



HAL
open science

Etude des défauts topologiques dans les structures atomiques désordonnées. Influence sur le spectre d'excitations

Stam Nicolis

► **To cite this version:**

Stam Nicolis. Etude des défauts topologiques dans les structures atomiques désordonnées. Influence sur le spectre d'excitations. Systèmes désordonnés et réseaux de neurones [cond-mat.dis-nm]. Université de Paris Sud, 1988. Français. NNT : . tel-01502663

HAL Id: tel-01502663

<https://hal.science/tel-01502663v1>

Submitted on 5 Apr 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Orsay n° d'ordre 490

THESE
présentée
à l'Université de Paris-Sud
Centre d'Orsay
pour obtenir
le grade de Docteur ès Sciences Physiques
par
Stamatios NICOLIS

Sujet : Etude des défauts topologiques dans les structures atomiques désordonnées.
Influence sur le spectre d'excitations.

Soutenue le 25 février 1988 devant la commission d'examen

MM. R. Jullien

M. Kléman

J. F. Sadoc

C. Godrèche

J. Prost

Remerciements

Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Jean-François Sadoc. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance de m'avoir accueilli au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay, ainsi que pour les discussions et conseils qui m'ont tant aidé à mener à bien ce travail.

En effet, les résultats de cette thèse ont été obtenus en collaboration avec lui et Rémy Mosseri, du Laboratoire de Physique des Solides de Meudon-Bellevue, auquel a commencé ce travail et je voudrais remercier Rémy pour sa contribution à ma compréhension du sujet, via tant de discussions, ainsi que Jean Dixmier, Mireille Cuniot et Rossen Dandoloff.

Je suis particulièrement reconnaissant à M. Yves Marfaing, Directeur du Laboratoire, pour l'aide qui m'a permis d'assister à la session de l'Ecole des Houches en juillet 86, ce qui a joué un rôle décisif par la suite; au même titre, je sais gré à Jean-Pierre Gaspard, avec qui j'ai eu le plaisir de discuter sur les propriétés électroniques des amorphes et des quasicristaux tant à Paris qu'à Liège.

En septembre 86 j'ai eu la chance d'assister à la session de l'Ecole de la Physique de la Matière Condensée à Beg-Rohu et je sais gré à Jean-François Sadoc et R. Comés, Directeur du Laboratoire d'Orsay. Là-bas j'ai eu le plaisir de discuter avec Denis Gratias, Claude Godrèche et Jacques Prost (et aux deux derniers je suis particulièrement reconnaissant de leur participation à mon jury, et surtout en tant que rapporteurs), Jean Vannimenus et John Toner.

La deuxième année de ce travail a été à Orsay. Je voudrais remercier tout d'abord Rémi Jullien, le président du jury; je lui suis, en fait, reconnaissant de m'avoir introduit à Jean-François Sadoc ainsi que pour son intérêt tout le long de cette thèse. Je tiens à remercier M. Maurice Kléman pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour sa participation à mon jury. Pour leur intérêt constant et leur amitié, qui sont toujours les facteurs "impondérables" aussi que décisifs pour une ambiance où le travail est possible, je tiens à remercier Mme A. M. Levelut, Mine F. Dénoyer, Patrick Davidson, Fang Yuan et Alan Braslau ainsi que les autres membres du groupe des rayons X, avec lesquelles j'ai eu le plaisir de discuter. Enfin, je voudrais remercier Thierry Giammarchi et Heinz Schulz pour m'avoir appris $T_E X$ ainsi que

beaucoup d'autres aspects du matériel informatique du Laboratoire, dont le rôle dans cette thèse a été, pour le moins, décisif.

Le long de ces deux années (et quelque...) j'ai eu la chance de discuter avec plusieurs personnes, dont l'influence a joué un rôle important dans ce travail; je voudrais citer en particulier Jean Iliopoulos et Nicolas Sourlas du Laboratoire de Physique Théorique de l'Ecole Normale Supérieure ainsi que G. Nicolis de l'Université Libre de Bruxelles.

Et *nec omnino* mes parents; c'est à eux que je dois, en premier lieu, ces éléments, qui ont rendu un tel travail envisageable.

Table des Matières

1	Introduction	4
2	Construction de Polytopes Disinclinés	18
2.1	Introduction	19
2.2	La méthode itérative [35]	20
2.3	Polytopes avec de disinclinaisons enlacées [50]	23
2.3.1	L'inversion de Φ	26
2.3.2	Les polytopes construits avec cette méthode	33
2.3.3	Les fonctions de distribution radiale	36
2.4	Conclusions	37
3	Propriétés Electroniques des Polytopes	45
3.1	Introduction	46
3.2	Construction des éléments de matrice du Hamiltonien. Cas générique.	47
3.3	Le Hamiltonien des Polytopes	49
3.3.1	Le cas des "Hopf"	49
3.3.2	Le cas de la méthode itérative	50
3.4	Discussion des Résultats	52
3.5	Conclusion	57
4	L'ordre orientationnel et le modèle des polytopes	66
4.1	Introduction	67

4.2	L'ordre orientationnel. Notions et Notations	67
4.2.1	Le cas bidimensionnel	70
4.2.2	le cas tridimensionnel	76
4.3	Le cas tridimensionnel: Résultats Exacts	78
4.3.1	Le cas du Prisme k -gonal	80
4.3.2	Le cas de l'anti-prisme k -gonal	84
4.3.3	Résumé de la situation à trois dimensions	87
4.4	Résultats Numériques pour les fonctions de corrélation. Le cas des polytopes	88
4.4.1	Comment écrire la rotation	91
4.4.2	Calcul des fonctions de corrélation	94
4.5	Conclusion	96
5	Conclusion Générale	97
A	Les Quaternions	103



Table des Figures

2.1	Deux courbes enlacées	25
2.2	Liaisons entre deux fibres	30
3.1	Densité électronique sur un défaut (-) et un non-défaut(+)	56
4.1	71
4.2	Ordre local d'un réseau carré	72
4.3	72
4.4	Un contre-exemple ?	73
4.5	Réseau carré parfait	74
4.6	Prismes et Antiprimes	80
4.7	le prisme-k	81

Chapitre 1

Introduction



La notion des "défauts topologiques" a une longue histoire en physique de la matière condensée; d'abord utilisée par les métallurgistes (côté applications) et les théoriciens des milieux continus (côté théorique) du siècle dernier, elle a trouvé un champ de développement fécond dans le domaine des solides *cristallins* et des liquides *anisotropes* dès les débuts de nôtre siècle [1].

Quels sont ces "défauts"? Ce sont des configurations particulières avec la propriété que, si on trace une boucle fermée autour d'une, on peut définir une quantité *invariante* par déformations topologiques de cette boucle (c.à.d. qui ne la déchirent pas) qui sera non-nulle.

Dans un cristal ces défauts sont des *dislocations* et des *disinclinaisons* (ou dislocations de rotation suivant une terminologie antérieure) et la quantité invariante est le vecteur de Burgers; i.e. des opérations de *translation* ou de *rotation* pendant laquelle on ajoute ou enlève de la matière.

Ces défauts ne peuvent pas "disparaître" (ou apparaître !) spontanément, si la quantité invariante qui les caractérise est différente de zéro, mais ils peuvent le faire par *paires* de "quantités" de signes opposées (e.g. vecteurs de Burgers 1 et -1).

Une application nouvelle de ces notions a été suggéré dans un papier, depuis devenu célèbre, par Kosterlitz et Thouless [2]. Ils y ont étudié le modèle XY à deux dimensions. Depuis Peierls, Landau et plus récemment, Mermin et Wagner [2], on sait qu'il n'existe pas d'ordre magnétique à longue distance dans ce système; cependant, des résultats numériques [2] indiquaient l'existence d'une transition à température finie, qui se manifestait par un changement de réponse à des perturbations externes. Ils ont montré qu'on pourrait définir, pour toute configuration des spins, une quantité entière, qui était invariante topologique, dans le sens indiqué plus haut, appelée *vorticité*; et ils ont interprété le changement observé en supposant qu'au-dessous d'une température critique T_c le système était constitué de *paires* de configurations de vorticité nulle (e.g. de paires $(n, -n)$, n entier), tandis qu'au-dessus ces paires se brisaient, donnant naissance à des domaines d'une vorticité différente de zéro. D'ailleurs, si la fonction de corrélation spin-spin ne tend pas vers une constante au-dessous de T_c , condition nécessaire et suffisante pour l'existence d'un ordre magnétique "conventionnel" à longue distance, il décroît comme une loi de puissance, c.à.d. très lentement; par contre,

audessus de T_c , elle décroît suivant une loi exponentielle, et la longueur de corrélation n'a pas un comportement en loi de puissance de l'écart du point critique. Ils ont, alors, proposé, qu'on parle d'un ordre *topologique* audessous de T_c , qui serait détruit par la libération des configurations à vorticité différente de zéro. Ils ont aussi indiqué que leurs arguments pouvaient être transposés pour l'étude d'autres systèmes bidimensionnels, tels un plasma de charges $(+q, -q)$, une couche mince suprafluide (d'où l'origine du terme "vorticité") et un cristal. Dans ce dernier cas, les défauts responsables seraient, bien sûr, des dislocations (il est intéressant de remarquer à ce point que la distinction entre ordre translationnel et ordre orientationnel n'a pas été faite (i.e. entre dislocations et disinclinaisons); la notion de la disinclinaison était beaucoup plus courante dans le domaine des cristaux liquides [3] que dans les solides).

