (appelé *fonction de partition*) soit fini, on doit se cantonner à une région finie de l'espace (cube de côté N), avec comme condition aux limites -1 (pas de matière au bord du cube). Autrement dit, la mesure de probabilité dépend de N , et on s'intéresse à son comportement quand N tend vers l'infini. Cette construction s'appelle *modèle d'Ising*. Elle a été imaginée initialement pour modéliser les propriétés magnétiques de la matière, mais on va la détourner pour un autre usage.

Lorsque T tend vers 0, la mesure de probabilité se concentre autour de la configuration d'énergie minimum, celle où il n'y a aucune matière. Lorsque

T tend vers $+\infty$, elle converge vers la mesure uniforme. Sans la condition aux limites, par symétrie, la valeur $\sigma(0)$ de σ à l'origine (qu'on suppose être un point de M) est 1 ou -1 de façon équiprobable, donc son espérance $E_N(\sigma(0)) = 0$ est nulle pour tout N . Avec la condition aux limites, $E_N(\sigma(0))$ diminue, mais lorsque N tend vers l'infini, l'effet de la condition aux limites s'estompe, la limite $d^*(T) = 1 + \lim_{N \rightarrow \infty} E_N(\sigma(0))$ existe, mais il n'est pas sûr que $d^*(T) < 1$. Le premier résultat de la théorie est qu'il existe une valeur critique T_c de la température telle que

- si $T < T_c$, $d^*(T) < 1$;
- si $T > T_c$, $d^*(T) = 1$.

T_c est la température de fusion ou de sublimation. Au dessus de T_c , seule une phase gazeuse est observée, en-dessous, une phase liquide ou solide peut co-exister avec la phase gazeuse. Le nombre $d^*(T)$ s'interprète comme la densité de vapeur saturante à la température T .

Théorème 4 *Au dessous de la température de fusion, si on impose une pression supérieure à la pression de vapeur saturante, on voit se dessiner un îlot de matière dont la forme est donnée par la construction de Wulff, relativement à une fonction tension superficielle qui dépend de la température.*

De nouveau, pour le lecteur patient, on va préciser cet énoncé. Fixons un nombre δ tel que $d^*(T) < \delta < 1$. La loi des grands nombres entraîne que la probabilité que la densité moyenne d'une configuration

$$d(\sigma) = 1 + \frac{1}{N^3} \sum_{x \in M \cap \text{cube}} \sigma(x)$$

diffère sensiblement de la densité de vapeur saturante tend vers 0. Plus précisément, un principe de grandes déviations montre que la probabilité que $d(\sigma) \geq \delta$ tend vers 0 exponentiellement vite. Néanmoins, c'est conditionnellement à cet évènement de très faible probabilité que le cristal prend forme. En effet, il faut imposer une concentration supérieure à la densité de vapeur saturante pour qu'une phase liquide ou solide apparaisse. On s'interroge alors sur la forme que vont prendre les gouttes de cette phase.

Tâchons de définir une tension de surface. Etant donné un vecteur unitaire $\vec{u}$, soit $D(\vec{u}, N)$ l'intersection avec M du cube de côté N dont un côté est parallèle à $\vec{u}$. Sur $D(\vec{u}, N)$, on compare deux fonctions de partition à la Boltzmann, celle avec comme condition aux limites l'absence de matière au

bord,

$$Z = \sum_{\sigma: D(\vec{u}, N) \rightarrow \pm 1, \sigma = -1 \text{ sur } \partial D(\vec{u}, N)} e^{-\frac{H(\sigma)}{T}},$$

et celle où la condition aux limites est absence de matière sur la face avant $\partial^- D$ (lorsqu'on regarde dans la direction $\vec{u}$) et matière sur la face arrière $\partial^+ D$,

$$Z' = \sum_{\sigma: D(\vec{u}, N) \rightarrow \pm 1, \sigma = \pm 1 \text{ sur } \partial^\pm D} e^{-\frac{H(\sigma)}{T}}.$$

On définit la tension superficielle dans la direction $\vec{u}$ par

$$A(\vec{u}) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^2} \log\left(\frac{Z}{Z'}\right).$$

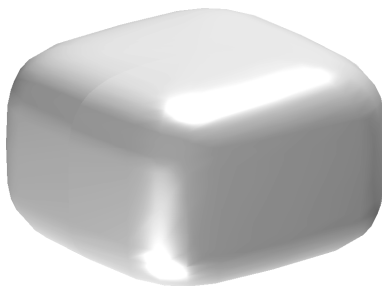
La condition aux limites qui définit Z' tend à faire augmenter l'énergie des configurations (puisque l'on impose à σ des valeurs opposées le long des faces avant et arrière), donc $Z' < Z$, et ce d'autant plus que l'effet de la condition aux limites est fort. Autrement dit, $A(\vec{u})$ mesure la sensibilité à une condition aux limites imposant des signes opposés sur les faces avant et arrière d'un cube orienté suivant $\vec{u}$, c'est bien ce que l'on attend de la tension superficielle.

