

rassemblés. Hors du noyau, les électrons engendrent un nuage diffus de charges négatives. Habituellement, c'est dans la direction du noyau le plus proche, là où des électrons qui appartiennent aux deux atomes voisins se recouvrent, que le nuage est le plus dense. En 1926, les physiciens découvrirent les lois de la mécanique quantique, qui décrivent la répartition des charges dans les molécules et dans les atomes, mais la résolution des équations pour un grand nombre d'atomes nécessite des superordinateurs.

À la fin des années 1970, les ordinateurs sont devenus suffisamment puissants pour que l'on étudie sommairement comment la rupture des solides dépend de leur structure électronique. Enfin, en 1990, des ordinateurs ont reproduit le phénomène de cassure ou de déformation des solides.

Grâce à ces machines, des physiciens comme Gregory Olson et Arthur Freeman, du Groupe de recherches métallurgiques de l'Université Northwestern, ont comparé les densités de charge dans des matériaux semblables. D'abord, ils calculèrent les densités de charge dans deux alliages virtuels, l'un où deux plans d'atomes se séparent, et l'autre où ils glissent l'un par rapport

à l'autre. À partir de cette densité de charge, ils déterminèrent la quantité d'énergie nécessaire au déclenchement d'une rupture ou d'un glissement. Puis ils modifièrent la composition des alliages virtuels et relancèrent les calculs. En comparant l'énergie obtenue pour les deux matériaux, ils déterminèrent si les alliages analysés étaient cassants ou ductiles. Les différences d'énergie trouvées entre les alliages virtuels s'accordent avec les propriétés mesurées sur des alliages réels, au laboratoire.

Ces calculs ont montré que l'on savait décrire les ruptures et les glissements, mais ils ne permettaient pas de prévoir comment la modification de la composition d'un alliage engendrait un matériau cassant ou ductile. C'est à ce travail de prédiction que je me suis attelé. En particulier, je voulais comprendre quels éléments on devait ajouter à une structure chimique pour en modifier le comportement mécanique. On sait empiriquement que certains éléments seulement conviennent, mais lesquels? La réponse est apparue quand on a mis au point une nouvelle description des liaisons chimiques dans les solides.

Des liens profonds

Une théorie prédictive de la fragilité serait très utile à ceux qui conçoivent de nouveaux alliages, tel l'aluminium de nickel, un alliage léger qui devient plus résistant quand on le chauffe et que les ingénieurs aéronautiques voudraient utiliser pour les moteurs d'avion. Malheureusement, comme beaucoup d'alliages qui supportent des températures élevées, l'aluminium de nickel est trop cassant pour être utilisé dans la fabrication d'avions et d'autres machines. Rendraient-ils l'alliage plus ductile si l'on remplaçait certains atomes de cet alliage?

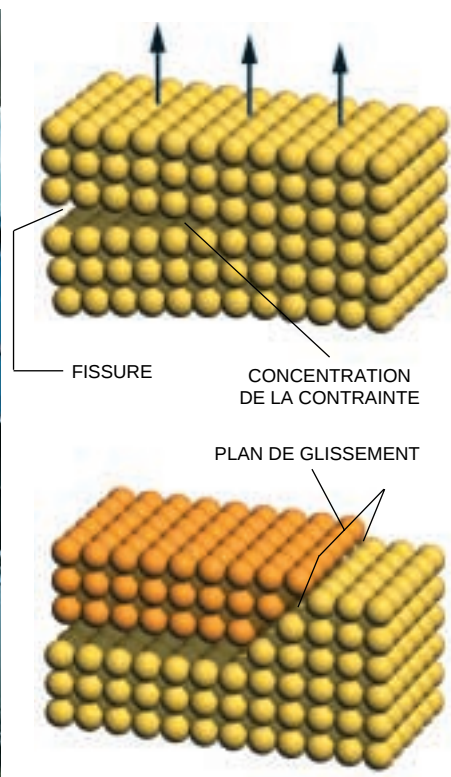
Les théories classiques décrivent les liaisons chimiques par des densités de charge électronique situées entre les atomes, mais ce concept est simpliste : quand on écarte les atomes, la densité diminue, mais elle ne disparaît jamais. Dans cette hypothèse, les liaisons ne sont jamais rompues, et les ruptures n'ont jamais lieu. Une autre caractéristique de la densité de charge, fondée sur la topologie, représente mieux la nature d'une liaison et la manière dont elle se brise.

La topologie est une branche des mathématiques qui étudie les propriétés qui se conservent par déformation.