Ces idées ont trouvé une confirmation impressionnante dans des expériences sur des couches minces d'hélium-4 suprafluide [4] et ont été le point de départ d'une théorie de la *fusion bidimensionnelle* [5] qui, quoiqu'elle soit restée en controverse du point de vue expérimentale ainsi que des simulations numériques [6], a eu une répercussion d'importance conceptuelle considérable, la possibilité de l'existence d'une phase qui posséderait un ordre *orientationnel* sans un ordre *translationnel* (la phase *hexatique*) [5].

En parallèle avec cet axe de recherche a été développée une théorie de *classification* de défauts, i.e. qui pourrait prédire quelles seraient les configurations *défectueuses possibles* (c.à.d. quelles seraient les quantités invariantes possibles) et *stables* (c.à.d. topologiquement non-équivalentes à l'identité) d'un système [7].

Il faut bien comprendre que la stabilité *topologique* n'implique pas une stabilité *énergétique* (ou, à température finie, par rapport à l'énergie libre). Plus précisément, si une configuration est stable pour des raisons *topologiques*, elle sera, au moins, métastable pour des raisons *énergétiques*. Mais si elle est *instable* pour des raisons topologiques, elle peut ne pas l'être pour des raisons énergétiques; la raison en est que les transformations topologiques, qui conduisent d'une configuration à l'identité, peuvent avoir un coût prohibitif en énergie; alors la configuration peut être stable pour les échelles de temps "expérimentales".

Ces travaux ont connu un grand succès dans la description des défauts de l'hélium-3

suprafluide et, surtout, dans le domaine des cristaux liquides [8].

Un domaine, qui est resté, cependant, à l'écart de ces développements, est celui des *amorphes*.

Qu'est-ce que c'est qu'un amorphe?

1. D'abord, c'est un *solide*, dans le sens où il possède un *module de cisaillement* non-nul, contrairement à un *liquide*.
2. Ensuite, il ne possède pas d'ordre translationnel à *longue portée* (il n'est pas *périodique*). La conséquence en est que, si on fait l'expérience de la diffraction de rayons-*X* par un amorphe, on n'obtient pas de pics de Bragg, mais des anneaux diffus.
3. Enfin, il ne possède d'ordre orientationnel à longue portée non plus.

En fait, on est allé trop vite dans le paragraphe précédent; si le résultat de la diffraction des *X* est un ensemble d'anneaux diffus, il n'y a ni l'ordre translationnel, ni l'ordre orientationnel. Si le résultat est un ensemble de pics de Bragg, qui possèdent une symétrie cristallographique, la structure est *cristalline*. Il y a peu de temps, on pensait qu'il n'y avait pas d'autre possibilité; maintenant on sait qu'il existe des structures, dont l'espace réciproque est *discret*, mais possède une symétrie *non-cristallographique*, qui témoigne de l'existence d'un ordre orientationnel, à longue portée, incompatible avec un ordre cristallographique dans la structure (nous reviendrons sur ce point plus tard).

La question, qui se pose, alors, est "quelle est la réponse d'un amorphe à une perturbation extérieure?". Pour y répondre, il faut avoir un modèle pour la structure de cet amorphe, et pouvoir parler de défauts (qui expriment cette réponse), de leur stabilité, etc.

Il y a eu deux approches: une, qui essaie de faire la correspondance entre l'amorphe et un "réseau cristallin moyen", et l'autre, qui considère d'emblée qu'un "réseau cristallin moyen ou autre" n'a pas de sens.

En effet, la première approche a seulement un sens, si on peut définir des "domaines", d'une taille "macroscopique", cristallins et considérer, alors, l'amorphe comme une structure contenant des "joins de grains". Cette manière de pensée convient plutôt quand on a affaire

à des structures cristallines perturbées: on commence avec une structure bien définie et on y introduit du désordre. Il est évident, qu'à partir d'un certain moment, la notion du "cristal moyen" perd son sens.

D'autre part, cette approche est très arbitraire et conduit à des approximations qu'on ne contrôle pas bien, lorsqu'on est forcé de simplifier le problème pour le rendre abordable. On va, donc, essayer l'autre approche (du "fort désordre") et voir ce qu'on peut faire avec.

Cette approche date, en fait, des années trente, quand Zachariasen [9] a introduit son modèle de "réseau continu aléatoire" et en a déduit des règles empiriques pour comprendre pourquoi certains composés covalents étaient amorphes et d'autres non. Rivier [10] a remarqué que, dans un réseau quelconque, on pouvait définir des "lignes" qui, passant à travers tous les anneaux à nombre d'arêtes impair, en évitant tous les anneaux à nombre d'arêtes pair, étaient fermées ou terminaient à la surface de l'échantillon; en plus, ces lignes pouvaient être interprétées comme des disinclinaisons de charge 2π . Elles étaient stables, parce que le groupe fondamental correspondant de $SO(3)$ (le groupe des rotations de l'espace tridimensionnel) est $\pi_1(SO(3)) = Z_2 \neq$ identité (on rappelle ici qu'un système, de dimension d , qui est invariant sous l'action d'un groupe G , admet des défauts stables, de dimension d' , si, et seulement si, $\pi_{d-d'-1}(G) \neq$ identité, où $\pi_n(G)$ est l' n -ième groupe homotopique de G [11]).

La notion du réseau continu aléatoire, conjuguée avec l'identification des ces "lignes impaires" de Rivier semble être très utile pour comprendre les propriétés des semiconducteurs amorphes [12]; mais les dernières années ont vu la naissance d'autres modèles, inspirés de la *théorie des polytopes*, qu'on présentera maintenant.

Pour les métaux amorphes, ainsi que pour leurs alliages désordonnés, le "réseau continu aléatoire" est mal-adapté parce qu'il produit des structures de faible densité (ce qui est logique, puisqu'il est adapté aux exigences des covalents!). Ces structures étant de densité élevée, la notion de "l'empilement compact de sphères plus ou moins dures" semble être une bonne idée de départ.

Le problème de l'empilement compact est bien connu des mathématiciens. A deux dimensions euclidiennes l'empilement le plus compact consiste à placer trois disques en contact. La figure qu'on obtient est un *triangle*. Cette configuration peut être continuer pour remplir le

plan de façon périodique. A trois dimensions euclidiennes l'empilement le plus compact consiste à placer 4 sphères en contact. La figure qu'on obtient est un *tétraèdre*. Contrairement au cas bidimensionnel, cette figure ne remplit pas l'espace. Si on essaie d'empiler des tétraèdres, il faut les déformer et plus l'amas devient gros, plus les déformations seront importantes, et il sera avantageux pour la structure d'admettre d'autres "blocs" (e.g. des octaèdres pour le réseau cubique-faces centrées, qui réalise ainsi un empilement périodique de l'espace). Il a été proposé, il y a longtemps, par Coxeter [13], que ce problème, qui est dû au fait qu'on considère un nombre *entier* de tétraèdres autour d'une arête, peut être "résolu" en admettant que ce nombre peut prendre des valeurs *réelles*. La motivation était d'obtenir une estimation pour la densité mesurée des alliages amorphes. Il trouva que la valeur magique est un tout petit peu plus grande que cinq.