Théorème 5 (Th. Bodineau, D. Ioffe, Y. Velenik, [BIV]). *On suppose que M est le réseau carré $\mathbb{Z}^3 \subset \mathbb{R}^3$. Soit $T < T_c$. Soit δ tel que $d^*(T) < \delta < 1$. Lorsque N tend vers l'infini, conditionnellement à l'évènement $\{d(\sigma) \geq \delta\}$, après translation et homothétie, l'ensemble des sites occupés par la matière converge en loi vers la forme de Wulff associée à la tension superficielle A .*

Autrement dit, si on impose une concentration supérieure à la densité de vapeur saturante, le gaz précipite en un solide qui prend une forme bien déterminée.

Ce résultat est l'aboutissement du travail d'un grand nombre de personnes, voir [C2]. Pour le problème analogue en dimension 2, dans le modèle le plus simple, la tension de surface est connue exactement. Quand T tend vers T_c , la forme de Wulff converge vers un disque. En dimension 3, on ne dispose que d'un développement asymptotique à basse température. La forme de Wulff est un cube à arêtes et coins arrondis, un peu comme un dé à

jouer : les faces sont planes, mais se raccordent le long des arêtes et au voisinage des sommets au moyen de surfaces courbes qui peuvent être décrites explicitement, [CK]. Les physiciens du solide pensent que, contrairement à la dimension 2, les facettes planes disparaissent avant la température critique T_c .



Forme de Wulff à très basse température (R. Cerf)

Raphaël Cerf a montré que d'autres modèles microscopiques, comme la percolation de Bernoulli, donnent des résultats similaires, [C1].

Lorsque la température tend vers 0, la tension superficielle du modèle d'Ising converge vers celle du modèle naïf du paragraphe 5.2. En l'occurrence, l'ensemble M est le réseau carré $\mathbb{Z}^3 \subset \mathbb{R}^3$ (points à coordonnées entières), les liaisons relient des paires de points dont exactement une coordonnée diffère d'une unité, l'énergie de liaison est la même pour toutes, le théorème 3 est un jeu d'enfant dans cet exemple.

6 Pourquoi un cristal serait-il périodique ?

6.1 La restriction cristallographique

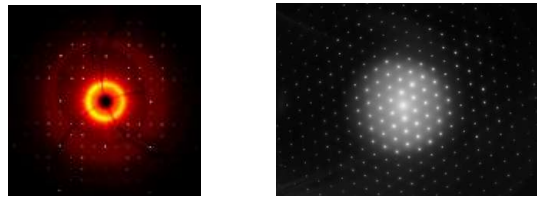
On continue avec le modèle d'un cristal périodique comme un ensemble discret de points dans l'espace euclidien qui est laissé stable par le groupe engendré par trois translations linéairement indépendantes. Le groupe complet des symétries du cristal peut comporter en sus des isométries affines dont la partie linéaire n'est pas l'identité. Il y a de sévères restrictions sur cette partie linéaire, comme Haüy lui-même l'a remarqué, [H2]. Dans la base de $\mathbb{R}^3$ donnée par les trois translations, les parties linéaires ont des matrices à coefficients entiers. En particulier, leur trace est un nombre entier. Or si

L est la matrice d'une rotation vectorielle d'angle $\theta \in [0, \pi]$, sa trace vaut $1 + 2 \cos \theta$. Comme $2 \cos \theta$ est compris entre -2 et 2 , s'il est entier, les valeurs que $\cos \theta$ peut prendre sont $-1, -\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 1$, ce qui donne pour θ les valeurs $0, \frac{\pi}{3}, \frac{\pi}{2}, \frac{2\pi}{3}, \pi$.

Proposition 7 (Restriction cristallographique). *Si une rotation vectorielle est la partie linéaire d'une isométrie qui est une symétrie d'un cristal périodique, alors elle est d'ordre 2, 3, 4 ou 6.*

Pendant deux siècles, cette règle a fait partie du bréviaire des cristallographes.

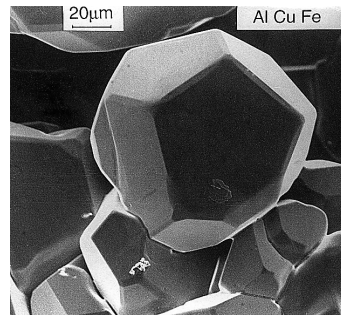
La symétrie du cristal est reflétée par la *figure de diffraction* obtenue en éclairant le cristal par rayons X.



Alors comment expliquer que la figure de diffraction ci-dessous présente une symétrie d'ordre 5 ? Et le monocristal d'un alliage d'aluminium, de cuivre et de fer, à la forme dodécaédrale ?



