Les aspects prévisionnels en science des matériaux *

par Jean Rouxel

(Laboratoire de chimie des solides, associé au C.N.R.S. n° 279, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes Cedex)

Le concept (1) de « science des matériaux » est d'utilisation assez récente. Il permet de regrouper des scientifiques appartenant à des domaines divers tels que, notamment et principalement, la physique de la matière condensée, la chimie du solide et la métallurgie, la mécanique. Dans tous les pays, une telle appellation est largement utilisée. Bien qu'elle ne corresponde à aucune des grandes divisions « administratives » de la science telles qu'elles se pratiquent au C.S.C.U. ou au C.N.R.S., (il ne serait d'ailleurs pas forcément souhaitable d'y venir), nos organismes d'Etat lancent des actions en science des matériaux. La science des matériaux recouvre enfin une très importante part de l'activité industrielle.

Et pourtant, qui donc pourrait donner une définition claire de la science des matériaux ? Sans entrer dans des discussions stériles entre « matériaux » et « matière », il apparaît bien que la notion de matériau n'est pas aisée à définir. Peut-être le matériau se perçoit-il bien et se définit-il par sa finalité : on parlera de matériaux magnétiques, pour l'opto-électronique, de semi-conducteurs etc. Le mot matériau recouvre, en fait, dans son acception habituelle le composé et son comportement physique, lequel est le plus souvent ramené à sa propriété essentielle. Il y a dans « matériau », la matière et la propriété (figure 1). On le voit donc, déjà, le concept de matériau est un concept unificateur qui va associer physique et chimie. De par la notion de propriété qu'il sous-tend, il ne distingue pas non plus entre fondamental et appliqué, ou en tous cas, suggère à chaque fois des solutions de continuité entre ces deux aspects. Le domaine des matériaux, plus que tout autre probablement, souligne l'absurdité des tentatives pour opposer Recherche Fondamentale et Recherche Appliquée.

Matériau = Matière + Propriété

Figure 1. Matériau = Matière + Propriété.

Il me semble nécessaire de faire deux remarques « préalables » qui vont aider à mieux appréhender ce domaine de l'activité scientifique dans ce qu'il a d'essentiel. La première remarque est tout à fait banale : c'est, en effet, un lieu commun que de rappeler que la France n'est pas un pays particulièrement privilégié au niveau des ressources en matières premières. Mais, ceci valorise d'autant plus les efforts de recherche pour mettre au point les matériaux nouveaux que demandent aussi bien l'industrie de pointe (aéronautique, électronique, bio-médicale,...) que les industries de « masse » comme l'automobile. Dans ce domaine, à très forte valeur ajoutée, une recherche bien motivée et bien organisée pour perfectionner les matériaux anciens ou en produire de nouveaux, est capable de réduire considérablement la part représentée par le coût des matières premières et de rendre notre pays compétitif.

La deuxième remarque consiste à souligner que les matériaux sont

L'actualité chimique

présente à ses lecteurs

ses meilleurs vœux

pour l'année 1983

* *Extraits d'une Conférence prononcée à l'occasion du Centenaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, le mercredi 22 septembre 1982, à l'hôtel Hilton, à Paris.*

partout et qu'on ne sait jamais où aboutira un matériau mis au point dans un but très précis. Je prends un exemple : le développement de nombreux matériaux composites doit beaucoup à la mise au point des engins balistiques et notamment de la fusée Ariane. Mais, très vite, ces matériaux résistants, légers, voire thermoréfractaires (composites carbone-carbone) ont été utilisés par l'aéronautique : c'est ainsi que 4 000 hélicoptères Gazelle sont équipés de pales en fibre de verre de résine et que le rotor de l'hélicoptère Ecureuil est deux fois plus léger, coûte trois fois moins cher, comporte cinq fois moins de pièces, et demande moins de maintenance, que celui de l'Alouette (2). Quant aux composites carbone-carbone ils constituent le matériau de base des freins du Mirage 2000. Et maintenant, c'est l'industrie automobile, industrie de consommation courante, qui est concernée : pare-chocs de R 5, réalisation d'une nouvelle fourche de suspension par Peugeot, etc. Mais, ceci arrive aussi dans le domaine médical puisque l'on fabrique des prothèses du genou en carbone-carbone.

Les recherches sur les céramiques « thermomécaniques » sont à encourager car elles répondent à quatre objectifs : faire fonctionner des machines thermiques à plus haute température, améliorer le dessin de certains organes et faciliter le refroidissement, utiliser des fuels lourds trop corrosifs pour les métaux (soufre), économiser le nickel, le chrome, le cobalt que nous n'avons pas (3).

Le développement des communications dépend largement de celui des fibres optiques. Que dire des problèmes de stockage chimique de l'énergie ou de la recherche sur les matériaux supraconducteurs !

Le problème du stockage de l'énergie devient crucial à mesure que se développent les centrales nucléaires que l'on ne peut arrêter en période creuse, ou les sources intermittentes telles que le solaire ou les éoliennes. Le stockage chimique fait appel uniquement à des matériaux nouveaux. Il peut s'agir d'un stockage lourd. On utilisera, par exemple, le courant des centrales nucléaires pour électrolyser, la nuit, des solutions salines et stocker l'hydrogène. On a mis au point pour cela de véritables éponges à hydrogène telles que, par exemple, l'alliage $LaNi_5$. L'hydrogène est stocké dans les sites interstitiels de la structure (5). Il est récupéré, réversiblement, par chauffage doux. Il peut être question, aussi, d'un stockage plus léger (au niveau des quantités), ce sera un stockage électrochimique. Il faut alors mettre au point les matériaux cathodiques et anodiques nouveaux, les conducteurs ioniques à haute mobilité ionique, etc. Nous y reviendrons plus loin. Toujours dans le domaine de l'électricité, disons un mot de la cryoélectricité et des supraconducteurs dont la résistance devient nulle au dessous d'une certaine température critique et qui possèdent des propriétés magnétiques remarquables au niveau de la fabrication d'aimants à haut champ. Les « supra » vont peut être permettre d'augmenter la puissance des alternateurs jusqu'à 5 000 MVA et de diviser par deux, la masse des machines travaillant à puissance et vitesse égale. Un rotor modèle est actuellement à l'essai. Ils interviennent, également, au niveau du stockage de l'énergie, de son transport, peut-être bientôt au niveau de l'électronique grâce aux propriétés des jonctions Josephson. Le problème premier est que les T_c sont très basses. Le plus « haut » supraconducteur est Nb_3Ge qui a une T_c de 23 K. Comment alors gagner seulement 10 K pour abaisser considérablement le coût du fonctionnement ? Pour l'instant, le fluide cryogénique est l'hélium liquide. On travaille à 4 K avec du Nb-Ti, par exemple.

Ces simples exemples montrent, à la fois, l'intérêt extraordinaire des recherches en matériaux, et l'extrême diffusion de leurs retombées dans tous les domaines. Comment faire alors pour approcher, au plus près, le matériau que l'on veut obtenir avec telle ou telle propriété ?

Peut-être, en effet, précisément parce que le matériau se perçoit par sa finalité, et qu'il y a en arrière plan, de manière quasi permanente, une préoccupation d'applications potentielles, l'aspect prévisionnel va jouer pleinement dans ce domaine de la science. Les Organismes d'Etat, qui chercheront toujours à planifier plus ou moins la recherche, ou tout au moins à l'orienter, vont intervenir au travers d'Actions Concertées ou autres A.T.P., pour réclamer tel ou tel type de matériau dont on aurait besoin. On pouvait lire, encore récemment un appel d'offres ainsi rédigé : *« il est donc nécessaire de lancer une action de recherche pour combler cette lacune, en faisant progresser, plus particulièrement, nos connaissances fondamentales sur le frittage, procédé dont le développement devrait devenir un facteur important de l'économie nationale, d'autant plus qu'il permet, à la fois, de réaliser des économies de matières premières et d'énergie. Ce processus permet de développer, outre des aciers rapides ou spéciaux, des matériaux de haute valeur ajoutée tels que céramiques, superalliages ou matériaux de type semi-conducteurs »...*

On pourrait, d'ailleurs, se poser la question de savoir jusqu'où il est réellement possible de planifier la Recherche. Les papiers ne manquent pas à ce propos et un petit livre d'un chimiste qui se dit « ordinaire » en parle abondamment (5). Mais, ceci est un autre problème. Notre propos est celui de la Prévision. Y a-t-il vraiment un aspect prévisionnel en science des matériaux et jusqu'où va-t-il ? Après tout, ne peut-on pas dire que bien souvent la meilleure prévision en science est celle qui se fait après coup ? Combien d'entre nous n'ont-ils pas eu la tentation d'habiller d'aspects prévisionnels des découvertes purement fortuites ?