L'intérêt des physiciens aux problèmes d'empilement date de fort longtemps (on cite souvent un évêque du dix-septième siècle en Angleterre, qui a fait des expériences sur des empilements de petits pois) mais dans le contexte particulier du sujet de la structure des amorphes notre point de départ sera une discussion à la "Royal Society" [14], pendant laquelle *Frank* a présenté ses idées sur une série d'expériences réalisées par *Turnbull* et collaborateurs dans les laboratoires de General Electric à la fin des années quarante [15]. Rappelons que *Turnbull* faisait des expériences sur des liquides (pures ou mélanges) et avait remarqué qu'on pouvait, sous certaines conditions, les *surfondre*, c.à.d. les garder en état liquide à des températures inférieures à celle de la transition liquide-cristal; mais, audessous d'une température T_g , qui dépendait, en général de l'histoire de l'échantillon, le liquide devenait "solide" qui était *amorphe*. *Frank* a donné l'interprétation suivante: les atomes d'un liquide interagissent, dans une bonne approximation (surtout dans le cas des métaux et un peu moins dans le cas des covalents dont les liaisons sont dirigées) par des forces de paires centrales, répulsives à courte portée (pour éviter l'effondrement de la structure) et attractives à longue portée (pour assurer la cohésion). Un potentiel-type bien connu est le "6-12" de Lennard-Jones:

$$U(r_{ij}) = -4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} \right]$$

Ensuite, on peut calculer l'énergie de cohésion, à partir de ce potentiel, de quelques amas

caractéristiques de sphères (= "atomes"); c'est bien connu empiriquement, mais pas encore démontré rigoureusement, que les amas, qui conduisent à l'empilement le plus compact, mais périodique, sont la configuration de douze sphères du cubique-faces centrées et celle de l'hexagonal compact. Mais il existe un autre amas de douze sphères, en contact avec l'origine, à savoir l'icosaèdre, qui ne conduit pas à un empilement périodique et qui a une énergie de cohésion *inférieure* à celles des autres amas! La proposition de Frank était, alors, que l'ordre local dans ces liquides, proche de l'icosaédrique, pour des raisons énergétiques, était figé lors d'une trempe rapide, ce qui empêcherait, ainsi la cristallisation (faute du temps nécessaire pour la formation des centres de nucléation, comme on peut "montrer" par un calcul rapide. Il serait, évidemment, faux de prendre cet argument pour plus qu'il n'en soit: le calcul de l'énergie de cohésion (à partir d'un potentiel effectif dont on ne contrôle pas le domaine de validité dans tous les cas) d'un amas *isolé* ne saurait être une démonstration de l'existence de cet amas dans une phase *condensée* et encore moins de la proposition qu'il y soit la configuration préférée. Il sert comme un *guide*, dont l'utilité est à vérifier *a posteriori*. En particulier, il faut clarifier un aspect, qui a égaré beaucoup de monde, à savoir la liaison entre l'ordre icosaédrique local, déduit par Frank et la notion de l'empilement compact.

Rappelons la différence entre *pavage* et *ordre*. Une tuile *pave* un espace si cet espace peut être partitionner en domaines disjoints, congruentes à la tuile, et dont l'union serait tout l'espace. Par contre, l'existence d'un ordre quelconque veut dire que des arrangements locaux de liens autour d'un "atome" sont corrélés entre eux. Les tétraèdres, en s'empilant, forment, de préférence, des amas icosaédriques autour des atomes. Conclusion, il est naturel de s'attendre à ce que les amorphes possèdent un ordre à peu près icosaédrique à courte portée. L'icosaèdre possède des symétries de rotation d'ordre cinq qui ne sont pas compatibles avec un ordre translationnel cristallographique à longue distance, ce qui conduit à une structure non-cristalline, en général amorphe. La question naturelle (qui n'était pas posée), de l'existence des structures dans la nature, dans lesquelles ces amas seraient corrélés à longue distance, devait attendre plus de trente ans avant d'être posée par les théoriciens et recevoir la réponse affirmative de la part des expérimentateurs.

Cette idée a été développée dans une théorie cohérente de la structure des amorphes

métalliques par Sadoc et collaborateurs dans les années quatre-vingt [16].

Le principe est très général: supposons qu'une structure dans un espace E est construite à partir des "blocs" B , qui partagent des "faces". Si B pave E , la structure peut être périodique (si on n'a pas imposé de règles d'appariement, qui forceront un pavage non-périodique). Par contre, si B ne pave pas E , la structure sera, forcément, apériodique. Dans ce cas on peut la décrire de la manière suivante:

on cherche un autre espace E' , qui est "pavable" par B , et une application $\Psi : E' \rightarrow E$ pour faire correspondre la "structure idéale de référence", définie dans E' , à des structures "réelles", définies dans E . Le point important est que les distortions présentes dans les structures, qui vivent dans E (puisque B ne le pave pas), sont "codées" dans Ψ de manière assez souple pour bien rendre compte de la multiplicité de structures possibles avec $\{B + \text{défauts}\}$ dans E . Dans la structure finale il y aura de régions, où le pavage par B sera discernible, et d'autres, qui serviront de "ponts".

Appliquons cette idée au cas des métaux amorphes: B est un tétraèdre, la configuration qui représente l'empilement le plus compact à trois dimensions euclidiennes. Le tétraèdre ne pave pas l'espace euclidien, mais il pave S^3 , c'est-à-dire l'espace tridimensionnel à courbure constante positive. En effet, il existe un "polyèdre" (on utilise le terme générique "polytope") inscrit dans S^3 (la surface de la boule $x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 < r^2$, où r est le rayon de la sphère, qu'on normalisera à 1 dans tout ce qui suit), qui est régulier. Il a 120 sommets et 600 cellules tétraédriques. Ce n'est pas un empilement d'icosaèdres! Chaque sommet a douze voisins, qui forment un icosaèdre "plus que parfait" puisque les vingt tétraèdres sont tous réguliers, contrairement à ce qui se passe pour un icosaèdre "parfait" dans lequel les arêtes sont de 1.05 fois plus longues que le rayon de la sphère circonscrite. La courbure de l'espace a "fermé" le vide! Ce polytope est bien connu en géométrie; dans la notation consacrée (de "Schläfli") il porte le nom $\{3, 3, 5\}$. Expliquons cette notation:

1. Un *polygone* de p côtés porte le symbole $\{p\}$.
2. Un *polyèdre* dont les faces sont des polygones de p côtés dont q se partagent un sommet porte le symbole $\{p, q\}$.

3. Un *polytope* dont les cellules sont des *polyèdres* $\{p, q\}$ dont r se partagent une arête porte le symbole $\{p, q, r\}$.

Cette classification est immédiatement généralisable à des espaces de dimension arbitraire (mais entière!): un $\{p_1, \dots, p_{n-1}, p_n\}$ est un "polytope" n -dimensionnel dont p_n "polytopes" $n - 1$ -dimensionnels, à savoir des $\{p_1, \dots, p_{n-1}\}$ se partagent chaque élément de dimension $n - 2$ du polytope original.

Alors, le $\{3, 3, 5\}$ est un polytope 3-dimensionnel, dans lequel 5 polyèdres $\{3, 3\}$ se partagent chaque arête (= élément 1-dimensionnel). Le polyèdre $\{3, 3\}$ est un tétraèdre; 3 triangles partagent chaque sommet (= élément 0-dimensionnel).

Dans la notation des paragraphes précédentes $E = R^3$, $E' = S^3$. L'application Ψ consiste à introduire des "défauts" pour réduire le rayon de courbure à zéro. Dans les structures finales, qui vivent dans l'espace plat, on aura des régions qui ressembleront à certains arrangements de tétraèdres du "polyèdre" sur S^3 et d'autres, correspondant à des configurations "défectueuses", qu'on a introduit pour "décourber".

Cette approche de "l'école française" est très géométrique et exige, pour la suivre, une facilité de visualiser dans l'espace. En fait, un des points forts de cette approche est qu'elle propose des images explicites des modèles physiques.

L'école américaine s'est attachée à faire une étude exhaustive des propriétés du "polyèdre de référence" sur S^3 par la théorie des groupes. On a ainsi classifié les défauts possibles et stables (en accord avec la construction géométrique de Sadoc *et al.*), et calculé exactement la densité d'états électroniques, dans l'approximation des liaisons fortes [17] comme les propriétés acoustiques [19]. Malheureusement, cette approche n'est (par construction) plus applicable à des structures avec défauts et ne se prête pas à la construction d'un schéma d'approximation quelconque. Et, il faut le rappeler, le problème important est de mettre au point une méthode capable d'étudier la "région grise" entre S^3 et R^3 .

En somme, le modèle des polytopes permet de comprendre la structure des amorphes dans la limite du fort désordre et propose des moyens de faire des calculs fiables. Il peut être étendue à la description des phases périodiques complexes par l'identification des configurations de défauts, arrangés de manière périodique, telles les phases A15, ainsi que les autres "phases de

Frank et Kasper" [20]. Cette identification est encore heuristique et il n'existe pas, à présent, la construction explicite des configurations qui mènent de S^3 à ces phases.

La théorie des polytopes a trouvé un champ d'applications fécond également dans la construction de modèles pour les semiconducteurs amorphes [21]. Le point de départ est une structure tétravalente, c.à.d. dont les sommets ont coordinance quatre comme les atomes de Si ou Ge. Cette propriété est valable tant dans les phases cristallines que dans les amorphes. La différence entre elles reste, essentiellement dans la distribution des "anneaux" dans la structure. Par exemple, la structure "canonique" de ces composés, le réseau diamant, est de coordinance quatre et possède seulement des anneaux à six côtés, à savoir des hexagons non-planaires. Une structure désordonnée aurait une forte population d'anneaux à sept et à cinq côtés. Une remarque fort utile est que le réseau diamant peut être obtenu par deux réseaux cubiques faces-centrées, déplacés d'un quart de la diagonale principale. Revenons, maintenant, au "polyèdre" régulier, défini sur S^3 . Dans ce cas l'opération ne sera pas une translation, mais une autre symétrie de cette structure. On obtient ainsi un "polyèdre" tétravalent, à 240 sommets [22], qui s'avère être un bon point de départ pour décrire, de manière systématique, la structure et les propriétés du silicium amorphe hydrogéné. Malheureusement, la construction de l'application Ψ est beaucoup plus difficile dans ce cas que dans le cas d'empilement compact, puisqu'on doit imposer la contrainte physique que la coordinance reste constante. Néanmoins, on a pu réaliser la construction de "structures intermédiaires" à partir d'autres configurations initiales, et les résultats, quoique partiels, sont encourageants.