Figure de diffraction



Alliage $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$, Cliché Annick Quivy
(CECM / CNRS de Vitry sur Seine, 1992)

6.2 Quasi-périodicité

Le monocristal est un empilement discret, mais non périodique, d'atomes. La figure de diffraction qu'il produit semble ponctuelle, i.e. comporte des pics tellement étroits qu'on pourrait idéalement les croire ponctuels. La figure de diffraction représente le carré du module d'une amplitude qui est la transformée de Fourier de la fonction (généralisée) qui décrit l'empilement (un pic infini par atome). Les fonctions dont la transformée de Fourier est ponctuelle ont été étudiées depuis près d'un siècle : celles qui sont continues sont les fonctions *presque périodiques* du danois Harald Bohr (1924), voir [Bh]. Celles de carré intégrable en moyenne sont les fonctions presque périodiques généralisées du mathématicien russe Abram Besicovitch (1926), [Bs]. Bien avant ces auteurs, le mathématicien estonien Piers Bohl (en 1893, [Bl]) et, indépendamment, l'astronome français Ernest Esclangon (en 1902, [E1]) avaient introduit le concept de fonction quasi-périodique. Une fonction f d'une variable réelle est *quasi-périodique* (voir [E2]) si elle s'écrit

$$f(t) = g(\omega_1 t, \dots, \omega_p t),$$

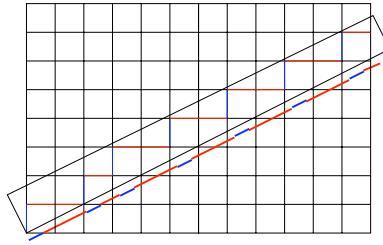
où g est une fonction de p variables, périodique de période 2π par rapport à chaque variable. Sa transformée de Fourier est alors une somme de pics placés aux points du sous-groupe engendré par les fréquences fondamentales ω_i . Cet ensemble est dense (il est présent dans tout intervalle de $\mathbb{R}$), mais les intensités des pics décroissant rapidement, l'oeil n'en voit qu'un nombre fini à la fois, d'où l'impression d'une figure de diffraction discrète. Les fonctions presque périodiques sont plus générales. En quelque sorte, leurs pics de diffraction sont portés par un groupe engendré par une infinité de fréquences fondamentales. Les deux notions s'étendent immédiatement à l'espace $\mathbb{R}^3$. Par exemple, une fonction de trois variables quasi-périodique est la restriction à un sous-espace vectoriel de dimension 3 d'une fonction périodique sur $\mathbb{R}^{3p}$. L'idée féconde d'Esclangon est que la quasi-périodicité est la trace sur un sous-espace de dimension 3 d'un phénomène périodique qui se déroule en dimension supérieure.

Cette théorie suggère un procédé pour construire des cristaux quasi-périodiques : partir d'un cristal périodique M_{3p} dans l'espace euclidien de dimension $3p$, et le couper par un plan E de dimension 3. L'intersection $E \cap M_{3p}$ étant en général vide, il convient d'épaissir E en translatant le long de E un polyèdre F (baptisé *fenêtre*), et en projetant orthogonalement sur E l'intersection $(E + F) \cap M_{3p}$. Cette méthode, inaugurée par Nicolaas G. de

Bruijn, [dB], a été développée par de nombreux auteurs, voir l'excellent livre de Marjorie Senechal [Se]. L'exemple qui suit est dû aux physiciens Peter Kramer et Roberto Neri, [KN].

Le groupe des symétries directes de l'icosaèdre régulier (ou du dodécaèdre, c'est le même) permute les 6 droites vectorielles passant par ses sommets. Il agit donc sur la somme directe de ces 6 droites. Cela définit une représentation linéaire du groupe qui préserve le réseau des points à coordonnées entières $\mathbb{Z}^6 \subset \mathbb{R}^6$. L'application linéaire qui à un 6-uplet de vecteurs (un dans chaque droite) associe leur somme (comme vecteur de $\mathbb{R}^3$) est équivariante, son noyau E est un sous-espace vectoriel invariant de dimension 3. Les équations qui le définissent ne sont pas à coefficients entiers, car le nombre d'or s'en mêle, et E ne contient aucun vecteur entier non nul. En choisissant une fenêtre invariante, on obtient après intersection et projection sur E un cristal quasi-périodique possédant la symétrie de l'icosaèdre. On démontre que la figure de diffraction obtenue est ponctuelle et possède une symétrie icosaédrale. Il est probable (mais, à ma connaissance, cela n'a pas encore été démontré, que ce soit dans l'un ou l'autre des modèles de la section 5) que les monocristaux correspondants puissent, pour des valeurs bien choisies des paramètres, être de forme dodécaédrale.

On illustre la méthode de projection en une dimension (au lieu de 3). Pour obtenir un pavage non périodique de la droite, on prend une droite oblique D dans le plan pavé par des carrés. La fenêtre est un carré. En la translatant le long de la droite, on obtient une tranche. On projette orthogonalement sur D les sommets et arêtes contenus dans la tranche. Les arêtes verticales donnent de petits segments bleus, les arêtes horizontales donnent de longs segments rouges.