Si l'on veut alors parler de prévisionnel, je crois qu'il convient d'abord de voir s'il ne faudrait pas délimiter le champ d'application de cette notion. Le prévisionnel va impliquer un raisonnement susceptible d'expression logique, il se réfère très largement à un mode cartésien. Il va faire appel essentiellement à la rationalité. Ce faisant, on devrait éliminer de notre perspective, l'invention pure, gratuite, qui ouvre souvent un domaine insoupçonné, donc imprévisible, faisant se rencontrer des choses apparemment si lointaines que le raisonnement ne pouvait précisément imaginer cette rencontre. Il s'agit là de la découverte fortuite, souvent la plus importante. Cette chose « spontanée » est cependant nourrie par tout un substrat de connaissances et on pourrait d'ailleurs dire que si, apparemment, un schéma de logique prévisionnelle ne peut s'appliquer à l'invention elle-même, il s'applique peut-être à l'inventeur. Je veux dire par là qu'on peut sans doute prévoir chez quel type d'homme ce genre de découverte a le plus de chances d'intervenir. En ce sens élargi, il ne faut peut-être plus exclure la généralité, ou au moins une certaine généralité, de la prévision.

Quel type de chemin emprunte le chercheur des matériaux. Y a-t-il d'ailleurs une démarche propre ? Oui, une prévision est possible en science des matériaux ! Ceci est clair à l'intérieur d'un cadre donné si l'on peut admettre un processus quelconque de continuité, par exemple faire évoluer une propriété dans une série de matériaux. C'est le véritable domaine du prévisionnel répondant au schéma logique dont nous avons parlé. Les choses sont moins claires s'il y a discontinuité, discontinuité avec une famille chimique ou vis-à-vis d'un certain comportement physique. C'est le deuxième aspect où l'on côtoie l'invention fortuite et où la culture sous-jacente du chercheur, laquelle évidemment ne s'exprime pas de manière quantitative et même tout simplement n'est pas perçue le plus souvent de manière claire, joue un rôle essentiel. Ainsi, les phases de Chevrel (6) représentent d'un certain point de vue une découverte fortuite qui a eu un grand retentissement en science des matériaux et que l'on considérera comme a priori inattendue dans le domaine considéré. Pourtant, le composé Mo_3Se_4 n'a mené aux phases de Chevrel que parce que les chimistes concernés, bien au fait des processus d'insertion, ont imaginé, ou rêvé, qu'on pourrait peupler les canaux structuraux par tout un monde d'atomes de transition, de lanthanides, etc. (il y avait, d'ailleurs, dans le mémoire de thèse de Chevrel le mot « marée d'atomes de nickel », mot peu orthodoxe qui avait déconcerté le jury). Le cluster $[Mo_6]$, on le sait aussi, mais seulement confusément (il n'y a pas de loi exprimée : c'est une forme de subconscient scientifique), prédispose à la supraconductivité. Ainsi, le rêve est devenu réalité. Cette découverte, de type invention fortuite, relève peut-être du subconscient dont on a parlé, mais c'est un subconscient nourri de chimie et de physique ! Quelques équipes de chimie du solide auraient pu trouver ces phases, pas toutes !

S'il y a prévision, quelles en sont les conditions ? Il y d'abord la formation de l'homme, il y a ensuite les outils dont il pourra se servir.

La Science des matériaux associe chimistes, physiciens, mécaniciens, notamment, dans l'exploitation d'un domaine où chacun défriche une frange mais où la région la plus fructueuse est souvent une zone centrale où les différentes disciplines se recouvrent. Chacun doit connaître et comprendre le langage de l'autre. L'échange constant d'informations détermine, et motive tout à la fois, les nouvelles voies de recherche. Le chimiste est en amont du physicien quant à la création du matériau. Dans le mode prévisionnel, c'est lui qui a la responsabilité redoutable de créer le matériau, même si celui-ci a été imaginé par l'ensemble des deux. Tout repose, à ce niveau, sur le chimiste. Le physicien fera ensuite des études phénoménologiques, trouvera des lois et tentera, dans un stade ultérieur, de trouver des explications microscopiques, parfois d'ailleurs parce qu'à ce moment le chimiste aura posé la question : mais pourquoi donc a-t-on cette propriété ? De toutes façons, à ce niveau, les choses reviendront, ou devraient en tout cas revenir, vers le chimiste, qui doit les recycler en les intégrant dans son schéma de prévision. Dans cette relation physicien-chimiste, on progresse en spirale en repassant au même endroit mais en ayant avancé à chaque fois.

Ceci rejoint les problèmes très généraux dits de la fertilisation croisée ou du raisonnement par analogie. Savoir au moins utiliser les modes de raisonnement des disciplines adjacentes et pour cela ne pas les ignorer ! Quelques-uns de nos meilleurs chimistes du solide ne doivent-ils pas une part de leur originalité à leur formation métallurgique initiale ? Prigogine et André Dauzin écrivaient récemment (7) : *« Chose curieuse, au moment même où les hommes de science acquéraient de facto ce statut de principale force d'évolution, ils essayaient de se retrancher dans l'isolement de leurs spécialités et reniaient leur apport philosophique. Au lieu d'admettre la globalité de tout effort humain, de reconnaître comme fondamental le principe d'inséparabilité de la partie et du tout, la plupart des scientifiques tendaient à restreindre leur effort à des domaines techniques étroits sous le prétexte que seule cette condition de concentration permettait de respecter le principe d'objectivité. Beaucoup de signes annoncent que, dans les années à venir, nous allons assister à un retournement de cette situation d'isolement. La métamorphose de la science doit s'accompagner d'un retour à la capacité de passer, par croisement de la connaissance, d'une spécialité à une autre »...*

Pour ne pas compliquer les choses, revenons au dialogue essentiel, celui des physiciens et chimistes du solide. Ce dialogue suppose, en premier lieu, que chacun connaisse le langage et la demande de l'autre. Le chimiste doit apprendre de la physique. Le physicien doit savoir que le chimiste n'est pas là pour préparer des « produits », il fait de la chimie et ceci suppose en arrière plan toute une culture, même si celle-ci ne s'exprime pas le plus souvent de manière claire. Les choses ne sont pas facilitées non plus par le fait que physique et chimie sont des sciences d'inertie assez différente. Il peut s'écouler un temps très long avant que le chimiste n'obtienne ce cristal qu'on lui a demandé, et qui peut-être maintenant n'intéresse plus son interlocuteur ! Plaçons-nous à cet instant critique où le chimiste va imaginer le nouveau matériau. Il dispose éventuellement de renseignements physiques et d'un certain nombre d'outils qui lui sont, en principe, familiers, notamment la géométrie structurale et la liaison chimique.

Les aspects géométriques de la prévision

Dans une structure organisée, le chimiste a coutume de définir des polyèdres de coordination, sortes de zones d'influence mutuelle entre un élément et ses plus proches voisins. Il n'est pas rare de lire dans une publication que tel ou tel édifice est construit à partir d'unités qui sont des octaèdres, des tétraèdres, etc. Ces unités, il peut être tentant de les manipuler à la manière d'un jeu de construction. Là où les polyèdres étaient isolés on les fera partager des sommets puis des arêtes ou des faces. On peut imaginer des systèmes résultant d'une intercroissance de plages ayant un certain type d'arrangement et de zones ayant un autre type d'arrangement. On construira ainsi des édifices de style Henri IV où alternent bandeaux de briques et de pierres (figure 2). La figure 3 fait même apparaître une nette influence baroque. Mais ne pourrait-on y voir la manifestation d'une onde de densité de matière ? La formule chimique se calcule souvent *a priori*. Il en est ainsi des phases $M_nM'_{n-1}O_{3n-2}$ décrites de manière systématique par R. Collongues et qui font alterner des couches perovskites et des couches NaCl (8*a*). B. Raveau, à Caen, a également excellé dans la construction d'édifices de ce genre, par exemple à partir de blocs ReO_3 et de groupements P_2O_7 (8*b*). Les phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} peuvent se décrire sur la base de blocs rutile séparés par des franges fines, ou plans de cisaillement, de type Ti_2O_3. Ce faisant, le chimiste ne fait que copier la nature qui a multiplié ce genre d'opérations dans des familles telles que celles des silicates.

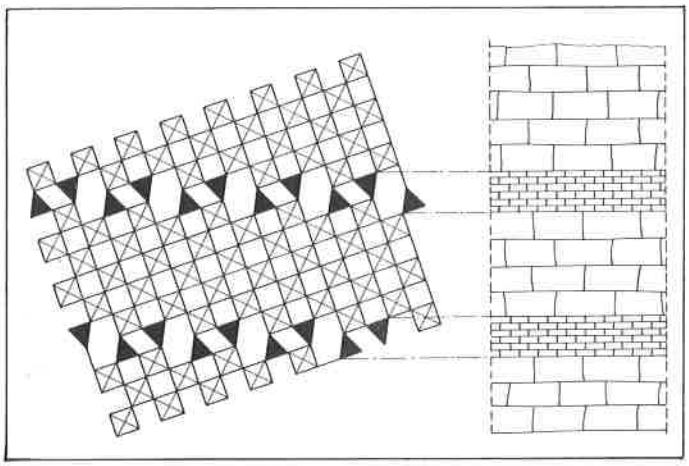


Figure 2. ...des constructions de style Henri IV où alternent bandeaux de briques et de pierres... Squelette du bronze $A_2P_8W_{32}O_{112}$ de B. Raveau.