Le domaine des amorphes a été fortement secoué par la découverte de phases, qui possédaient un ordre orientationnel non-cristallographique à longue portée [24] (l'ordre découvert dans les phases de ce papier est icosaédrique; depuis, on a découvert des phases possédant d'autres types d'ordre orientationnel). On a introduit le terme "quasicristal" pour ces phases [30]. Comme on a vu dans la discussion sur la fusion bidimensionnelle, on pourrait, en principe, au moins, concevoir des phases, dans lesquelles des paires de *dislocations* se sont dissociées, détruisant l'ordre translationnel, mais les paires des *disinclinations* restent intactes et il y a eu des efforts d'écrire une théorie à la Landau pour les transitions "cristal \rightarrow icosaédrique \rightarrow liquide" (dans le même esprit que [23]); les calculs ne sont pas encore au

point final et les expériences, susceptibles à les mettre à l'épreuve, sont difficiles, tant du point de vue précision que du point de vue de l'interprétation des résultats.

A part la théorie de Landau un travail important a été consacré aux propriétés *géométriques* de ces phases, considérées comme des empilements compacts de certains "blocs fondamentaux". Le problème à résoudre d'abord était d'identifier ces "blocs" ainsi que leurs "règles d'appariement" (matching rules) qui régissent leur juxtaposition. Il n'existe de solution complète qu'à deux dimensions euclidiennes: c'est "le pavage de Penrose" [25]. Ces pavages (car il s'agit, en fait, d'une famille) possèdent un ordre orientationnel à longue portée, qui peut être non-cristallographique; le premier membre de cette famille avait un ordre *pentagonal*. On connaît d'autres constructions, valables pour n'importe quelle dimensionnalité, mais on ne connaît pas les règles d'appariement correspondantes. Ces méthodes sont:

1. la formulation abstraite de de Bruijn [27] et, indépendamment, de Janner et Jansen [28] et de Kramer et Neri [29]. Voir aussi la formulation, datant aussi, comme celle de Janner et Jansen des années soixante-dix, d'Amman [26].
2. la méthode des *grilles* de Levine et Steinhardt [30].
3. la méthode de "coupe et projection" de Duneau et Katz [31] et, indépendamment, d'Elser [32]. Une autre variante sur le même thème a été proposée après par Bak [33].

Le modèle des polytopes est-il rélevant pour la description des phases quasicristallines? Il doit y avoir certainement une relation, puisque la configuration du départ sur S^3 possède un ordre icosaédrique parfait; *a priori*, il suffit de trouver les configurations de défauts "décourbants", qui préservent néanmoins cet ordre dans la limite de l'espace plat. Ce problème n'est pas encore résolu, mais un premier pas a été franchi dans le travail de Mosseri et Sadoc [34]; ils y discutent la relation entre la méthode de la coupe et projection et une méthode qu'ils ont proposée pour réaliser l'application Ψ dans le cas de l'empilement compact [35], dans le cadre d'une *décoration* des "cellules" d'un réseau 4-dimensionnel, qui est "projeté" dans un espace 3-dimensionnel. Le résultat de ces opérations est une structure (ou, plutôt, une famille de structures) qui, sous certaines conditions, possède un ordre orientationnel et, en plus, est

self-similaire, propriété aussi des pavages de Penrose, ainsi que des structures construites par les autres méthodes (nous rappelons que cette propriété implique l'invariance sous des transformations d'échelle, à partir d'une configuration de base; c.à.d., on peut construire le pavage à une taille L_1 en "décorant" celui à une taille L_2 ; cette décoration consiste à remplacer les "blocs" à l'échelle L_2 par leurs "copies conformes" à l'échelle L_1 . En général, comme dans les pavages de Penrose, on remplace *certaines* combinaisons de tuiles à l'échelle L_2 par d'autres, à l'échelle L_1). On a prêté beaucoup d'importance à cette propriété, trop peut-être; elle simplifie, certes, le travail mais il n'est pas certain qu'elle soit une propriété universelle des structures réelles. En effet, un grand problème, encore ouvert, est celui de *l'emplacement des atomes* dans les phases quasi-cristallines. Leur densité est assez proche de celle des phases cristallines, mais les propositions de décoration des réseaux quasipériodiques réalisées jusqu'à présent donnent des valeurs beaucoup trop faibles. Ceci laisse à penser que les vraies phases contiennent des configurations de "défauts"; l'expérience semble appuyer cette conjecture, puisqu'on a observé des pics de Bragg de forme assez étrange [36]. Les défauts possibles ont été classés sur la base de la théorie des défauts [37], [38], dans le cas des pavages de Penrose; on ne dispose pas d'une procédure générale. C'est sur ce point que le modèle des polytopes a, peut-être, des fortes chances de se montrer utile; en conjugaison avec la méthode de projection il peut proposer des constructions explicites de diverses configurations de défauts.

Ces phases ont-elles des propriétés physiques intéressantes, à part leur structure? Il serait utile de rappeler que la motivation initiale pour l'étude de ces structures était de mieux comprendre la formation des alliages à base de métaux de transition; sur ce point on n'est pas très avancés, dans le sens où, si la fabrication de ces phases est maintenant reproductible, on ne connaît pas les raisons profondes qui font que certains alliages les possèdent et autres non; on manque de règles, fussent-elles empiriques, du type de Zachariasen.

Les modèles mathématiques ont, certes, des propriétés physiques, si on ose dire, remarquables (de transport, par exemple) [39], mais on manque d'expériences qui puissent les contrôler avec la précision requise. Ces modèles sont, d'ailleurs, trop simples, pour qu'on puisse les confronter avec des vraies expériences; ils ne sont, à l'heure actuelle, que des "toy

models", qui servent comme bancs d'essai pour des stratégies d'approximation de plus en plus réalistes. On peut dire que, malgré des efforts assidus, on ne peut à présent, au moins, prétendre qu'à une compréhension partielle de la structure électronique des pavages de Penrose (on dispose, seulement, de beaucoup de résultats numériques et d'arguments heuristiques qui en découlent mais) et nettement moins des structures tridimensionnelles, de même pour les autres propriétés (e.g. vibrationnelles, ou, même structurales, comme l'ordre orientationnel). Néanmoins, ces premières tentatives ont montré les limites des approximations utilisées et en même temps, que ces problèmes sont beaucoup plus complexes, qu'on n'en pensait et il faut mettre au point des approches nouvelles. Une autre direction intéressante semble être l'étude des propriétés de systèmes de la mécanique statistique sur les quasi-réseaux (e.g. modèles de spins [40], de gaz sur réseau [41,42] etc.).

Par contre, la théorie hydrodynamique [43] fait des prédictions assez précises, dans la limite où la description continue est valable, mais les expériences, pour les mettre à l'épreuve, restent à faire.

Quant au problème de la structure atomique, de point de vue théorique, d'abord, le problème mathématique de classification des ensembles de "diffuseurs ponctuels" par rapport à leur spectre de diffraction (périodique, quasipériodique, continu) reste encore sans solution. Ce qui veut dire que, contrairement au cas des cristaux, on ne connaît pas toutes les "quasi-réseaux" possibles. Ensuite, comme on a mentionné plus haut, il ne paraît aucune solution "évidente" au problème des positions des atomes, i.e. la *base* du quasi-réseau [44] pour les phases expérimentales. Il faut, alors, adapter les méthodes de la cristallographie traditionnelle aux structures nouvelles. Il semble [45] qu'une solution est sortie, pour la "structure canonique", l'alliage $(Al, Si) - Mn$ qui s'accord assez bien avec les résultats expérimentaux. Est-ce que l'approche est généralisable aux autres structures?

Il faudrait, dans ce contexte, parler, un peu, de "l'opinion dissidente", qui existe sur ce sujet, dont la porte-parole est Prof. L. Pauling. Il a exprimé, depuis le début, des doutes quant à l'interprétation des expériences, qui ont mis en évidence ces nouvelles phases; il a suggéré qu'il s'agissait de mâcles de cristaux à très grande maille et il a proposé un modèle pour les positions des atomes [46]. Il a, en plus, prédit qu'il n'existait aucune raison pour

que ces phases aient des propriétés extraordinaires (dans le sens littéral du mot). Ses chiffres sont contestés par beaucoup de chercheurs dans le domaine (qui n'ont pas trouvé de traces suggérant l'existence de mâcles [47] et sa conclusion semble arbitraire.