6.3 Et l'icosaèdre ?

A ma connaissance, on n'a pas encore observé de quasi-cristaux en forme d'icosaèdre régulier. En revanche, de nombreux virus possèdent une capside

Bacteriophage
Phi X 174

3D Surface Model

Author(s):
D. H. KENNA, D. JIA, P.
WILDMANN, L. HAO,
W. C. HESTERMAN (YTM)
ACTA CRYSTALLOGR.
SECT. D VOL. 413

DOI ENTRY: 28PA

Refined by: Cao
Structure: 2015
DOI: 10.1107/S1362137515000000

1-Y. 5088

Cela a t'il quelque chose à voir avec les quasicristaux? Sans doute non. D'après Francis Crick et James Watson (1957), [CW], c'est probablement l'économie d'information génétique qui favorise les formes symétriques. Un virus se reproduit d'autant plus vite qu'il est petit, et donc que son ADN est court. Le codage de 20 molécules identiques, destinées à s'assembler comme les faces d'un icosaèdre, prend moins de place.

Il existe des matériaux amorphes, des matériaux cristallins mais non périodiques. L'ordre périodique n'est donc pas une nécessité dans la nature. Néanmoins, les molécules qui cristallisent sont très nombreuses, et presque toutes les formes possibles de symétrie périodique sont observées. Il reste donc un mécanisme à élucider. Le fait, prouvé en 1998 par Thomas Hales, [Ha], que la densité maximale pour un empilement de sphères dures en dimension 3 est réalisée par des empilements périodiques, constitue peut-être un élément de réponse.

7.1 Solution de l'exercice 1, l'exemple de Curie

22

donc $h_1/\sqrt{3} < h_2 < \sqrt{3}h_1$. Soit S_1 (resp. S_2) l'aire totale de la partie visible du cube (resp. de l'octaèdre). Alors le volume du cuboctaèdre vaut $V = \frac{1}{3}(h_1S_1 + h_2S_2)$.

Premier cas : $\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{h_2}{h_1} < \frac{2}{\sqrt{3}}$. Dans ce cas, le cube perce chaque face de l'octaèdre suivant un triangle équilatéral dont le côté vaut $g = \sqrt{6}(\sqrt{3}h_1 - h_2)$ et l'aire $\frac{\sqrt{3}}{4}g^2$. Le cube a pour côté $2h_1$, donc son aire vaut $24h_1^2$. Chaque face du cube est amputée de quatre triangles rectangles isocèles d'hypoténuse g et d'aire $\frac{g^2}{4}$. Il vient $S_1 = 24h_1^2 - 6g^2$, $S_2 = 2\sqrt{3}g^2$,

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{3}(h_1S_1 + h_2S_2) \\ &= \frac{1}{3}(24h_1^3 - 6h_1g^2 + 2\sqrt{3}g^2h_2) \\ &= 8h_1^3 - \frac{\sqrt{2}}{3}g^3, \end{aligned}$$

$$dV = 24h_1^2dh_1 - \sqrt{2}g^2dg.$$

D'autre part, l'énergie de surface vaut

$$\begin{aligned} E &= A_1S_1 + A_2S_2 \\ &= 24A_1h_1^2 + (-6A_1 + 2\sqrt{3}A_2)g^2, \end{aligned}$$

puis

$$dE = 48A_1h_1dh_1 + 2(-6A_1 + 2\sqrt{3}A_2)gdg.$$

La condition d'extremum relatif est que les formes linéaires dE et dV sont proportionnelles. Il vient

$$\frac{48A_1h_1}{24A_1h_1^2} = \frac{12A_1 - 4\sqrt{3}A_2}{\sqrt{2}g^2},$$

puis, après simplification,

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}.$$

On peut présenter cette dernière étape de façon plus élégante (comparer au paragraphe 7.2). En effet,

$$\begin{aligned}
h_1 dS_1 + h_2 dS_2 &= h_1(48h_1 dh_1 - 12g dg) + 4\sqrt{3}h_2 g dg \\
&= 48h_1^2 dh_1 - 4\sqrt{3}(\sqrt{3}h_1 - h_2)g dg \\
&= 48h_1^2 dh_1 - \sqrt{2}g^2 dg \\
&= 2dV,
\end{aligned}$$

alors que $dE = A_1 dS_1 + A_2 dS_2$. Comme les formes linéaires dS_1 et dS_2 sont linéairement indépendantes, la condition d'extremum lié saute aux yeux : $\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}$.