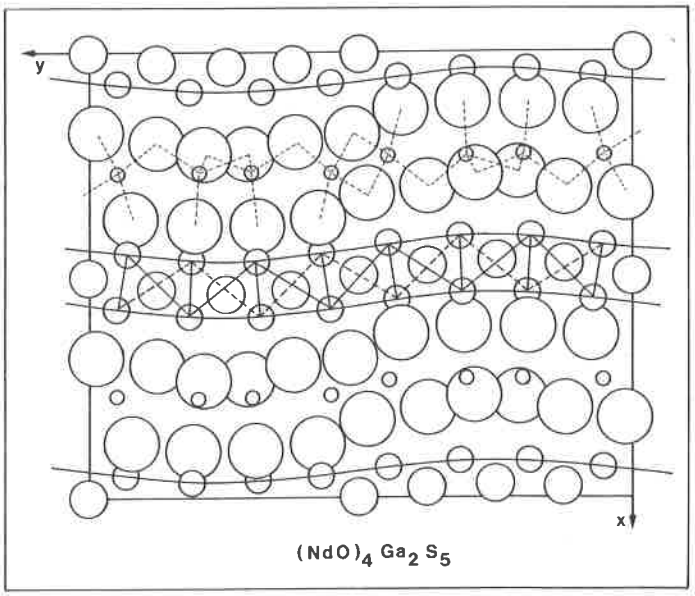


Figure 3. ...influence baroque, ou onde de densité de matière ?... $(NdO)_4GA_2S_5$ L.A. 200 Paris.

En changeant la géométrie, on changera, notamment, les interactions cation-cation avec les conséquences que l'on sait sur les propriétés magnétiques ou électriques.

Voici un autre exemple : $NbSe_2$ présente une structure en couches par association de prismes réguliers $[NbSe_6]$. Superposons de tels

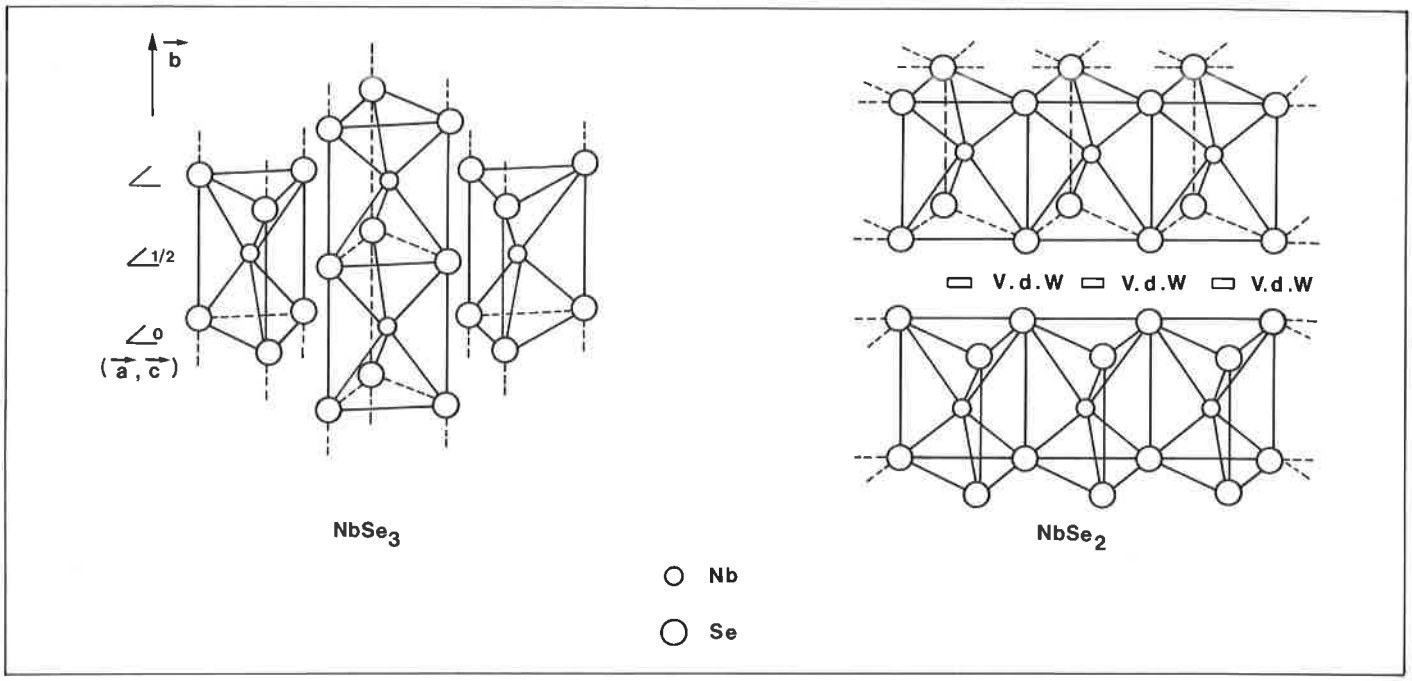


Figure 4. ...du bidimensionnel à l'unidimensionnel... L.A. 279 Nantes.

prismes de manière à obtenir des fibres $NbSe_{6/2}$ et non plus des feuillets $NbSe_{6/3}$. Nous obtenons le type structural $NbSe_3$. Comme le niobium ne peut pas présenter un degré d'oxydation VI, une arête Se-Se doit être contractée pour former une paire $(Se_2)^{--}$. La formulation sera $Nb^{4+}(Se^{--}Se_2^{--})$. Partant d'un modèle bidimensionnel, déjà remarquable par les effets de fluctuations électroniques associés à la basse dimensionnalité, nous avons envisagé un cheminement vers un édifice quasiunidimensionnel (figure 4) (9) dont l'intérêt physique est considérable. (Pour la petite histoire, il faut cependant avouer que $NbSe_3$ n'a pas été obtenu initialement de cette manière !). Ce genre de jeu de construction peut avoir des conséquences très importantes menant à des implications fondamentales ou appliquées remarquables. On sait, en effet, que dans les conducteurs de basse dimensionnalité peuvent se développer des instabilités structurales ou « Ondes de Densité de Charge » (O.D.C.) parce que la surface de Fermi possède de larges portions parallèles. Si nous considérons un conducteur 1D, la densité électronique en un point $\vec{r}$ s'exprime alors :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 (1 + \alpha \cos \vec{q} \cdot \vec{r})$$

où

- ρ_0 est la densité électronique moyenne comme en l'absence d'oscillation,
- α est la modulation de la densité électronique relativement à ρ_0 et
- $\vec{q}$ est le vecteur d'onde de l'oscillation.

Ce qui est important c'est que q est fixé par la géométrie de la surface de Fermi, il dépend des portions parallèles, et, en conséquence, il n'est pas nécessairement commensurable avec le réseau métallique initial. L'O.D.C. agit comme une force, tendant à mettre en accord position des ions métalliques et ventres de densité électronique de manière à minimiser l'énergie du système. Le résultat est l'apparition d'une surstructure, commensurable avec l'O.D.C., mais non commensurable avec le réseau initial. Voilà introduit, de manière bien simple mais parfaitement correcte, le problème nouveau de la non-commensurabilité en chimie. Si le système est très ionique, on pourra aller jusqu'à la formation de paires atomiques avec alternance de liaisons courtes et longues. C'est à nouveau le problème des ondes de densité de liaison, mais c'est aussi une transition isolant-métal. C'est le cas de NbS_3, comparé à $NbSe_3$ plus covalent. Il y a plusieurs formes de transition isolant-métal (Mott, Anderson, etc.), le modèle décrit ici correspond au type Peierls. Ces transitions auront, peut être bientôt, une grande importance technologique : dès que l'on saura en maîtriser la température. Dans le modèle présenté, le chimiste sait que la force de la liaison métal-métal, qui piège une densité électronique, autrement disponible pour une délocalisation métallique, dépend de l'extension des orbitales concernées (4*d* Nb ou 5*d* Ta), de leur peuplement, de l'ionicité des liaisons contiguës. On sait déjà agir, de cette manière, sur cette température. N'oublions pas non plus que les conducteurs de basse dimensionnalité, en se prêtant à une chimie d'intercalation par écartement des fibres ou feuillets qui les constituent, débouchent directement sur la mise au point de nouveaux générateurs électrochimiques (figure 5), de tamis moléculaires, catalyseurs, etc. Mais, nous avons déjà quitté l'approche purement géométrique qui nous avait guidé au départ. Une démarche purement géométrique trouve, en effet, très vite ses limites. Elle ne tient compte que des plus proches voisins. Elle ignore les électrons. Elle ne peut donc avoir de sens que dans l'hypothèse d'un effet quasi-isotrope des électrons, c'est-à-dire dans les deux cas extrêmes de localisation complète ou de délocalisation électronique totale : en d'autres termes, dans un modèle de liaisons ioniques ou métalliques bien isotropes. Et nous serons amenés ainsi, tout naturellement, à introduire la liaison chimique qui représente un stade de raisonnement à un niveau plus élevé.