D'autant plus qu'il y a eu des expériences récentes [48], qui suggèrent que la phase *quasi-cristalline* de l'alliage $(Al, Si) - Mn$ a un comportement de type *verre de spin* à basse température, tandis que la phase *cristalline* n'est pas du tout magnétique. Il n'y a pas, pour l'instant, un modèle théorique qui puisse expliquer ces résultats.

En conclusion, comment est-ce que se situe le sujet de cette thèse par rapport à la condition actuelle du domaine? Il constitue une continuation naturelle de la théorie des polytopes; dans le premier chapitre on propose une nouvelle méthode pour introduire des défauts dans la structure de référence sur S^3 , et on calcule la fonction de distribution radiale pour les configurations ainsi déduites. On discute aussi de la relation entre cette méthode et celles proposées jusqu'à présent. Dans le deuxième chapitre on étudie les propriétés électroniques des nouvelles structures (ainsi que de quelques anciennes) dans l'approximation des liaisons fortes. Enfin, on s'intéresse à l'influence des défauts, qu'on introduit, à la dégradation de l'ordre orientationnel; la structure du départ possède un ordre icosaédrique parfait, que les défauts doivent, en général, briser; comment le font-ils? On termine avec nos conclusions sur ces questions et les perspectives de cette théorie.

Chapitre 2

Construction de Polytopes Disinclinés

2.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation de deux méthodes systématiques pour la construction de l'application $\Psi : S^3 \rightarrow R^3$ pour le cas de l'empilement compact. Il est clair que cette application doit incorporer, d'une façon ou d'une autre, l'introduction de défauts dans la configuration du départ, qui correspondra à l'impossibilité de paver l'espace réel avec des tétraèdres. Du coup, ces défauts serviront pour définir les "défauts" de la structure amorphe. Le problème qui se pose, alors, est (a) quels défauts introduire? et (b) comment? Le premier point a été résolu par *Kléman et Sudoc* [49]; ils suggérèrent que les défauts à introduire sont les *disinclinaisons*. La raison est que les disinclinaisons portent de la *courbure*; et comme S^3 est un espace courbe (de courbure constante $1/r$, où r est le rayon de la sphère) tandis que R^3 est un espace *plat* (de courbure zéro), il est naturel de penser à introduire des défauts de courbure négative pour annuler la courbure initiale.

Rappelons qu'une disinclinaison est un défaut qui détruit l'ordre orientationnel (tandis qu'une dislocation détruit l'ordre translationnel); ainsi, une dislocation peut être créée en ajoutant ou enlevant de la matière correspondant à une symétrie de translation, telle un nombre entier de mailles d'un réseau, tandis qu'une disinclinaison peut être créée en ajoutant ou enlevant de la matière correspondant à une symétrie de rotation. Explicitons ces notions par un exemple concret:

considérons le réseau carré (un système bi-dimensionnel). Une dislocation élémentaire (vecteur de Burgers $+1$) peut être créée en ajoutant, à partir d'une rangée, une demi-colonne supplémentaire. On remarque que la colonne ajoutée correspond à un élément de symétrie du réseau carré: on pourrait aussi bien ajouter une rangée supplémentaire à partir d'une colonne donnée; mais pas ajouter la tranche à un angle arbitraire.

Le groupe de rotations du réseau carré est le groupe C_4 , c.à.d. le groupe des rotations autour d'un axe d'angle $2\pi n/4$, $n = 0, 1, 2, 3$. Réalisons, maintenant, l'opération suivante: un carré du réseau est divisé en quatre triangles droits par ses deux diagonales. Enlevons un des quatres et refermons; le réseau aura un point conique au centre du carré où cette opération a été réalisée; i.e., une concentration de courbure positive.

2.2 La méthode itérative [35]

Par cette procédure sont construits des polytopes qui contiennent des réseaux enchevêtrés de disinclinaisons, à partir d'un polytope initial quelconque.

La méthode est la suivante: considérons, à l'étape $n = 0$, un polytope P_0 . A l'étape $n = 1$ remplaçons chaque sommet du P_0 par un sommet, le polyèdre de coordinance de ce sommet et le polyèdre dual du polyèdre de coordinance de telle manière que les deux polyèdres duaux, qui correspondent à des sites voisins à l'étape d'avant, partagent une face. Poursuivons cette démarche; pour $n \rightarrow \infty$ il est clair qu'on aura une infinité de points. Il est possible, maintenant, de compter le nombre de sommets de chaque coordinance pour toute valeur de n . Notons par $Z_1^{(n)}, \dots, Z_k^{(n)}$ les différentes coordinances à l'étape n et définissons le vecteur $\vec{V}_n = (\#Z_1^{(n)}, \dots, \#Z_k^{(n)})^T$, où $\#Z_k^{(n)} \equiv$ nombre de sommets de coordination Z_k à l'étape n . Exprimons, alors, la transformation de $P_n \rightarrow P_{n+1}$ par une *matrice de transfert* $T^{(n,n+1)}$ qui, agissant sur le vecteur \vec{V}_n , produit le vecteur $\vec{V}_{n+1} = (\#Z_1^{(n+1)}, \dots, \#Z_p^{(n+1)})^T$ (avec, en général, $p \neq k$). La signification de l'élément $T_{ij}^{(n,n+1)}$ est, alors, la suivante: c'est combien de sommets de coordinance Z_j , à l'étape $n + 1$, donne 1 sommet de coordinance Z_i à l'étape n .

Pour un P_0 quelconque \vec{V}_n est donné par l'expression suivante:

$$\vec{V}_n = \left[\prod_{k=1}^n T^{(k,k-1)} \right] \vec{V}_0 = T_{(n)} \vec{V}_0.$$

Il est clair que le rang de $T_{(n)}$ risque d'être grand quand $n \rightarrow \infty$, ce qui rend le décompte des catégories des sommets assez pénible, sinon impossible, pratiquement.

Si on choisit comme P_0 le $\{3, 3, 5\}$, on se rend compte que tous les $T^{k,k-1}$ sont les mêmes et, en plus, que leur rang est trois. Essayons de comprendre ceci:

Au début ($n = 0$), $P_n \equiv \{3, 3, 5\}$. Ce polytope a 120 sommets de coordination 12 ($\equiv Z_{12}$), puisque chaque sommet a 12 voisins qui forment un icosaèdre régulier. Dans la notation de la matrice de transfert:

$$Z_1^{(0)} = Z_{12}, \#Z_1^{(0)} = 120, \vec{V}_0 = (120, 0, \dots, 0)^T$$

A l'étape suivante les sommets du $\{3, 3, 5\}$ restent de type Z_{12} . Les sommets appartenant au polyèdre de coordinance sont, également, de type Z_{12} puisque chacun d'eux a cinq voisins sur celui-ci, qui est un icosaèdre, cinq voisins sur le polyèdre dual, qui est un dodécaèdre, le point de départ et "l'homologue" du sommet en question sur le polyèdre de coordinance du sommet du $\{3, 3, 5\}$ voisin à l'étape d'avant. Donc, chaque site Z_{12} à l'étape n donne 13 sites Z_{12} à l'étape $n + 1$. Quant aux sites appartenant au polyèdre dual (ici un dodécaèdre, chacun est le centre d'une cellule tétraédrique et a 12 voisins appartenant aux polyèdres de coordinance (chaque tétraèdre a 4 sommets, qui sont des sites Z_{12} et un icosaèdre a des faces triangulaires) et 4 voisins qui sont les centres des cellules tétraédriques qui partagent les faces avec la cellule en question, donc c'est un site Z_{16} . Chaque dodécaèdre a 20 sommets et, alors, chaque site Z_{12} donnera 20 sites Z_{16} à l'étape suivante; mais comme chaque sommet d'un dodécaèdre appartient à 4 dodécaèdres, il faut diviser par 4. Résumons: $Z_{12}(n) \rightarrow 13Z_{12}(n + 1) + 5Z_{16}(n + 1)$.

Considérons, à présent, un site Z_{16} à l'étape n . A l'étape $n + 1$ nous remplaçons ce site par un point, un Z_{16} et un Z_{16}^* (dual du Z_{16}). Pour compter correctement les différents sites, rappelons ce que c'est qu'un polyèdre Z_{16} :

Prenons un tétraèdre régulier et partageons chacune de ses arêtes en trois. Si on trace les liaisons, on obtient quatre hexagons (un par face) et quatre triangles (formés des liaisons qui relient des sommets qui appartiennent à des faces différentes). Ces douze points se trouvent tous sur la même sphère. Si on trace les perpendiculaires du centre aux faces du tétraèdre, jusqu'à ce qu'elles coupent cette sphère, on obtient quatre points supplémentaires et on relie chacun d'eux aux sommets de l'hexagon le plus proche. Ce polyèdre, le Z_{16} , a 16 sommets, 28 faces triangulaires ($6 \times 4 + 4$) et (par Euler) 42 arêtes. Son dual, alors, le Z_{16}^* , aura 28 sommets, 16 faces et 42 arêtes.