On peut éviter d'avoir recours au théorème des extrema liés en considérant que la condition V constant détermine h_1 comme fonction croissante de g , et donc de S_2 . Alors h_2 , S_1 et E deviennent des fonctions de S_2 . De

$$0 = 2dV = h_1 dS_1 + h_2 dS_2,$$

on tire

$$\frac{dS_1}{dS_2} = -\frac{h_2}{h_1},$$

puis

$$\begin{aligned}
\frac{dE}{dS_2} &= A_1 \frac{dS_1}{dS_2} + A_2 \\
&= A_1 \left(\frac{A_2}{A_1} - \frac{h_2}{h_1} \right).
\end{aligned}$$

Si $\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{A_2}{A_1} < \frac{2}{\sqrt{3}}$, E , vue comme fonction de $\frac{h_2}{h_1}$, décroît jusqu'à un minimum atteint lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}$, puis croît. Si $\frac{A_2}{A_1} \leq \frac{1}{\sqrt{3}}$, E est fonction décroissante de S_2 , mais fonction croissante de $\frac{h_2}{h_1}$, elle atteint son minimum lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque l'octaèdre est inscrit dans le cube. Si $\frac{A_2}{A_1} \geq \frac{2}{\sqrt{3}}$, E est fonction croissante de S_2 , décroissante de $\frac{h_2}{h_1}$, elle atteint son minimum lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{2}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque des arêtes de l'octaèdre coupent des arêtes du cube.

Deuxième cas : $\frac{2}{\sqrt{3}} < \frac{h_2}{h_1} < \frac{3}{\sqrt{3}}$. Dans ce cas, l'octaèdre perce chaque face du cube suivant un carré de demie diagonale $\sqrt{3}h_2 - h_1$, et donc de

côté $f = \sqrt{2}(\sqrt{3}h_2 - h_1)$. Le côté de l'octaèdre vaut $\sqrt{6}h_2$ donc son aire vaut $12\sqrt{3}h_2^2$. Chaque face de l'octaèdre est amputée de trois triangles équilatéraux de côté f , donc d'aire $\frac{\sqrt{3}}{4}f^2$. Il vient $S_1 = 6f^2$, $S_2 = 12\sqrt{3}h_2^2 - 6\sqrt{3}f^2$,

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{3}(h_1S_1 + h_2S_2) \\ &= \frac{1}{3}(6h_1f^2 + 12\sqrt{3}h_2^3 - 6\sqrt{3}f^2h_2) \\ &= 4\sqrt{3}h_2^3 - \sqrt{2}f^3, \end{aligned}$$

$$dV = 12\sqrt{3}h_2^2dh_2 - 3\sqrt{2}f^2df.$$

D'autre part, l'énergie de surface vaut

$$\begin{aligned} E &= A_1S_1 + A_2S_2 \\ &= 6(A_1 - \sqrt{3}A_2)f^2 + 12\sqrt{3}A_2h_2^2, \end{aligned}$$

$$dE = 12(A_1 - \sqrt{3}A_2)fdf + 24\sqrt{3}A_2h_2dh_2.$$

La condition d'extremum relatif donne

$$\frac{(A_1 - \sqrt{3}A_2)f}{-\sqrt{2}f^2} = \frac{\sqrt{3}A_2h_2}{2\sqrt{3}h_2^2},$$

d'où, après simplification,

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}.$$

De nouveau, à V constant, on peut voir E comme fonction de S_1 et trouver que

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dS_1} &= A_1 + A_2 \frac{dS_2}{dS_1} \\ &= A_2 \left(\frac{A_1}{A_2} - \frac{h_1}{h_2} \right). \end{aligned}$$

Si $\frac{2}{\sqrt{3}} < \frac{A_2}{A_1} < \frac{3}{\sqrt{3}}$, E , vue comme fonction de $\frac{h_2}{h_1}$, décroît jusqu'à un minimum atteint lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}$, puis croît. Si $\frac{A_2}{A_1} \leq \frac{2}{\sqrt{3}}$, E est fonction croissante

de S_1 et de $\frac{h_2}{h_1}$, elle atteint son minimum lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{2}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque des arêtes de l'octaèdre coupent des arêtes du cube. Si $\frac{A_2}{A_1} \geq \frac{3}{\sqrt{3}}$, E est fonction décroissante de S_1 et de $\frac{h_2}{h_1}$, elle atteint son minimum lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{3}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque le cube est inscrit dans l'octaèdre.

Il reste à combiner les deux études de cas. Si $\frac{A_1}{A_2} \leq \frac{1}{\sqrt{3}}$, i.e. $\frac{A_2}{A_1} \geq \frac{3}{\sqrt{3}}$, alors à V constant, E est fonction décroissante de $\frac{h_2}{h_1}$ sur tout l'intervalle $[\frac{1}{\sqrt{3}}, \sqrt{3}]$, son minimum est atteint lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{3}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque le cube est inscrit dans l'octaèdre, la forme d'équilibre est un cube.

Si $\frac{A_1}{A_2} \geq \sqrt{3}$, i.e. $\frac{A_2}{A_1} \leq \frac{1}{\sqrt{3}}$, alors à V constant, E est fonction croissante de $\frac{h_2}{h_1}$ sur tout l'intervalle $[\frac{1}{\sqrt{3}}, \sqrt{3}]$, son minimum est atteint lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{1}{\sqrt{3}}$, i.e. lorsque l'octaèdre est inscrit dans le cube, la forme d'équilibre est un octaèdre.