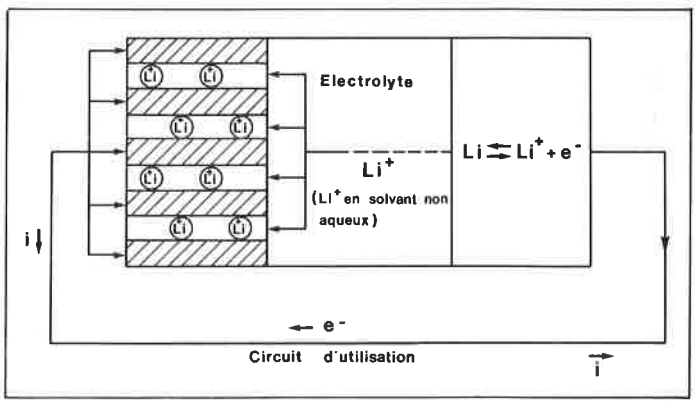


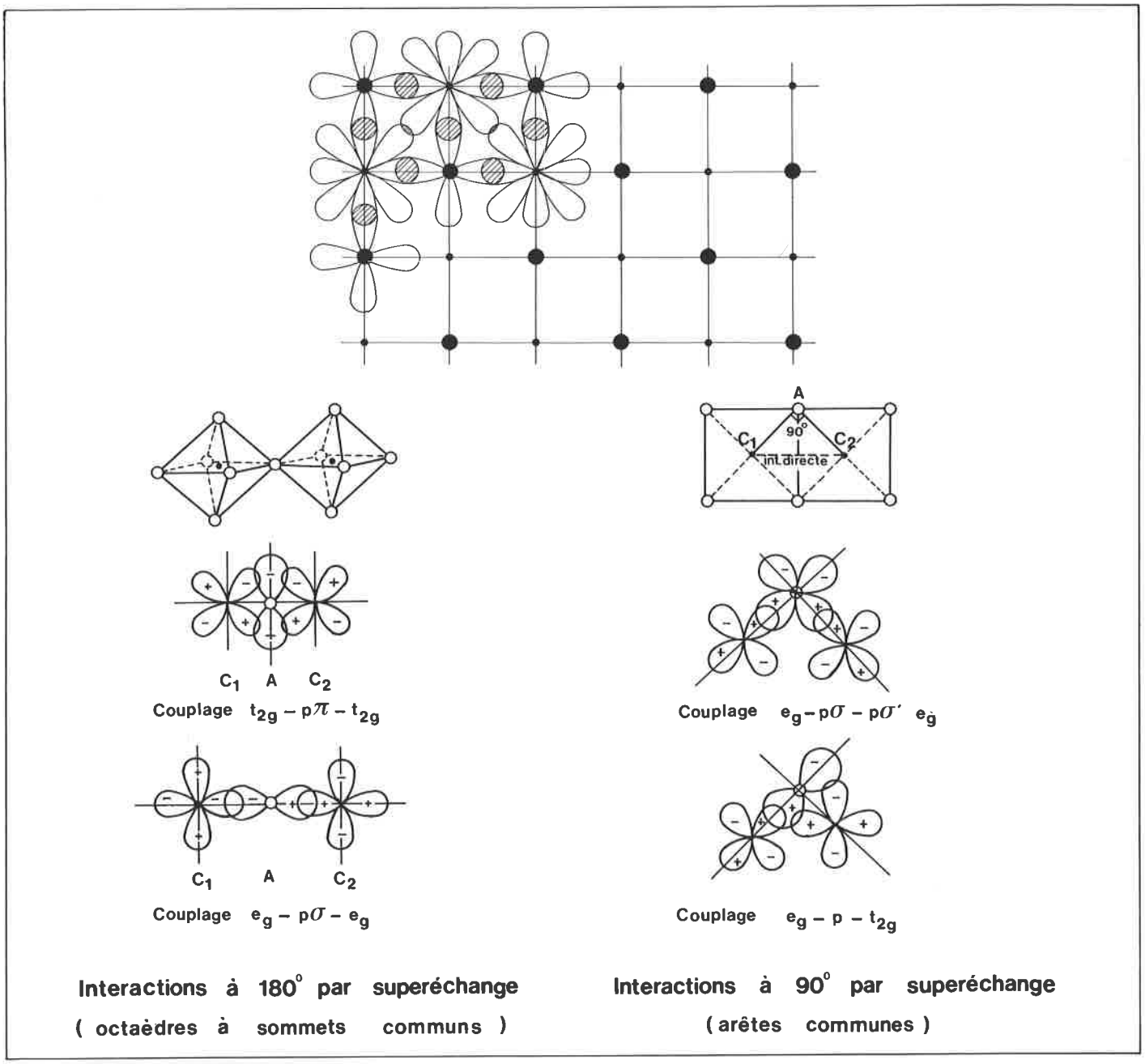
Figure 5. ...des batteries nouvelles fonctionnant sur le principe de l'intercalation.

Mais, avant d'en arriver là, je voudrais ouvrir une parenthèse pour rappeler que l'on sait, depuis longtemps, que les propriétés physiques des matériaux peuvent dépendre au moins autant de certains écarts par rapport à la structure périodique parfaite, que de cette structure elle-même, qui constitue une moyenne. Il s'agit de connaître les structures réelles par rapport à l'idéalisation du cristal parfait. Historiquement, cette démarche a d'ailleurs marqué un certain écart de situation entre le chimiste qui, de manière naturelle pourrait-on dire, se trouvait aux prises avec le matériau réel, celui-là même qu'il avait fabriqué, alors que le physicien, toujours davantage tenté par la modélisation, avait du mal à s'évader précisément des modèles les plus simples, car souvent les seuls accessibles.

On a vu alors se développer, ces dernières années, de très beaux travaux sur les défauts et les problèmes de symétrie locale. Mais, ce qui nous intéresse ici, c'est leur répercussion sur la recherche prévisionnelle des propriétés des matériaux. Cette répercussion est directe et souvent considérable. Je ne prendrai que deux exemples :

- Les propriétés optiques : l'élément actif est introduit en impureté dans le réseau. La symétrie initiale de site local, les propriétés électroniques de l'impureté permettent alors de prévoir largement le spectre optique. On sait l'importance de ces matériaux, par exemple les vanadates d'yttrium dopés par des lanthanides pour les écrans de télévision couleur.
- Considérons un exemple moins classique : celui des propriétés électriques. Laissons de côté l'effet Kondo et la localisation d'Anderson et envisageons le cas de certains supraconducteurs de basse dimensionnalité. D. Jerome (10*a*) a montré l'existence d'un lien entre supraconduction et onde de densité de charge. Si l'on contraint l'O.D.C. par effet de pression, on voit la T_c de supraconduction de $NbSe_2$ croître. L'O.D.C. est un poison de la supraconduction. On peut prévoir des propriétés supra dans des matériaux conducteurs où se développe une O.D.C. Il faut pour concrétiser cet espoir, « tuer l'O.D.C. ». Ceci peut se faire en développant un potentiel aléatoire sur son chemin, soit par substitution chimique (défauts chimiques), soit par création de défauts physiques par irradiation. C'est ainsi que Zuppiroli (10*b*) a transformé TaS_3 en supraconducteur.

Le dopage et le défaut chimique ont cependant le défaut congénital de supposer dans l'interprétation de leur effet possible que la symétrie antérieure de site est maintenue.



Figures 6*a* et *b*. ...un réseau de liaisons chimiques en interaction...

La liaison chimique

La chimie est la science des groupes d'atomes, groupes finis ou infinis. Ces atomes sont liés par un ciment qui est la liaison chimique.

Soit un type structural quelconque. Il peut s'exprimer sous la forme d'un réseau mathématique de points, purement désincarné. Il prend une première réalité physique si je le peuple d'ions de signes contraires. A cette géométrie particulière, on associera une constante de Madelung qui représente la valeur vers laquelle converge (en principe !) la suite infinie exprimant les diverses interactions + ou —. Mais les ions, je n'ai pas besoin de les représenter pour faire ce calcul. Il suffit que je dise qu'ils occupent tel ou tel nœud du réseau où ils se trouvent réduits à un point mathématique chargé. Tout est fixé par la géométrie.