Prenons, alors, un sommet du polyèdre de coordinance qui est de coordinance cinq sur celui-ci; il aura cinq voisins sur le Z_{16}^* (qui forment une face pentagonale du Z_{16}^*) et deux encore: le centre du Z_{16} et un sommet sur le polyèdre de coordinance appartenant au point voisin de l'étape d'avant; il sera, donc, un site Z_{12} et, comme un Z_{16} a douze sommets de coordinance cinq, nous concluons qu'un site Z_{16} à l'étape n donne douze sites Z_{12} à l'étape

$n + 1$.

Les sommets du polyèdre de coordianance de coordianance six sur celui-ci (il y en a quatre) ont, au total, quatorze voisins: six sur leur propre polyèdre, six sur le polyèdre dual, le centre de leur polyèdre et un sur le polyèdre de coordianance du sommet voisin d'avant. Quatre sites $Z14$, donc, à l'étape $n + 1$.

Quant aux sommets du $Z16^*$, ils sont des sites $Z16$ pour les mêmes raisons que celles exposées pour les sites du dodécaèdre. Il y en a $\frac{28}{4} = 7$ plus le site original; huit sites; donc, $Z16$ à l'étape $n + 1$.

Un polyèdre $Z14$ est très similaire à un icosaèdre, la seule différence étant qu'un axe d'ordre cinq est devenu d'ordre six. Les deux hexagons sont tournés de $\frac{\pi}{6}$ l'un par rapport à l'autre (une position "tête bêche" est la même que la position "normale" pour un polygone d'ordre pair). Il a quatorze sommets, vingt-quatre faces et trente-six arêtes, donc son dual, le $Z14^*$, a vingt-quatre sommets, quatorze faces et trente-six arêtes. Les arguments ici sont identiques à ceux exposés pour les autres types de sites et donnent: $Z14(n) \rightarrow 12Z12(n + 1) + 3Z14(n + 1) + 6Z16(n + 1)$

Le fait remarquable est, alors, qu'il n'y a pas d'autres types de sommets! Toutes les matrices $T^{n,n+1}$ sont identiques et d'ordre trois:

$$T = \begin{pmatrix} 13 & 12 & 12 \\ 0 & 3 & 4 \\ 5 & 6 & 8 \end{pmatrix}$$

En N étapes le vecteur $\vec{V}_0 = (120, 0, 0)^T$ devient $\vec{V}_N = T^N \vec{V}_0$ et, pour N très grand (on s'intéresse à la limite $N \rightarrow \infty$, qui correspond à la limite de l'espace plat et la structure aura une infinité de sommets), la configuration finale sera déterminée par la valeur propre la plus grande de T . Cette valeur propre est rationnelle; néanmoins, la structure est *APERIODIQUE* (une valeur propre irrationnelle serait, en effet une condition suffisante; mais elle n'est pas nécessaire, comme le montre une analyse plus complète de la structure [35]).

Cette méthode réalise explicitement l'application Ψ ; la méthode qui sera présentée dans

la section suivante, a été construite, de façon explicite, pour quelque cas spécifiques. Comme on a indiqué dans l'introduction générale, la méthode itérative a aussi servi comme point de départ pour de constructions de pavages self-similaires; elle a, enfin, été généralisée [58] pour la construction de paradigmes de propriétés de verres.

2.3 Polytopes avec de disinclinaisons enlacées [50]

Le point de départ de la méthode, qui sera exposée dans cette section, est une propriété géométrique du polytope $\{3, 3, 5\}$:

ses cent-vingt sommets appartiennent à douze grands cercles (avec, donc, dix sommets par grand cercles), qui n'ont pas de points communs. [51]

Et, en effet, la longueur (sur S^3) de l'arête du $\{3, 3, 5\}$ est $\frac{\pi}{5}$.

Ce fait nous conduit à regarder, de plus près, les possibles *fibrations* de S^3 par de grands cercles. La raison est claire si on se rappelle de l'image suivante d'une fibration: c'est une partition des points d'un ensemble en *familles*, qui sont munies d'une *relation d'équivalence*, de manière à ce qu'elles appartiennent toutes à la même *classe* (sous la relation) et telles que chaque point appartienne à une, et seulement une, famille.

Exemple: la fibration du plan euclidien par des droites parallèles; les familles sont les droites, la relation d'équivalence est "d'être parallèle à une direction donnée" et tout point du plan appartient à une droite seulement.

Aux années trente le mathématicien H. Hopf a étudié des fibrations de S^3 par de grands cercles, qu'on a appelées "fibrations de Hopf" par la suite, de manière générique. Il a aussi découvert qu'on pouvait écrire une *application* Φ de S^3 à S^2 , qui à chaque point de S^3 associe un point de S^2 . Sa forme explicite est la suivante: (notons par (x_0, x_1, x_2, x_3) le point sur S^3 et (y_1, y_2, y_3) le point-image sur S^2) [52]

$$\begin{aligned} y_1 &= 2(x_0x_2 + x_1x_3) \\ \Phi : y_2 &= 2(x_1x_2 - x_0x_3) \\ y_3 &= x_0^2 + x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 \end{aligned}$$

On va démontrer, maintenant, que cette application décrit une *fibration* de S^3 par de grands cercles. D'après l'image qu'on s'est donné, il faut montrer que cette application amène un grand cercle de S^3 à un point de S^2 , que ces grands cercles ne s'entrecoupent pas et qu'ils appartiennent à la même "classe d'équivalence".

- Un point sur S^2 est l'image d'un grand cercle sur S^3 .

On introduit la variable complexe z ,

$$z = \frac{y_1 + iy_2}{1 - y_3}$$

(qui définit une projection stéréographique de S^2 au plan complexe). Si on remplace les y_i par leur expressions en fonction des x_j , on trouve que

$$z = \frac{x_0 + ix_1}{x_2 + ix_3}$$

On met en égalité les deux expressions et on obtient deux équations linéaires pour les x_j ; elles définissent un 2-plan. L'intersection de ce 2-plan, qui passe par l'origine, et S^3 est un *grand cercle*.

- Ces grands cercles ne s'entrecoupent pas.

De façon équivalente: deux grands cercles, qui ont pour images deux points *distincts* de S^2 , n'ont pas de points communs. Ceci est évident par la forme de Φ ; le point (y_1, y_2, y_3) est déterminé de façon univoque; alors le point commun ne pouvait pas avoir deux images distinctes.

- Tous les grands cercles, définis via Φ , appartiennent à la même classe d'équivalence.

Ceci a été démontré par Hopf. la démonstration fait appel à des points de topologie différentielle qui sont très intéressants mais qui dont la présentation sort du cadre de ce travail. Nous envoyons le lecteur au livre de Milnor [54] et de Dubrovine, Novikov et Fomenko [55]. Pour ne pas le laisser, cependant, sur sa faim, nous dirons que les grands cercles de cette fibration ont une propriété d'*enlacement* qui est évidente de la 2.1

On peut définir un "nombre d'enlacement", pour exprimer que la courbe γ_1 entoure γ_2 . Ce nombre est un invariant topologique. Pour des grands cercles de la fibration de Hopf cet

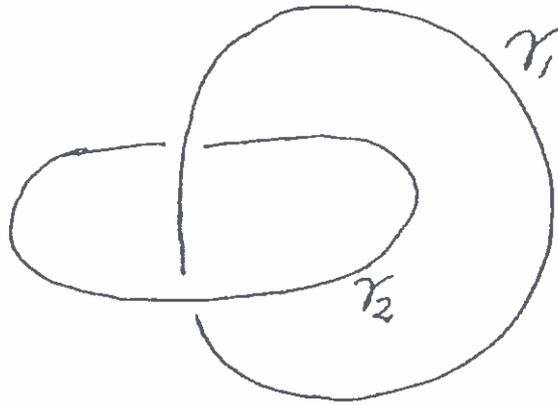


Figure 2.1: Deux courbes enlacées

invariant vaut 1; ils existent, cependant, d'autres *fibrations* de S^3 par des courbes fermées (pas de grands cercles !), qui ont des "nombres d'enlacement" (*linking numbers*) différents de 1; elles s'appellent "les fibrations de Seifert".

Ré tournons au polytope $\{3, 3, 5\}$ dans l'orientation décrite au début de cette section et appliquons à ses sommets la transformation Φ . Les douze grands cercles vont donner comme images douze points sur S^2 , qui définissent un *icosèdre régulier* et l'axe Oy_3 y est un axe de symétrie d'ordre cinq.