3. UN MATÉRIAU DUCTILE se déforme le long de plans inclinés par rapport aux fissures microscopiques initiales. Les atomes de part et d'autre de ce plan glissent les uns par rapport aux autres et diminuent ainsi la contrainte exercée sur les liaisons dans la fissure. Cette

réduction de la contrainte absorbe des quantités d'énergie considérables. C'est pourquoi l'utilisation des métaux ductiles est plus sûre que celle des métaux cassants dans la construction de voitures et d'autres structures résistantes.



En coupant ou en associant des formes, on modifie leur topologie. Une tasse à thé et un anneau, par exemple, sont identiques d'un point de vue topologique : on peut passer de l'un à l'autre par des déformations continues, l'anse de la tasse se transformant en trou. Si l'on utilise un anneau en argile, on peut le façonner en forme de tasse à thé sans couper l'argile. En revanche, on ne peut transformer une boule d'argile en un anneau ou en une tasse à thé sans une perforation qui sépare des parties qui étaient initialement contiguës.

En utilisant ces concepts, le chimiste canadien Richard Bader a analysé les molécules organiques. Ces idées peuvent toutefois être étendues à l'étude des solides métalliques. La cassure change la nature des liens à l'intérieur d'un objet, de sorte que sa description topologique paraît judicieuse. Tout d'abord, comme Bader l'a fait pour les molécules organiques, j'ai dû montrer dans un solide le lien entre la représentation topo-

logique et la représentation classique des liaisons chimiques (voir l'encadré ci-dessous).

On comprend ce qu'est une liaison topologique entre deux atomes quand on compare la densité de charge à une chaîne de montagnes : l'altitude correspond à la densité de charge, les sommets sont les lieux où les charges sont les plus fortes et les cuvettes sont les zones de moindre charge. Deux atomes sont topologiquement reliés quand une ligne de crête relie les sommets. De telles lignes de crête correspondent aux tiges de la représentation classique de la liaison chimique.

Durant quatre ans, j'ai analysé des métaux et des alliages afin de montrer que la représentation topologique des liaisons relie les mêmes atomes que la représentation classique. La topologie enseigne qu'il n'est pas nécessaire d'examiner la totalité de la densité de charge pour établir la carte d'un terrain : seuls sont primordiaux les sommets, les cuvettes et les cols. À partir

de la position de ces points critiques, on interpole le terrain avoisinant. Notamment, quand on connaît la position de deux pics et d'un col qui les relie, on déduit sans risque qu'une ligne de crête – ou une liaison chimique – lie un sommet à l'autre en passant par le col.

La démonstration de la validité de la représentation topologique des liaisons chimiques fut simple, mais elle indiquait seulement quels atomes étaient connectés. Comment savoir si les liaisons se rompraient facilement ou non ? Pour répondre à cette question, il fallait examiner la forme du terrain autour des points critiques. Cette forme peut être caractérisée par les courbures principales en chaque point, des nombres qui décrivent la courbure selon la direction où l'altitude change le plus vite et selon la direction perpendiculaire. Une courbure principale est négative quand elle est analogue à celle d'un sommet ; elle est positive pour une cuvette. Sur un col entre deux sommets, l'altitude

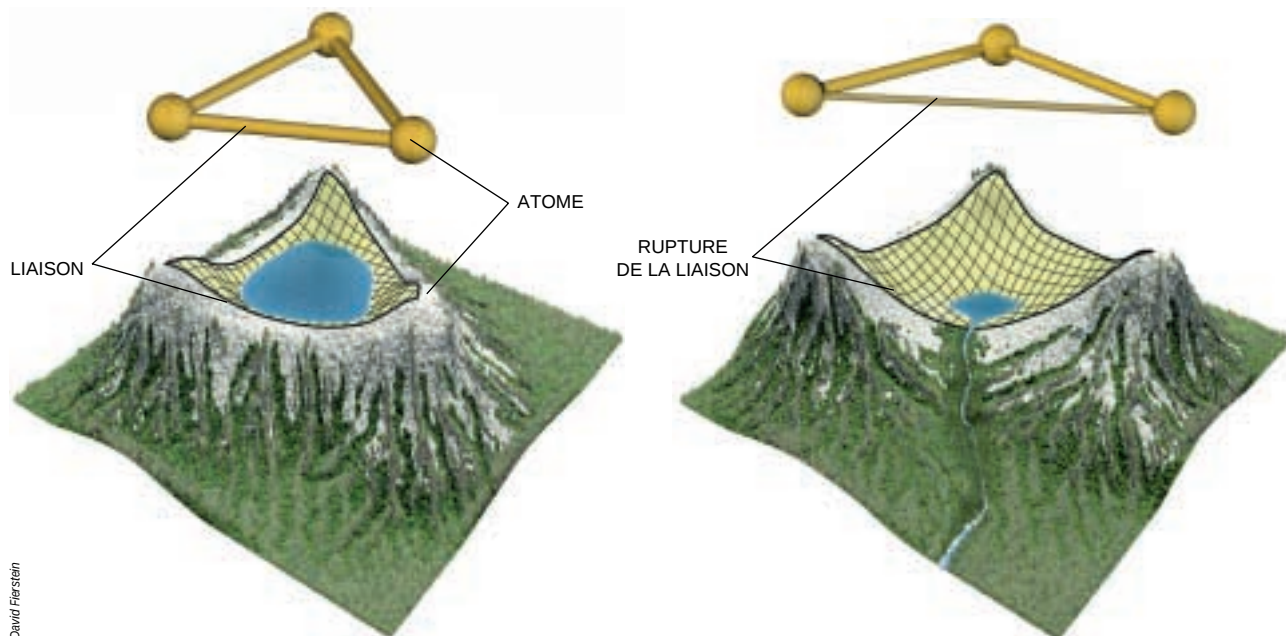
Une nouvelle approche des liaisons chimiques