Si $\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{A_1}{A_2} < \sqrt{3}$, i.e. $\frac{1}{\sqrt{3}} < \frac{A_2}{A_1} < \frac{3}{\sqrt{3}}$, E est monotone sur l'une des moitiés de l'intervalle (décroissante si c'est la moitié gauche, croissante s'il s'agit de la moitié droite), et atteint un unique minimum sur l'autre, lorsque $\frac{h_2}{h_1} = \frac{A_2}{A_1}$. Donc elle atteint bien un unique minimum sur l'intervalle entier. La forme d'équilibre est un cuboctaèdre.

7.2 Le raisonnement de Wulff

On se contente (comme l'a fait G. Wulff) de présenter un raisonnement imparfait généralisant les exemples traités par Curie. On se donne un polyèdre étoilé par rapport à l'origine, et on le déforme en déplaçant les faces parallèlement à elles-mêmes. Chaque face F_i est caractérisée par la direction de sa normale sortante $\vec{u}_i$ et par sa distance algébrique h_i à l'origine. On note $A_i = A(\vec{u}_i)$ et S_i l'aire de F_i (c'est une fonction des distances h_j). Alors le volume du polyèdre est donné par la formule

$$V = \sum_i \frac{1}{3} h_i S_i,$$

et l'énergie de surface par

$$E = \sum_i A_i S_i.$$

On différencie par rapport aux inconnues h_i . Il vient

$$dV = \frac{1}{3} \sum_i (h_i dS_i + S_i dh_i), \quad dE = \sum_i A_i dS_i.$$

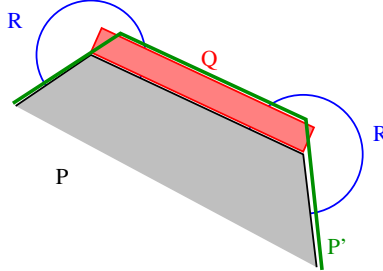
Or lorsqu'on fait varier une seule des inconnues h_i à la fois, la variation du volume est, au premier ordre, proportionnelle à l'aire de la face F_i , donc

$$dV = \sum_i S_i dh_i.$$

En effet, augmentons h_i d'une petite quantité positive ϵ . Notons P le polyèdre initial, P' le polyèdre dans lequel h_i est remplacé par $h_i + \epsilon$, Q le prisme de base la face F_i , de hauteur ϵ , posé sur P . Alors P' est proche de la réunion $P \cup Q$. Pour être précis, notons R le 2ϵ -voisinage tubulaire de la réunion des arêtes de F_i (i.e. le lieu des points qui sont à distance au plus 2ϵ de l'une des arêtes de F_i). Alors

$$P' \subset P \cup Q \cup R \quad \text{et} \quad P \cup Q \subset P' \cup R.$$

Lorsque ϵ tend vers 0, le volume de R est de l'ordre de $4\pi\epsilon^2 \text{longueur}(\partial F_i)$, donc il ne contribue pas à la dérivée du volume de P' par rapport à ϵ . Seul contribue le volume de Q , qui vaut exactement $\epsilon \text{aire}(F_i) = \epsilon S_i$.



En comparant les deux expressions de dV , il vient

$$dV = \frac{1}{2} \sum_i h_i dS_i.$$

Les polyèdres qui minimisent absolument l'énergie de surface satisfont la condition d'extremum $dE = 0$. Ici, on cherche les minima sous contrainte de volume. On applique le théorème des extrema liés. La condition d'extremum lié consiste à écrire que les formes différentielles dE et dV sont proportionnelles, i.e. $dE = \lambda dV$ (le réel λ s'appelle un *multiplieur de Lagrange*). Si les différentielles dS_i étaient linéairement indépendantes, on concluerait directement que pour tout i , $h_i = \lambda A_i$, autrement dit, qu'à une homothétie de rapport λ près, les faces du polyèdre sont portées par les plans $P(\vec{u}_i)$. Ce n'est

pas vrai, puisqu'en translatant la forme de Wulff, on obtient un extremum lié non homothétique à la forme de Wulff. Pour tout vecteur $\vec{v}$, la combinaison linéaire $\sum_i \vec{v} \cdot \vec{u}_i dS_i$ est nulle (en effet, c'est la dérivée du volume lorsqu'on translate le polyèdre dans la direction $\vec{v}$).

Faisons l'hypothèse que ce sont les seules relations linéaires entre les dS_i . Dans ce cas (algèbre linéaire), il existe un vecteur $\vec{v}$ tel que pour tout i ,

$$h_i = \lambda A_i + \vec{v} \cdot \vec{u}_i.$$

Autrement dit, quitte à translater par $\vec{v}$ et dilater de λ , un polyèdre extrêmal est donné par la construction de Wulff.

L'hypothèse faite me semble suspecte. En effet, le raisonnement devrait s'appliquer aussi dans le cas où la tension de surface est constante, et prouver qu'une surface fermée à courbure moyenne constante est une sphère, interdisant un exemple comme le tore de Wente. Il pourrait aussi s'appliquer aux surfaces à courbure moyenne constante triplement périodiques, et nous savons encore qu'il n'y a pas que les collections périodiques de sphères.