L'idée qui vient, alors, est la suivante:

Introduire de *disinclinaisons* (points à deux dimensions) dans cet icosèdre et, en inversant Φ , construire de nouveaux polytopes, qui, contenant des défauts, seront plus "décourbés" que le $\{3, 3, 5\}$ et, alors, plus "proches" de structures de l'espace plat.

Cette construction sera présentée ici dans cinq exemples, qui contiennent un petit nombre de *disinclinaisons*; en principe, on pourrait la suivre jusqu'à l'espace plat, par la construction des configurations de type "dômes de Fuller".

Les configurations qui contiennent un petit nombre de défauts nous permettent de mettre en évidence plus facilement leur rôle localement. Comme on verra plus loin, on peut saisir les différences dans les fonctions de distribution radiales et les densités d'états électroniques assez clairement quand on passe d'une structure à l'autre.

Enfin, on peut utiliser les polytopes construits de cette manière comme configurations de départ pour la procédure itérative et ainsi déduire de nouvelles familles de structures.

Le programme, qu'on va exposer, prend, alors, la forme suivante:

1. Etape $n = 0$: Introduction de disinclinaisons dans l'icosaèdre-image du $\{3, 3, 5\}$ sur S^2 .
2. Etape $n = 1$: Inversion de Φ pour construire l'image de ces polyèdres sur S^3 . Il faut comprendre que le mot "inversion" est utilisé avec une certaine liberté, la transformation Φ n'étant pas, strictement, bijective; le sens précis sera défini dans les paragraphes suivantes.

Décrivons, maintenant, en détail, chacune de ces étapes. Comme la $n = 1$ est générale on va commencer par elle.

2.3.1 L'inversion de Φ

Il sera plus commode de regarder sa forme équivalente, les équations qui déterminent le 2-plan, dont l'intersection avec la 3-sphère est un grand cercle (puisque le 2-plan passe par l'origine):

$$(1 - y_3)x_0 = y_1x_2 - y_2x_3$$

$$(1 - y_3)x_1 = y_2x_2 + y_1x_3$$

$$x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$$

On peut résoudre les deux premières équations pour x_0, x_1 en fonction de x_2, x_3 et, en substituant dans la troisième, déduire l'équation du grand cercle:

$$\left. \begin{aligned} x_0 &= \frac{y_1}{1-y_3}x_2 - \frac{y_2}{1-y_3}x_3 \\ x_1 &= \frac{y_2}{1-y_3}x_2 + \frac{y_1}{1-y_3}x_3 \end{aligned} \right\} x_0^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = 1$$

$$x_2^2 + x_3^2 = \frac{1 - y_3}{2}$$

Ces expressions deviennent plus transparentes si on exprime les y_1, y_2, y_3 en coordonnées sphériques et les x_2, x_3 en polaires:

$$\begin{aligned}
x_2 &= \sqrt{\frac{1-y_3}{2}} \cos \theta \\
x_3 &= \sqrt{\frac{1-y_3}{2}} \sin \theta \\
y_1 &= \sin \omega \cdot \cos \phi \\
y_2 &= \sin \omega \cdot \sin \phi \\
y_3 &= \cos \omega
\end{aligned}$$

(ω = angle polaire, ϕ = angle azimutal sur S^2); et on utilise des identités trigonométriques élémentaires:

$$\begin{aligned}
1 - \cos \omega &= 2 \sin^2 \frac{\omega}{2} \\
\sin \omega &= 2 \sin \frac{\omega}{2} \cdot \cos \frac{\omega}{2}
\end{aligned}$$

On trouve:

$$\begin{aligned}
x_0 &= \cos \frac{\omega}{2} \cdot \cos(\phi + \theta) \\
x_1 &= \cos \frac{\omega}{2} \cdot \sin(\phi + \theta) \\
x_2 &= \sin \frac{\omega}{2} \cdot \cos \theta \\
x_3 &= \sin \frac{\omega}{2} \cdot \sin \theta
\end{aligned}
\quad \omega \in [0, \pi], \phi \in [0, 2\pi), \theta \in [0, 2\pi)$$

Pour un polyèdre à N sommets, inscrit sur S^2 , nous obtenons N groupes d'équations qui définissent N grands cercles appartenant tous à la fibration de Hopf. Puisqu'on s'intéresse à la construction de *polytopes* il faut *discrétiser* ces grands cercles; par exemple, dans le cas du $\{3, 3, 5\}$, les douze grands cercles sont discrétisés: on a défini dix points sur chacun d'eux. Il faut faire pareil dans le cas des polytopes généralisés, construits ici. Supposons que chaque grand cercle a été discrétisé en M points; dans ce cas on peut écrire θ comme

$$\theta = \frac{2\pi m}{M} + \alpha, m = 0, \dots, M-1$$

où α maintenant varie de 0 à $2\pi/M$. Le problème qui se pose est de calculer M et α . Avant de présenter notre solution, justifions le choix d'un M unique pour toutes les fibres du polytope (par contre, α , comme ω et ϕ , porte un indice correspondant à la fibre).

Nous rappelons que le modèle des polytopes avec comme "structure idéale de référence" le polytope $\{3, 3, 5\}$ a été conçu pour comprendre la structure et les propriétés des métaux amorphes et leurs alliages. Une règle empirique est qu'on peut les considérer comme des empilements compacts de "sphères". Cette contrainte physique a été incorporé en postulant que les "blocs structuraux" étaient des tétraèdres et il est clair qu'elle doit rester valable pendant toute la procédure de l'introduction de défauts dans le $\{3, 3, 5\}$ pour que le modèle des polytopes puisse espérer aboutir à des structures réalistes à la limite de l'espace plat. Or, chaque sommet sur une fibre-grand cercle a deux voisins sur celle-ci; la contrainte implique qu'il a deux voisins sur chacune des fibres proches de la sienne. Les triangles ainsi formés sont les faces des "blocs tétraédriques". Il est ainsi clair que cet "appariement" n'est parfait que si toutes les fibres ont le même nombre M de sommets. On pourrait, éventuellement, considérer des structures plus générales en admettant un "jeu de M ", $\{M_i\}$ (où i est l'indice de la fibre); ces structures pourraient être considérées comme contenant des "lacunes" et/ou des "interstices". Dans le présent travail nous ne les considérons pas, mais nous nous attachons à construire les "configurations fondamentales" et laisserons à côté, pour le présent, ces "structures excitées".

Le problème se pose, *a priori*, de la façon suivante:

Étant donné un polyèdre sur S^2 trouver le polytope sur S^3 qui est défini par les équations suivantes:

$$\begin{aligned} x_0 &= \cos \frac{\omega_l}{2} \cdot \cos(\phi_l + \alpha_l + \frac{2\pi n}{M}) \\ x_1 &= \cos \frac{\omega_l}{2} \cdot \sin(\phi_l + \alpha_l + \frac{2\pi n}{M}) \\ x_2 &= \sin \frac{\omega_l}{2} \cdot \cos(\alpha_l + \frac{2\pi n}{M}) \\ x_3 &= \sin \frac{\omega_l}{2} \cdot \sin(\alpha_l + \frac{2\pi n}{M}) \end{aligned} \quad l = 1, \dots, N \quad n = 0, \dots, M - 1$$

ω = angle polaire, ϕ = angle azimutal (sur S^2), $\alpha \in [0, \frac{2\pi}{M}]$.

Les inconnus sont M et $\{\alpha_l, l = 1, \dots, N\}$. Pour un choix quelconque de ces paramètres on obtient un polytope. Pour lever cet arbitraire nous postulerons un critère d'optimisation, qui est basé sur des considérations physiques.

En fait, l'ensemble de grands cercles ainsi construit sur S^3 possède une échelle de longueur interne: la distance minimale entre deux grands cercles est fixée par la distance géodésique de leurs points-images sous Hopf sur S^2 . Discrétisons, maintenant, chaque grand cercle en M points; la distance géodésique entre deux points voisins est $2\pi/M$. On se rappelle que chaque sommet sur une fibre a, outre ces deux points voisins sur celle-ci, deux points plus proches voisins sur chacune des fibres, proche à la sienne et on postule que ces deux distances doivent être "le plus proche possible" à $2\pi/M$. Ceci impose une contrainte sur M ($2\pi/M$ doit être plus grande ou égale à la distance minimale). Si d_1 et d_2 sont ces distances (d'un sommet à ses deux voisins sur une fibre voisine), nous définissons notre fonction objective comme

$$F = \sum \left\{ \left(d_1 - \frac{2\pi}{M} \right)^2 + \left(d_2 - \frac{2\pi}{M} \right)^2 \right\}$$

où la somme porte sur toutes les paires.

Le raisonnement derrière le choix de F est qu'on cherche à construire des polytopes où les distances entre premiers voisins ont la plus petite dispersion autour de la distance $2\pi/M$, qui est celle entre deux sommets proches voisins sur la même fibre; en effet, F n'est, essentiellement, autre chose que l'écart quadratique moyen d'un ensemble de distances autour $2\pi/M$.