La théorie classique des liaisons chimiques représente celles-ci comme des tiges entre des atomes. En réalité, les liaisons sont un nuage de charges électroniques. Si l'on sépare deux atomes, le nuage de charges devient moins dense, mais, comme il ne s'annule jamais, on ignore le moment de la rupture. Pour savoir ce qui disparaît lorsque les liaisons se brisent, on examine la topologie de la densité de charge.

La densité de charge, à deux dimensions, est analogue à un paysage de montagne. Les sommets représentent les maxi-

mums de la densité de charge, qui correspondent au noyau des atomes ; la cuvette représente une zone où la charge est très faible, et les arêtes joignant deux sommets représentent les liaisons chimiques.

Lorsqu'un matériau est étiré, les atomes s'éloignent et la densité de charge le long des liaisons diminue. Finalement, les liaisons se cassent – et cessent d'exister en tant que connexion topologique – quand le point le plus bas de la crête passe sous le niveau du fond de la cuvette.



augmente rapidement dans la direction des sommets voisins et décroît dans la direction perpendiculaire. Le col a une courbure principale positive et l'autre courbure principale négative. C'est un point selle.

La description complète de la densité de charge nécessite une description en trois dimensions (au lieu des deux qui correspondent à un paysage). Chaque point critique possède alors trois courbures principales. Un point selle qui a, par exemple, deux courbures principales négatives et une courbure principale positive définit une liaison tridimensionnelle.

Premières prédictions

Comment décrire maintenant la rupture d'une liaison topologique? Lorsque deux atomes à l'intérieur d'un solide s'éloignent, les courbures changent le long de l'axe de la liaison et dans les deux directions perpendiculaires. Quand la courbure s'annule dans une ou deux de ces directions, la connexion topologique entre les atomes disparaît. Dans cette théorie, une liaison est rompue, non pas quand la densité de charge s'annule entre les atomes, ce qui n'arrive jamais, mais quand les deux atomes perdent leur connexion topologique.

Grâce à cette description, on obtient une analyse quantitative de la fracture. Reprenons l'analogie du paysage, à deux dimensions, et considérons un point selle (voir l'encadré de la page 72). En partant d'un col entre deux sommets, on peut se diriger dans quatre directions différentes à altitude constante (deux autour de chacun des sommets adjacents). En suivant ces chemins, la densité de charge n'est donc pas modifiée. Si quatre personnes se mettent en marche à partir du col, chacune dans l'une de ces quatre directions, elles décriront un X dans un plan qui fera un angle aigu avec la pente escarpée qui descend vers le lac ou la cuvette qui représente la zone de densité de charge minimale. On calcule que cet angle est lié au quotient des deux courbures principales du col.

Étirer une liaison interrompue, c'est réduire la densité de charge entre les noyaux. C'est aussi comme si l'on éloignait deux sommets tout en abaissant le col, par déblai de roches. La valeur de l'angle initial, avant la séparation, indique combien de rochers

peuvent être enlevés, et, à mesure que l'on creuse, l'angle diminue. Lorsque cet angle approche de zéro, l'altitude du col devient inférieure à celle de la surface du lac et celui-ci commence à se vider. Quand l'angle est égal à zéro, le col n'existe plus (la liaison se rompt). À cet instant, le col est au même niveau que le point le plus bas de la cuvette, et la dernière goutte d'eau du lac disparaît.

Inversement, une liaison se forme par l'ajout de charges. Topologiquement, la création d'une liaison correspond au remblai de matériaux rocheux pour former une digue ou une ligne de crête à partir du centre du lac. En bref, une liaison se brise quand on retire de la charge de la zone qui entoure le point selle, et une liaison peut se former quand on ajoute de la charge auprès d'un minimum.