Si les problèmes se réduisaient à de tels systèmes simples d'interactions isotropes entre sphères chargées, il suffirait de programmer convenablement un ordinateur pour obtenir tous les jeux de configurations énergétiquement possibles entre tous types d'atomes. Or, nous savons bien qu'en peuplant les points mathématiques par des atomes nous allons, en fait, obtenir un réseau de liaisons chimiques en interactions, lequel va introduire divers niveaux nouveaux de réalités. L'illustration la plus évidente de ceci est probablement fournie par la carte des couplages magnétiques que l'on peut dresser en fonction d'interactions σ ou π à 90°, à 180° (figures 6*a*, 6*b*)... (11). Suivant le nombre d'électrons *d* introduits sur un site, je puis changer aussi le couplage. Le travail de l'Héritier et Fruchard sur les perovskites azotées donne bien une idée du type de gymnastique possible (12*a*). Un traitement très approfondi sur les perovskites ABO_3 existe également (12*b*). N'oublions pas, très près de la science des matériaux, les travaux très complets menés en chimie de coordination sur les dimères et chaînes métalliques (12 *c*). Supposons encore que l'on veuille obtenir des fluorures ferromagnétiques $M^{2+} M_n^{4+} F_6$ de type structural $LiSbF_6$. Quelle doit être la nature de M^{2+} ? Avec le type structural considéré, un ion Mn^{2+} de configuration $t_{2g}^3\ e_g^0$, les règles impliquent un couplage ferromagnétique si M^{2+} a des orbitales t_{2g} pleines et des e_g demi-pleines ou complètement pleines. Ceci sera le cas pour $M^{2+} = Ni^{2+}$, Zn^{2+}, Cd^{2+}. Les matériaux correspondants sont effectivement ferromagnétiques et $NiMnF_6$ a même, à 39 K, la température de Curie la plus élevée jamais obtenue pour un fluorure (13-24). Toujours dans le même domaine, par la modification des intégrales de recouvrement, en faisant intervenir des orbitales d'extensions différentes, on pourra agir sur les températures d'ordre : avec le même réseau mathématique cubique à faces centrées, les ions Mn^{++} réalisent dans MnS, MnSe et MnTe un arrangement antiferromagnétique de spin dont la force, illustrée par des T_n de plus en plus élevées, traduit une situation de covalence croissante. Quantitativement, on calculera des intégrales d'échange, mais les bases prévisionnelles seront la géométrie, l'ionocovalence, la configuration *d*.

Le modèle géométrique pur, ou électrostatique si l'on veut, donne par lui-même diverses indications sur des sens d'évolution structurale, notamment par distorsion : répulsion entre cations se voyant au travers d'une arête ou d'une face de leurs polyèdres de coordination, effet Jahn-Teller, etc. Mais, il peut fournir, en introduisant de manière continue une fonction ionicité, une base pour prévoir les types structuraux que l'on pourra trouver dans une série. Le chimiste aura d'ailleurs tendance à utiliser davantage un modèle semi-empirique de type Pauling plutôt que le modèle plus mathémathique, mais plus limité de Phillips et van Vechten. La figure 7 présente un diagramme ionicité — structure particulier construit dans le cas des composés intercalaires en prenant en compte à la fois un facteur géométrique de taille, une fonction ionicité, et un effet de non stœchiométrie (14).

Un tel diagramme exprime, indirectement, l'effet de déformation élastique inhérent au processus d'intercalation sous la forme simple d'un rapport de rayons ioniques porté en ordonnée, et le transfert électronique inséré — hôte (porté en abcisse). On ne connaît pas la loi rigoureuse applicable à chacun de ces effets. Le chimiste sait

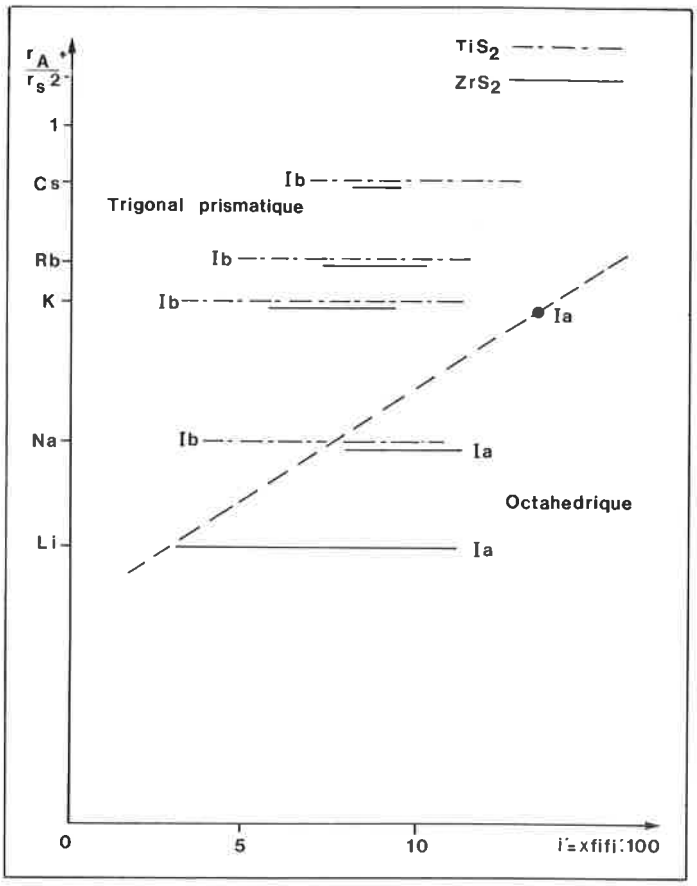


Figure 7. Un diagramme ionicité — structure : intercalaires alcalins de TiS_2 et ZrS_2.

que cette loi prendra en compte les facteurs qui ont été considérés. Il obtient un diagramme qui, bien qu'il néglige une étape intermédiaire d'expression mathématique, permet d'arriver à une prévision qui a toujours été vérifiée expérimentalement *a posteriori*. Ce genre de diagramme intervient, non seulement en signalant des zones structurales de stabilité auxquelles on fera correspondre tel ou tel ensemble de propriétés physiques, mais aussi en définissant une région d'ionicité critique, zone fluctuante où tout est possible et où ce qui risque surtout de se passer est l'utilisation, par une même espèce, de sites structuraux très différents. On sait l'importance de ce comportement pour les superconducteurs ioniques. L'iodure d'argent α est un excellent conducteur parce que, dans l'empilement anionique compact, les ions Ag^+ peuvent utiliser à la fois les sites octaédriques, aussi nombreux qu'eux, et les sites tétraédriques, deux fois plus nombreux. La liaison Ag-I présente une ionicité critique qui situe le système à la limite de stabilité d'un modèle octaédrique (NaCl) et d'un modèle tétraédrique (ZnS).

Dans ce même domaine des conducteurs ioniques, le chimiste cherchera aussi à utiliser des effets de polarisation. Dans les verres de chalcogénures, la plus grande polarisabilité du soufre abaisse les énergies d'activation associées à la mobilité d'ions tels que Na^+, Li^+, par rapport à ce qu'elles sont dans des systèmes oxygénés comparables (15*a*).

L'effet de paire inerte, essentiel dans la chimie des éléments B, peut être mis à profit pour destabiliser une liaison contiguë. Ainsi, dans $PbSnF_4$ le doublet de l'étain rend plus labile le fluor et explique, dans une certaine mesure, les remarquables propriétés de conduction par F^- de ce composé. Ces mêmes doublets vont aussi intervenir souvent pour initier des dissymétries structurales dont on connaît le rôle capital pour tout ce qui touche à la préparation des ferro-électriques

ou de matériaux pour l'optique non linéaires (15*b*). Si l'on veut mettre au point des batteries « tout-solide », un objectif est d'atteindre une densité de courant de 10 mA/cm² avec une perte interne maximale de 100 mW et une épaisseur d'électrolyte de 50 μm. Ceci implique une conductivité spécifique atteignant au moins $10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ à 300 K. Or, on sait agir quantitativement, et non seulement qualitativement, pour faire varier les caractéristiques d'un conducteur ionique. On sait, en effet, combien d'ordres de grandeur on peut gagner en modifiant la profondeur des puits de potentiel, et donc l'ionicité des liaisons, en jouant sur les facteurs de polarisation, en créant des vacances autorisant une diffusion de Schottky (il suffit pour cela de mettre en jeu une substitution du type $M^{2+} + \square = 2\ M^{+}$ par exemple), en abaissant la coordinence pour élargir les fenêtres entre sites.

Au niveau de la liaison, il y a aussi quelque chose qui est en train de naître : c'est ce que j'appellerai l'utilisation dans une structure, de réservoirs d'électrons (16). J'ai dit que dans $NbSe_3$ la charpente trigonale prismatique comportait une paire $(Se — Se)^{2-}$. En fait, si la longueur de liaison classique de 2,34 Å de la paire $(Se_2)^{2-}$ existe bien dans une chaîne, il en existe d'autres dans les charpentes voisines. Cette liaison, plus ou moins longue, piège plus ou moins d'électrons et régente directement la densité électronique disponible sur la chaîne conductrice Nb — Nb. Les propriétés électriques du matériau dépendent directement du réservoir d'électrons qui alimente chaque chaîne. De la même manière, dans les phases de Chevrel, le cluster $[Mo_6]$ peut présenter des liaisons Mo — Mo de longueur variable. Ce cluster « respire », se gonflant ou se contractant selon la population électronique qu'il contient.