7.3 Du théorème de Brunn-Minkowski à celui de Wulff

Théorème 6 (Hermann Brunn, [Br]). *Soient D et D' deux corps dans l'espace euclidien de dimension n . Pour $t \in [0, 1]$, notons*

$$D + D' = \{x + x' \mid x \in D, x' \in D'\}.$$

Alors

$$\text{volume}(D + D')^{1/n} \geq \text{volume}(D)^{1/n} + \text{volume}(D')^{1/n}.$$

Pour une preuve du théorème de Brunn-Minkowski, on pourra consulter [Be] dans le cas des corps convexes, [BZ] pour le cas général. Ce théorème a eu une filiation considérable, voir [L].

Comment déduire le théorème de Wulff (cas particulier des polyèdres) du théorème de Brunn-Minkowski.

(D'après Hermann Minkowski, [M] page 125). Soit $D' = W_A$ la forme de Wulff. Etant donné $t > 0$, soit tD' son homothétique,

$$tD' = \{tx \mid x \in D'\}.$$

Considérons d'abord un demi-espace D , de vecteur unitaire normal sortant $\vec{u}$. L'ensemble $D + tD'$ est à nouveau un demi-espace, bordé par un plan situé à distance du bord de D au plus égale à $tA(\vec{u})$. Plus généralement, si D est un polyèdre convexe, $D + tD'$ s'obtient, en première approximation, en épaississant chaque face F_i de D d'une largeur tA_i . La description est plus délicate au voisinage des arêtes et des sommets de D , mais cela ne contribue au volume de $D + tD'$ que par des termes d'ordres supérieurs à 1. On a donc

$$\limsup_{t \rightarrow 0} \frac{\text{volume}(D + tD') - \text{volume}(D)}{t} \leq \sum_i A_i S_i = E(D).$$

Si on note $f(t) = \text{volume}(D + tD')^{1/n}$, on a en quelque sorte montré que la dérivée en 0 de la puissance n -ème f^n est $\leq E(D)$. Or le théorème de Brunn-Minkowski donne

$$\text{volume}(D + tD')^{1/n} \geq \text{volume}(D)^{1/n} + t \text{volume}(D')^{1/n},$$

d'où, en faisant tendre t vers 0,

$$f'(0) \geq \text{volume}(D')^{1/n}.$$

Il vient

$$E(D) \geq (f^n)'(0) = n f(0)^{n-1} f'(0) \geq n \text{volume}(D)^{\frac{n-1}{n}} \text{volume}(D')^{1/n}.$$

L'égalité à lieu pour les homothétiques de la forme de Wulff D' . Par conséquent, si $\text{volume}(D) = \text{volume}(\lambda D')$, alors

$$E(D) \geq n \lambda^{n-1} \text{volume}(D') = \lambda^{n-1} E(D') = E(\lambda D').$$

Cette preuve n'est pas complète. Il faut montrer que l'énergie de surface est bien définie pour un corps convexe quelconque (et en particulier, pour la forme de Wulff).

Références

- [Be] Marcel Berger, *Géométrie. Vol. 3. Convexes et polytopes, polyèdres réguliers, aires et volumes*. CEDIC-Fernand-Nathan, Paris (1977).
- [Bh] Harald Bohr, *Fastperiodische Funktionen*. Ergebnisse d. Math. 1, Nr. 5, IV +96 S. 10 Abb (1932).

- [BIV] Thierry Bodineau, Dmitri Ioffe, Yvan Velenik, *Rigorous probabilistic analysis of equilibrium crystal shapes*. Probabilistic techniques in equilibrium and nonequilibrium statistical physics. J. Math. Phys. **41**, no. 3, 1033–1098 (2000).
- [Bl] Piers Bohl, *Über die Darstellung von Functionen einer Variabeln durch trigonometrische Reihen mit mehreren einer Variabeln proportionalen Argumenten*. Jurjew (Dorpat). E. J. Karow. 31 S. 4° (1893).
- [BMP] Michel Boileau, Gregor Masbaum, Pierre Pansu, *Groupes et géométrie*. SMF Journée Annuelle 2003. Société Mathématique de France, Paris, (2003).
- [Br] Hermann Brunn, *Über Ovale und Eiflächen*. Inaug. Diss. München (1887).
- [Bs] Abram S. Besicovitch, *On generalized almost periodic functions*. Proceedings L. M. S. (2) **25**, 495–512 (1926).
- [BSS] Thierry Bodineau, Roberto H. Schonmann, Senya Shlosman, *3D crystal : how flat its flat facets are ?* Comm. Math. Phys. **255**, no. 3, 747–766 (2005).
- [BZ] Yuri Burago, Viktor A. Zalgaller, *Geometric inequalities*. Grundlehren der Mathematischen Wissenschaften **285**. Springer Series in Soviet Mathematics. Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [C1] Raphaël Cerf, *Large deviations for three dimensional supercritical percolation*. Astérisque **267**. Paris : Société Mathématique de France. vi, 177 p. (2000).
- [C2] Raphaël Cerf, *The Wulff crystal in Ising and percolation models*. Lectures from the 34th Summer School on Probability Theory held in Saint-Flour, July 6–24, 2004. Lecture Notes in Mathematics, **1878**. Springer-Verlag, Berlin (2006).
- [CK] Raphaël Cerf, Richard Kenyon, *The low-temperature expansion of the Wulff crystal in the 3D Ising model*. Comm. Math. Phys. **222**, no. 1, 147–179 (2001).
- [Cu] Pierre Curie, *Sur la formation des cristaux et sur les constantes capillaires de leurs différentes faces*. Bull. Soc. Minéral. France **5**, 145–150 (1885).
- [CW] Francis H. C. Crick, James D. Watson, *Structure of small viruses*. Nature **177**, 473–5 (1957).