Quand on considère des densités de charge dans l'espace à trois dimensions, les angles qui les mesurent doivent être remplacés par des formes géométriques. Au lieu d'un plan contenant les quatre directions où l'on peut se déplacer à altitude constante, on doit utiliser une forme qui contient toutes les directions où la densité de charge est équivalente.

Si l'on prend la forme en X des directions bidimensionnelles de densités de charge égales et qu'on la fasse tourner autour de son axe le long de la liaison chimique, on obtient deux cônes opposés par le sommet. Les cônes font un angle aigu avec un plan perpendiculaire à la liaison et passant par le sommet des cônes. C'est cet angle qui mesure la quantité de charges qui doit disparaître au point selle pour qu'une liaison se brise. Lorsque l'angle diminue, les bases des cônes se rapprochent et forment finalement un disque. Comme pour le paysage bidimensionnel, plus l'angle initial est grand, plus grande est la charge qui doit être ôtée pour arriver à un angle nul et rompre la liaison.

L'inverse d'une rupture de liaison est la formation d'une liaison, dont la compréhension est également nécessaire à la description du phénomène de rupture. De même qu'un cône représente une liaison, d'autres formes géométriques représentent les autres points critiques. Les minimums qui peuvent devenir des liaisons quand on leur ajoute suffisamment de charges, sont représentés par des ellipsoïdes. Dans

ce cas, deux angles sont nécessaires à la caractérisation géométrique et à la mesure de la quantité de charges qui doit être transportée du point selle pour former la liaison. Ces angles indiquent également dans quelle direction il sera le plus facile de construire une digue qui traverse le lac.

Avec cette représentation géométrique pour tous les points critiques

d'un solide, on peut mesurer exactement quand et de combien la densité de charge se modifie pendant la formation et la destruction d'une liaison. Le comportement cassant ou ductile d'un matériau dépend de la prépondérance de ces deux mécanismes, formation et destruction d'une liaison. Ainsi, en favorisant un mécanisme par rapport à l'autre, nous pour-

rions modifier le comportement des matériaux.

Appliquons ce raisonnement à la description des propriétés de l'aluminium de nickel et de deux alliages très proches, les aluminures de fer et de cobalt.

Ces trois composés aux structures identiques sont idéaux pour tester une nouvelle description de la rupture des

Fâcheuses cassures

La défaillance subite d'une structure qui met en jeu la sécurité doit évidemment être évitée à tout prix. Les passagers et l'équipage du vol 243 d'*Aloha Airlines* ont fait les frais d'une telle défaillance, le 28 avril 1988. Vingt minutes après le départ, des fissures le long des rivets de l'enveloppe métallique de l'avion se sont brusquement ouvertes. Une surpression dans la cabine emporta six mètres de fuselage avant, et l'avion dut atterrir en urgence. Un passager fut éjecté en vol ; ce fut la seule victime.

Des contrôles plus minutieux de l'avion, avant l'accident, auraient révélé que des fissures microscopiques autour des rivets avaient grandi, au cours de 19 années de service. Pendant le fatidique et dernier vol de cet avion, les fissures ont atteint une taille critique et se sont ouvertes.

Jusqu'à ce moment, le métal avait travaillé doucement, uniquement à l'endroit des fissures, comme les ingénieurs l'avaient souhaité. Cette déformation ductile diminue les contraintes en émoussant les extrémités des fissures. Leur lente croissance est le meilleur moyen de noter des signes de fatigue avant une brusque rupture.

Par souci de sécurité, les constructeurs de matériaux cherchent à ajouter un zeste de ductilité aux métaux rigides utilisés dans les avions. Pour rendre un matériau plus ductile, on lui ajoute un élément chimique, mais lequel ? Pendant des siècles, la recherche de cet élément s'est effectuée par tâtonnements, mais aujourd'hui, on prédit quels seront les éléments les mieux adaptés.

Les métallurgistes ont un autre moyen de prévenir la rupture d'un matériau cassant : le contrôle de la structure microscopique. Les chimistes des matériaux peuvent disposer individuellement chaque cristal métallique avec le même soin que pour l'emballage de la porcelaine. Par exemple, ils enveloppent les cristaux d'un matériau cassant dans des couches d'un matériau ductile, tel le cuivre : toute fêlure se produisant dans le cristal d'un métal cassant ne dépassera pas la couche ductile. Une fois que le meilleur alliage de base est choisi, on le rend suffisamment ductile, grâce à cette structure en sandwich, pour qu'il soit sans danger ou tout au moins pour qu'il présente des signes de fatigue avant la catastrophe.



L'ÉVACUATION DES PASSAGERS du vol 243 de l'*Aloha Airlines*.