Il est donc clair qu'une bonne connaissance de la relation liaison chimique — propriétés est un outil hautement performant pour la Prévision. C'est à dessein que j'ai substitué la relation « liaison — propriété » à l'expression à la mode « structure — propriétés ». Toute structure n'est-elle pas l'illustration d'un certain état de liaison !

L'utilisation des lois physiques

L'utilisation directe des lois physiques est un domaine de la Prévision qui s'avère souvent immédiatement rentable. Mais il n'est pas exempt de dangers et trouve quelquefois assez vite ses limites.

Les dangers visent le chimiste du solide qui peut courir de grands risques au jeu des solutions solides. Les solutions solides peuvent être la meilleure des choses et mener par des substitutions intelligentes à des variations remarquables de propriétés, voire à des propriétés nouvelles. Elles peuvent aussi être la pire des choses si, non motivées par une réflexion intelligente sur les propriétés, elles donnent à bon compte l'illusion d'avoir fait quelque chose. Les limitations viennent de ce que la Prévision en matière de matériau fait appel à des modèles microscopiques alors que l'on ne dispose parfois que de relations phénoménologiques d'ensemble. Cette remarque faite, les lois physiques, dans quelque domaine que ce soit, peuvent déterminer une grande fécondité en science des matériaux. Ne multiplions pas les exemples. Considérons seulement deux cas se référant à des catégories de matériaux dont nous n'avons pas encore parlé : les ferroélectriques et les supraconducteurs.

Dans un matériau ferroélectrique existe un déséquilibre électrique local avec non coïncidence des centres de gravité des charges positives et négatives. Il y a polarisation spontanée $\vec{P}_s$ dont le sens peut d'ailleurs être inversé par application d'un champ électrique. Ceci implique l'absence de centre de symétrie et la présence d'un axe polaire d'où une cristallisation obligatoire dans l'un des dix groupes ponctuels non centrosymétriques et polaires (1, 2, m, mm 2, 4, 4 mm, 3, 3 m, 6, 6 mm). Par élévation de température, les distorsions vont disparaître menant à une phase plus symétrique, paraélectrique. La ferroélectricité peut être prédite à partir de l'examen des positions atomiques (17). Si, dans un édifice, des atomes de même nature sont déplacés à partir de positions particulières de la maille élémentaire, dans la direction de l'axe polaire et de telle manière qu'ils se correspondent par une opération miroir, il est possible d'envisager des propriétés ferroélectriques avec un renversement de polarisation qui correspondrait précisément au passage d'une position à l'autre. C'est cette méthode qui a permis de prévoir le comportement ferroélectrique de la famille de type $SrAlF_5$. On pourra, ensuite, prévoir une évolution des propriétés ferroélectriques (polarisation spontanée, température de Curie, rendement harmonique en optique non linéaire) en jouant sur l'amplitude de déplacement des ions dans la phase ferroélectrique par rapport à la phase para. Ceci fournit de bons exemples d'utilisation intelligente de processus de substitution (18, 19) (figure 8) :

- augmentation de la covalence des liaisons (remplacement du tantale par le niobium ou du fluor par l'oxygène par exemple);
- induction de distorsions de Jahn Teller ou d'effets de doublets non engagés;

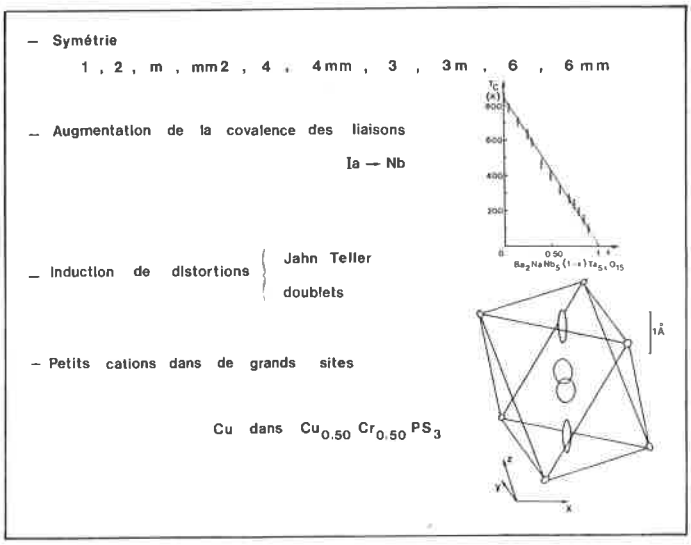


Figure 8. Aspects prévisionnels en ferroélectricité.

- introduction de petits cations chargés, comme Ti^{4+}, dans de grand sites ce qui va faciliter leur déplacement du centre de ces sites, etc.

On pourrait ainsi multiplier les exemples d'utilisation directe de lois physiques. La méthode trouve sa limite lorsque les explications microscopiques du phénomène physique font défaut.

Un domaine troublant, et très préoccupant pour le chimiste des matériaux, est celui des supraconducteurs. On peut utiliser des relations empiriques telles que celle de Mathias sur la variation de T_c dans une série en fonction du nombre d'électrons *d*. Mais on aimerait mieux comprendre. Il existe une loi quantitative de Mac Millan indiquant que T_c ne peut excéder le 10ᵉ de la température de Debye, ce qui amènera à réfléchir sur le type structural et la masse des atomes présents, notamment. Il semble que T_c s'élève si on augmente le nombre de phonons de basse fréquence en jouant sur l'arrangement atomique, par exemple en préparant des films amorphes où les liens chimiques sont plus lâches, ou des films microcristallisés où de nombreux atomes de surface ne seront sollicités que d'un côté. Pour les supraconducteurs à couplage faible, T_c passe effectivement par un maximum en fonction de ω_q, la fréquence de phonon (Al, Be, Sn). En revanche, ceci n'est plus vrai pour les supra à couplage fort où l'optimisation est probablement déjà réalisée (Pb, Hg). T_c reste le plus souvent très loin de $\theta_D/10$, par exemple pour le béryllium $T_c = 9{,}6$ K au maximum et $\theta_D = 1\,000$ K. L'expression de ω_q montre, par ailleurs, que le réseau cristallin se trouvera déstabilisé si l'interaction

électron-phonon devient trop forte : ceci engagera des travaux sur les relations entre instabilité structurale et supraconductivité (cas des A_{15}, par exemple, famille à laquelle appartient Nb_3Ge). Le chimiste aura tendance à réfléchir sur la paire électronique supraconductrice de Cooper et à se donner des représentations très imagées de sa formation. Un électron qui se déplace fait naître sur son chemin une perturbation du réseau, en quelque sorte une polarisation itinérante, dont le résultat sera de modifier la charge locale préexistante pour tenir compte de la charge électronique négative voyageant dans le voisinage. Les oscillations du réseau qui en résultent sont quantifiées sous la forme de phonons. L'électron qui se promène est ainsi accompagné d'un cortège de phonons émis et réabsorbés successivement. Un deuxième électron sera alors sensible aux modifications de charge locale. En particulier, les fluctuations du réseau peuvent avoir pour effet de créer localement une charge d'écran, positive, supérieure à la charge électronique. Dans ce cas, les deux électrons sont liés, l'effet attractif étant supérieur à celui de la répulsion coulombienne. L'interaction électro-électron s'exprime en faisant intervenir un échange d'énergie $\hbar\omega_q$ par l'intermédiaire d'un phonon de fréquence ω_q. A T_c on a $k\,T_c = \hbar\omega_q$. Le mot important pour le chimiste est le mot polarisation. Effectivement, les chalcogénures ternaires de molybdène séléniés sont meilleurs supraconducteurs que les sulfurés. Mais toutes ces données sont insuffisantes pour tenter de réellement prévoir. En dehors aussi du fait qu'elle s'accomode d'un certain nombre d'approximations sur le couplage électron-phonon, la théorie B.C.S. considère le matériau homogène, avec une densité uniforme d'électrons supraconducteurs. En fait, il est parfois possible, notamment en présence d'un champ magnétique, d'observer une situation complexe où des domaines supra sont séparés par des régions normales. Des modèles (Bogoljubov, de Gennes) ont été établis pour rendre compte de ceci et prendre également en considération le libre parcours moyen des électrons à l'état normal.

Depuis quelques années, le chimiste des matériaux accumule des résultats qui permettent aussi de suggérer un effet réservoir d'électrons dont j'ai déjà parlé (clusters, liaisons multiples). De la même manière, alors que Denis Jérôme montre que la théorie classique ne permet pas de rendre compte de la supraconductivité « organique » qu'il a découverte (20), les chimistes ont pu rassembler suffisamment d'observations expérimentales pour proposer pour des matériaux dérivés de TTF-TCNQ, des lignes de recherche basées sur des considérations de symétrie et environnement, de non stœchiométrie, de degré d'ionicité en relation avec le taux de transfert de charge entre accepteur et donneur (21).