- [dB] Nicolaas G. de Bruijn, *Algebraic theory of Penrose's nonperiodic tilings of the plane. I, II.* Nederl. Akad. Wetensch. (Indag. Math.) **43**, no. 1, 39–52, 53–66 (1981).
- [DD] Amy Dahan-Dalmédico, *La notion de pression : de la métaphysique aux diverses mathématisations. Causalité et statut des hypothèses.* La mathématisation 1780–1830. Rev. Histoire Sci. **42**, no. 1-2, 79–108 (1989).
- [DVP] Elisabeth Dubois-Violette, Brigitte Pansu, *International Workshop on Geometry and Interfaces (Aussois, 1990).* J. Physique **51** (1990), no. 23, Suppl. Colloq. C7.
- [E1] Ernest Esclangon, *Sur une extension de la notion de périodicité.* C. R. Acad. Sci. Paris **135**, 891–894 (1902).
- [E2] Ernest Esclangon, *Les fonctions quasi-périodiques.* (Thèse) Paris : Gauthier-Villars. 288 S. 4° (1904).
- [G] J. Carl Friedrich Gauss, *Principia generalia theoriae figurae fluidorum in statu aequilibræ.* C.F. Gauss Werke, Band **5**, 29–77, Teubner (1877).
- [Gi] J. Willard Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances.* Complete works, second edition, Vol. 1, 55–353, Yale University Press (1948).
- [Gr] Misha Gromov, *Asymptotic invariants of infinite groups.* Geometric group theory, Vol. 2 (Sussex, 1991), 1–295, London Math. Soc. Lecture Note Ser., **182**, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1993).
- [H1] René-Just Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux.* (1784).
- [H2] René-Just Haüy, *Traité de cristallographie (3 volumes).* Paris (1822).
- [Ha] Thomas C. Hales, *A proof of the Kepler conjecture.* Ann. Math. (2) **162**, No. 3, 1065–1185 (2005).
- [K] Herbert Knothe, *Contributions to the theory of convex bodies.* Michigan Math. J. **4**, 39–52 (1957).
- [KN] Peter Kramer, Roberto Neri, *On periodic and non-periodic space fillings obtained by projection.* Acta Cryst. A **40**, 580–587 (1984).
- [L] Michel Ledoux, *The concentration of measure phenomenon.* Mathematical Surveys and Monographs, **89**. American Mathematical Society, Providence, RI (2001).

- [M] Hermann Minkowski, *Über die Begriffe Länge, Oberfläche und Volumen*. Jahresber. Deutsch. Mathematikvereinigung **9**, 115–121 (1901). Gesammelte Abhandlungen, 2nd edition, Chelsea Publi. Company, New York (1967).
- [P] Pierre Pansu, *Profil isopérimétrique, métriques périodiques et formes d'équilibre des cristaux*. ESAIM/COCV, **4**, 631–667 (1999).
- [S1] Hermann A. Schwarz, *Beweis des Satzes, dass die Kugel kleinere Oberfläche besitzt, als jeder andere Körper gleichen Volumen*. Nachricht. Kön. Gesells. Wiss. Georg-Augustus Univ. Göttingen 51–60 (1883) et Gesammelte Math. Abh. Vol II, page 327.
- [S2] Hermann A. Schwarz, *Gesammelte Mathematische Abhandlungen*. Springer Verlag, Berlin (1890).
- [Se] Marjorie Senechal, *Quasicrystals and geometry*. Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [St] Jakob Steiner, *Sur le maximum et le minimum des figures dans le plan, la sphère et dans l'espace en général*. J. Reine Angew. Math. **24**, 92–152 (1842).
- [T] Jean E. Taylor, *Unique structure of solutions to a class of nonelliptic variational problems*. Differ. Geom. Stanford 1973, Part 1, Proc. Symp. Pure Math. **27**, 419–427 (1975).
- [We] Henry C. Wente, *Counterexample to a conjecture of H. Hopf*. Pacific J. Math. **121**, no. 1, 193–243 (1986).
- [Wu] Georg Wulff, *Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystalflächen*. Z. Krystall. Min. **34**, 449–530 (1901).