La supraconductivité nous fournit l'occasion de conclure en parlant des tentatives que l'on peut faire pour illustrer, ou mieux « concrétiser », par des matériaux, les théories physiques nouvelles.

On sait que W. A. Little a proposé d'autres mécanismes de supraconduction, par exemple un mécanisme excitonique (l'exciton est une paire électron-trou). Il suggéra, aussi, que le potentiel attractif nécessaire pour apparier les électrons de conduction pourrait être créé par polarisation d'un système électronique auxiliaire plutôt qu'à partir d'atomes ou ions du réseau. La faible masse électronique lui permit de prévoir des températures de transition très élevées. Il proposa, à titre d'exemple, d'utiliser une chaîne polyène comme chemin de conduction, cette chaîne portant latéralement des groupes riches d'électrons auxiliaires « polarisables » (figure 9). Personne n'a encore réussi ce genre d'expérience. Le modèle de Little a cependant suggéré un autre schéma de matériau : le chemin de conduction est fourni par les feuillets bidimensionnels $NbSe_3$ et groupes latéraux par des molécules

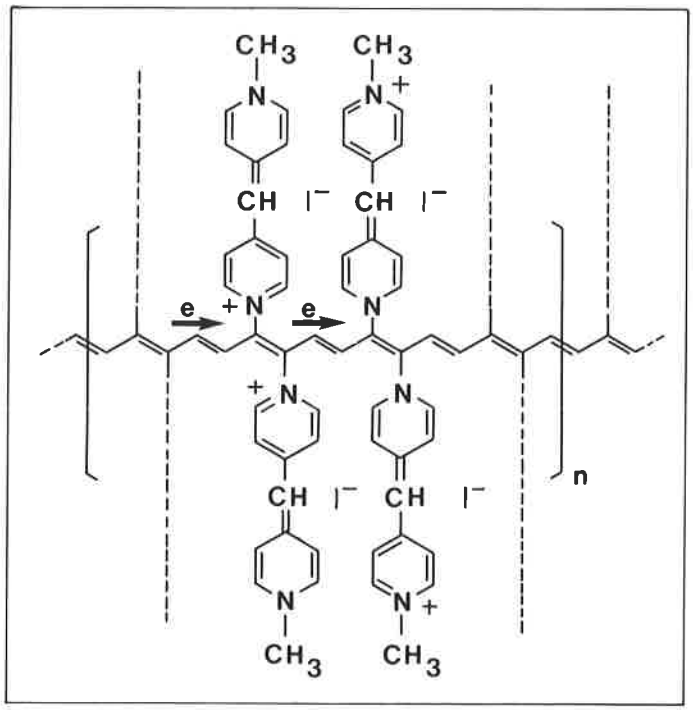


Figure 9. Le modèle de Little.

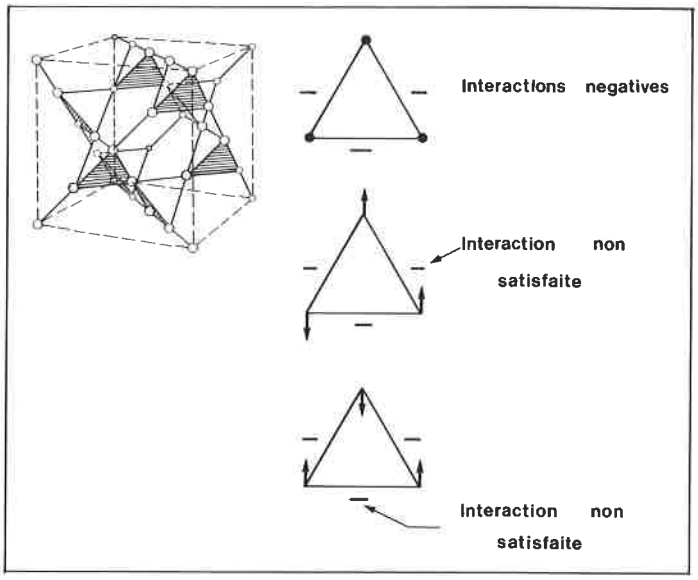


Figure 10. Frustration topologique de spins.

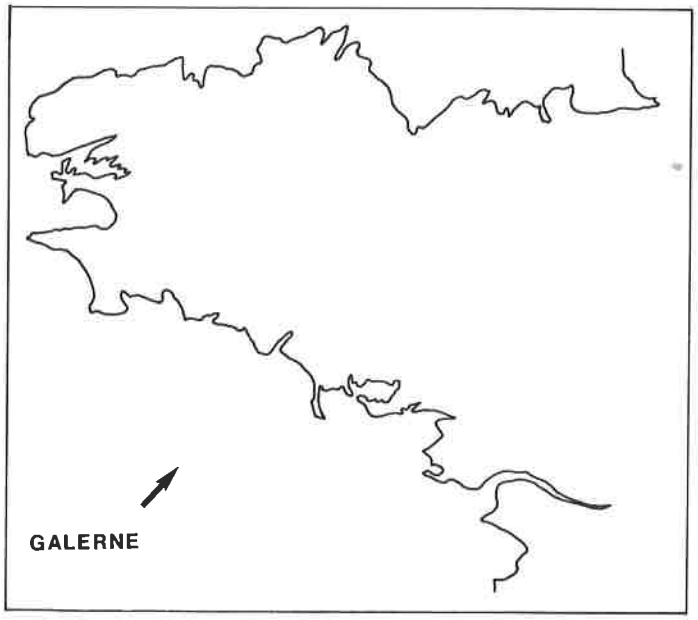


Figure 11. Un interface solide — liquide selon B. Mandelbrot (objet fractal).

organiques « intercalées ». Ce genre d'idée, développé à Stanford et Orsay-Nantes, n'a pas encore abouti, probablement en raison d'une insuffisante réflexion chimique et structurale.

Un autre domaine, où l'illustration par des matériaux semble plus aisée, est celui des problèmes de frustration — percolation. Le chimiste arrive assez bien à imaginer notamment des systèmes à frustration de spin. Par exemple, en partant d'un sous-réseau cationique tétraédrique dessiné par des ions paramagnétiques et en substituant aléatoirement un sur quatre des sommets par un ion ne portant pas de moment, on obtient une distribution spatiale « statistique » de triangles équilatéraux dont les trois sommets sont porteurs de moments (figure 10). Dans l'hypothèse de couplages antiferromagnétiques prédominants, cette disposition géométrique mène à basse température à un système frustré. Il s'agit d'un problème de frustration topologique que l'on a réalisé, par exemple, dans le cas des pyrochlores substitués $CsMnFeF_6$ ou de phases du type $Cu_xCr_xSn_{1-x}S_2$ (22).

La théorie des espaces fractionnaires de B. Mandelbrot (23*a*) utilisable par les géographes pour la mesure de la longueur des côtes vient de recevoir une première application dans le problème du traitement de la diffusion interfaciale entre électrode et électrolyte (23*b*). Cette côte de Bretagne, dont parle Mandelbrot, est pour le chimiste un exemple d'interface solide — liquide ! (figure 11).

Et la poésie ?

Au Directeur scientifique de la chimie qui ouvrait un débat sur le type d'Actions Thématiques Programmées à lancer en chimie, il fut un jour répondu : Poésie. Cette réponse fut bien acceptée et comprise comme la nécessité de préserver une petite part de gratuité (il ne faut pas qu'elle soit trop grande dit tout de même le Directeur). Rêvons d'une construction invraisemblable et essayons de la réaliser. Je veux édifier un gratte-ciel avec des atomes : le plancher de chaque étage sera bidimensionnel (bien sûr !) et entre les étages nous planterons des piliers (figure 12).

Soit alors l'oxychlorure ferrique FeOCl : il comporte des feuillets FeO avec en antenne des liaisons Fe-Cl. On sait que l'on peut écarter les feuillets en y glissant des molécules ou des ions. Mais ceci relève de la chimie d'intercalation, (combien prévisionnelle pourtant !) et ce n'est pas ce que nous souhaitons. Nous voulons séparer les feuillets par des groupes qui y seront fixés par un lien chimique solide, ionocovalent. Nous pouvons remplacer les Cl^- par des OH^- par hydrolyse ou par des NH_2^- par réaction avec le gaz ammoniac (nous avons une commode Renaissance avec multiples tiroirs). Ce faisant nous réalisons un processus topotactique par lequel nous remplaçons un tiroir Cl^- par un tiroir OH^- (figure 13). Il nous faut alors trouver un système bi-tête capable de ponter deux feuillets en attaquant deux liaisons Fe-Cl. La chimie organique nous fournit la réponse : essayons des diols ou des diamines. Mais il y a un autre problème, c'est celui de la rigidité des piliers. Notre molécule ne risque-t-elle pas de se plier sous l'effet de pression, ou tout simplement pour s'introduire plus facilement entre les feuillets. Les deux têtes actives risquent alors de réagir avec des Cl^- du même feuillet. C'est apparemment ce qui serait arrivé à des chercheurs d'Osaka qui ont fait réagir quelques diols sur FeOCl (avaient-ils eux aussi une idée préconçue derrière la tête ?). Il convient alors de réaliser une préouverture des feuillets par intercalation d'une molécule de taille voisine, molécule qui sera chassée après réaction, soit par solvatation, soit par chauffage sous vide. Il nous faut aussi des piliers rigides, contenant, par exemple, des liaisons multiples ou des cycles. Nous avons réalisé, ainsi, des édifices avec, par exemple, comme piliers un paraaminothiophénol ou des systèmes à liaisons multiples.

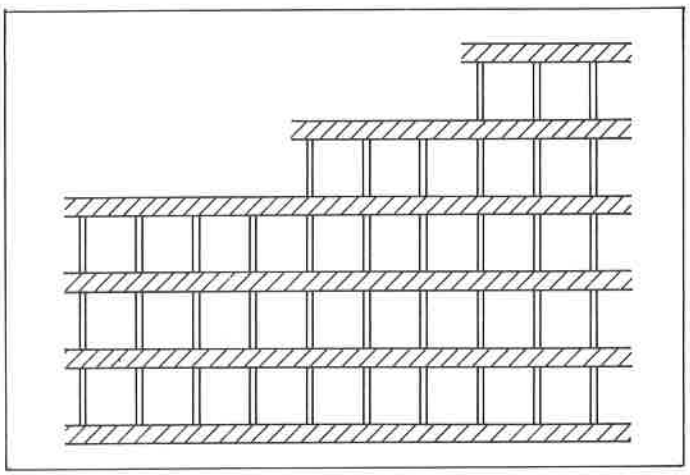


Figure 12. Une construction invraisemblable...

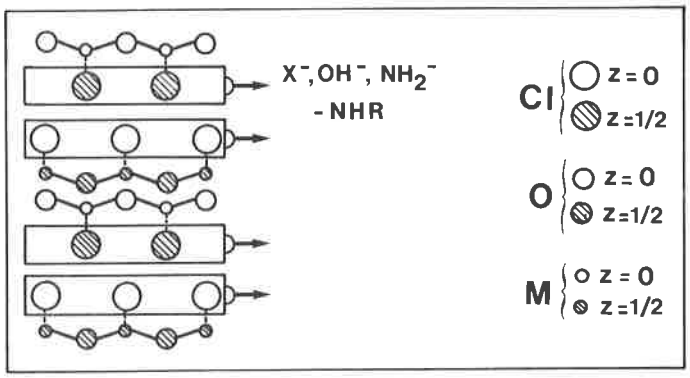


Figure 13. Une commode Renaissance.

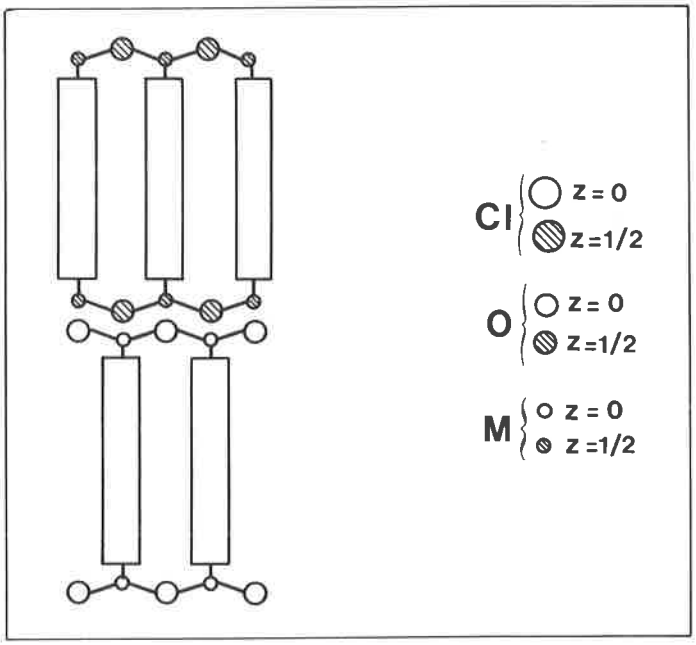


Figure 14. ...qui se réalise pourtant !

Nous avons exactement suivi la démarche indiquée, travaillant avec un collègue organicien, J. Villieras. Dans le cas de molécules linéaires à liaisons multiples, le pilier peut tourner autour de son axe, ce qui revient à dire que les liaisons terminales sont, en quelque sorte, des « pattes folles » susceptibles de s'accrocher aux différents

sites Fe, et déterminant une amorphisation par désordre des étages successifs. On peut jouer sur le nombre des piliers pour faire des tamis moléculaires à maille variable, intercaler du lithium grâce à une réduction simultanée $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, utiliser les liaisons multiples pour des complexations. Voilà un rêve qui devient une réalité tangible, peut être même monnayable !

Lorsque l'on m'a demandé de traiter ce sujet que j'avais peut-être eu l'imprudence de proposer sans bien en mesurer toute la complexité, je ne pensais certes pas avoir à me poser autant de questions.

Cette réflexion que j'ai dû mener sur notre façon de travailler m'a inconstestablement enrichi. Elle m'a aussi troublé et je ne sais plus guère quelle conclusion peut être tirée. La Prévision me semble se situer à mi-chemin entre l'invention gratuite dont j'ai parlé au début et le processus classique de déduction auquel nous sommes habitués. La Prévision est pluridisciplinaire et, à ce titre, la formation initiale donnée actuellement aux chimistes, sans physique, et celle des physiciens sans chimie, est quelque chose d'assez lamentable. La Prévision est de toute manière un jeu passionnant. C'est aussi un jeu dangereux, car aléatoire, et qui ne peut se pratiquer que si l'on a à côté des sujets « alimentaires » bien rentables. C'est pourtant ce type de démarche qui doit apporter les plus grandes satisfactions et mener aux résultats vraiment neufs et originaux.

Bibliographie

(1) Concept : idée, objet conçu par l'esprit ou acquis par lui, et permettant d'organiser les perceptions et les connaissances, dit le Petit Larousse (1979).
(2) B. Delapalme, *L'actualité chimique, 1982,* **6,** (juin-juillet), 11.
(3) G. Bessonnat au Conseil du PIRMAT.
(4) A. Percheron, *L'actualité chimique,* 1982, **2,** (février), 11.
(5) J. Jacques : Confessions d'un chimiste ordinaire, Seuil 1981.
(6) Chevrel et M. Sergent, Lab. chimie du solide, Rennes.
(7) A. Dauzin et I. Prigogine, *Le Courrier de l'UNESCO,* février 1982.
(8*a*) R. Collongues, La non-stœchiométrie, Masson, Paris 1971.
(8*b*) B. Raveau et coll., *Mat. Res. Bull.,* 1981, **16,** 811.
(9) A. Meerschaut, J. Rouxel, Nantes et P. Monceau, Grenoble.
(10*a*) D. Jérôme, C. Berthier, P. Molinie, J. Rouxel, *P. Phys.,* 1976, **C4 37,** p. 125.
(10*b*) Zuppiroli, C.E.A. Fontenay-aux-Roses.
(11) Discussion complète par J. M. Dance, Séminaire GALERNE 1980.
(12*a*) L'Héritier, Thèse, Grenoble 1980.
(12*b*) K. Kayashi, G. Demazeau et M. Pouchard, *Rev. Chim. Min.,* 1981, **18,** 148.
(12*c*) O. Kahn, Orsay.
(13) D. Lorin, J. M. Dance, J. L. Soubeyroux, A. Tressaud, P. Hagenmuller, *J. Magn. and Magn. Mater.,* 1981, **23,** 92.
(14) J. Rouxel, *J. Sol. State Chem.,* 1976, **17,** 223.
(15*a*) M. Ribes, D. Ravaine, J. L. Souquet, M. Maurin, *Rev. Chim. Min.,* 1979, **16,** 339.
(15*b*) L. Cot, E.N.S.C. Montpellier et J. Portier, Bordeaux.
(16) A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, *J. of Solid State Chem.,* 1981, **36,** 118.
(17) J. Ravez, Communication personnelle et J. Ravez et F. Micheron, *L'actualité chimique,* 1979, **1** (janvier), 9.
(18) J. Jerphagon, *Phys. Rev.,* 1970, **2,** 1091.
(19) J. Ravez, A. Simon, P. Hagenmuller, L. Rivoallan, *Mat. Res. Bull.,* 1975, **10,** 201.
(20) D. Jérôme, *La Recherche,* novembre 1980.
(21) P. Delhaes et coll., C.R. Paul Pascal, CNRS Université Bordeaux I.
(22) R. de Pape et coll., Le Mans, P. Colombet et M. Danot, Nantes.
(23*a*) B. Mandelbrot, Les objets fractals, Flammarion, 1977.
(23*b*) A. Le Mehaute, CGE, et A. Dugast, Nantes.
(24) On lira avec intérêt la conférence de P. Hagenmuller à Eindhoven (Physica B, sous presse).