Dans F M entre comme un paramètre. Une stratégie consisterait, alors, à minimiser F pour différentes valeurs de M et, ensuite, choisir le minimum dans ce sous-ensemble. Il s'avère que, pour les polytopes construits ici, on dispose d'arguments géométriques qui nous fixent la valeur de M (et qui sont compatibles avec cette stratégie).

Le problème, alors, qui reste, est la minimisation de F pour M fixe. Ce problème ressemble beaucoup aux problèmes d'optimisation d'intérêt général, qui sont au centre de beaucoup de travaux actuels. Une configuration possible est défini par $\{M; \alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ et la *fonction objective* est F . Le problème d'optimisation est rendu, par ailleurs, complexe par l'existence de plusieurs minima locaux, comme on a constaté empiriquement. On n'a pas fait, cependant, une analyse pour vérifier si ce problème est *NP*-complet ou non. Il est clair, en tout cas, que les symétries résiduelles (après la discrétisation) y sont pour quelque chose et une classification des extrema en fonction de celles-ci est un problème qui doit être poursuivi jusqu'au bout.

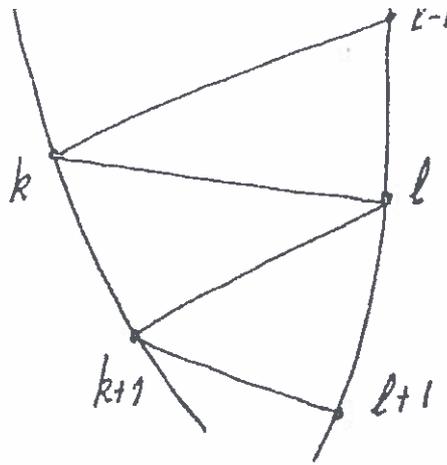


Figure 2.2: Liaisons entre deux fibres

Notre solution consiste à itérer sur les $\{\alpha_1, \dots, \alpha_N\}$ jusqu'à ce qu'on soit arrivé à un minimum. Pour s'assurer qu'on n'est pas "bloqué" dans un "minimum secondaire" on a introduit un paramètre "phénoménologique" qui nous permet de "sauter" par-dessus les barrières et dont la valeur a été trouvé par essai. Cependant, nous n'avons pas de preuve formelle qu'on a trouvé le minimum global, si celui existe.

L'idée derrière la forme explicite de l'itération est la suivante: considérons deux fibres proches voisines (j et i) et les sommets du polytope sur elles (cf. 2.2); la distance géodésique $d(j_{k-1}, j_k) = \frac{2\pi}{M} = d(j_k, j_{k+1})$. De même, $d(i_{l-1}, i_l) = \frac{2\pi}{M} = d(i_l, i_{l+1})$. La distance géodésique entre j_k et i_{l-1} (ainsi qu'entre j_k et i_l) est donnée par les expressions suivantes

$$d(j_k, i_{l-1}) = \cos^{-1} \left[\sum_{n=0}^3 x_n^{j_k} x_n^{i_{l-1}} \right]$$

$$d(j_k, i_l) = \cos^{-1} \left[\sum_{n=0}^3 x_n^{j_k} x_n^{i_l} \right]$$

où $\{x_n\}_{n=0}^3$ sont les coordonnées, sur S^3 , de chaque sommet. On se rappelle les expressions des x_n en coordonnées "angulaires":

$$x_0^{j_k} = \cos \frac{\omega_j}{2} \cos \left(\frac{2\pi k}{M} + \phi_j + \alpha_j \right)$$

$$x_1^{j_k} = \cos \frac{\omega_j}{2} \sin \left(\frac{2\pi k}{M} + \phi_j + \alpha_j \right)$$

$$x_2^{j_k} = \sin \frac{\omega_j}{2} \cos \left(\frac{2\pi k}{M} + \alpha_j \right)$$

$$x_3^{j_k} = \sin \frac{\omega_j}{2} \sin \left(\frac{2\pi k}{M} + \alpha_j \right)$$

où (ω, ϕ) sont, respectivement, l'angle azimutale et l'angle polaire sur S^2 du point-image de la fibre j et α est une phase, mesurée sur la fibre. On trouve, alors, l'expression suivante pour la distance:

$$\Delta^{ji}\alpha = \alpha_j - \alpha_i$$

$$\Delta^{ji}\phi = \phi_j - \phi_i$$

$$d(j_k, i_{l-1}) = \cos^{-1} \left[\cos \frac{\omega_j}{2} \cos \frac{\omega_i}{2} \cos \left(\frac{2\pi}{M}(j_k - (i_{l-1})) + \Delta^{ji}\phi + \Delta^{ji}\alpha \right) + \sin \frac{\omega_j}{2} \sin \frac{\omega_i}{2} \cos \left(\frac{2\pi}{M}(j_k - (i_{l-1})) + \Delta^{ji}\alpha \right) \right]$$

On voudrait imposer les conditions $d(j_k, i_{l-1}) = \frac{2\pi}{M} = d(j_k, i_l)$; et *localement*, c.à.d. autour d'un point, j_k par exemple, on pourrait trouver une solution, i.e. des valeurs pour α_j et α_i . Mais il sera, en général, impossible que ces conditions soient satisfaites pour le voisinage de *chaque* point sur les fibres j et i ; on est en face d'une instance de *frustration*, dans le sens où une règle *locale* est empêchée de devenir *globale*. La raison de cette "frustration" n'est pas d'une subtilité sibylline; c'est que le polytope considéré n'est pas, en général, régulier!

L'issue de cet impasse est une approche type "champ moyen": pour chaque fibre j on calcule les phases α_j et $\{\alpha_p | p \in \text{voisinage}(j)\}$ telles que les distances entre un sommet de la fibre j et ses deux voisins sur une fibre voisine soient égales. On répète ce calcul pour toutes les voisines de j et, à la fin, on "corrige" α_j d'une quantité proportionnelle à la somme des écarts des α_j des valeurs "idéales":

$$\alpha_j^{(n+1)} = \alpha_j^{(n)} - \sum_{p \in V(j)} (\alpha_j^{(n)} - \alpha_p^{(n)} - d_{jp} - \frac{\pi}{M})$$

On peut se convaincre de ce fait par la démonstration suivante:

considérons l'expression pour $d(j_k, i_{l-1})$ comme une équation trigonométrique dans la variable $\alpha_j - \alpha_i + \frac{2\pi}{M}(j_k - i_{l-1}) \equiv \theta(j_k, i_{l-1})$. Introduisons aussi la notation $A^{(j,i)} \equiv \cos \frac{\omega_j}{2} \cos \frac{\omega_i}{2}$, $B^{(j,i)} \equiv \sin \frac{\omega_j}{2} \sin \frac{\omega_i}{2}$ et $\cos d(j_j, i_{l-1}) \equiv d(j_k, i_{l-1})$. On en déduit, par des transformations élémentaires,

$$d(j_k, i_{l-1}) = A^{(j,i)} \cos(\theta(j_k, i_{l-1}) + \Delta^{ji}\phi) + B^{(j,i)} \cos \theta(j_k, i_{l-1}) =$$

$$\begin{aligned}
& (\cos \theta(j_k, i_{l-1})) (A^{(j,i)} \cos(\Delta^{ji} \phi) + B^{(j,i)}) - A^{(j,i)} (\sin(\Delta^{ji} \phi) (\sin \theta(j_k, i_{l-1}))) = \\
& ((A^{(j,i)} \cos(\Delta^{ji} \phi) + B^{(j,i)}) [\cos \theta(j_k, i_{l-1}) + \tan d_{ji} \sin \theta(j_k, i_{l-1})]) = \\
& \frac{A^{(j,i)} \cos \Delta^{ji} \phi + B^{(j,i)}}{\sin d_{ji}} \cos(\theta(j_k, i_{l-1}) - d_{ji})
\end{aligned}$$

De même, on en déduit l'expression pour $d(j_k, i_l)$ (il suffit de remplacer θ par $-\frac{2\pi}{M} + \theta$). Les expressions sont compatibles avec $d(j_k, i_{l-1}) = d(j_k, i_l)$ si seulement

$$\theta(j_k, i_{l-1}) - d_{ji} = \frac{\pi}{M}$$

ou

$$\alpha_j - \alpha_i = d_{ji} + \frac{\pi}{M}$$

si on prend l'origine sur les fibres j et i de telle manière à ce que $j_k = i_{l-1}$, ce qui est toujours possible.

Ensuite, on choisit une des $\alpha_j = 0$, ce qui est aussi toujours possible, puisque ce choix correspond à choisir une certaine orientation *globale* du polytope, et on calcule les autres phases. On obtient, ainsi, un premier "jeu de phases", $\{\alpha_p^{(0)}, p = 1, \dots, N\}$. Si le polytope est régulier, cette procédure sera consistante; ce qui entraîne, d'après les équations de "champ moyen" que $\sum_{\text{boucle}} d_{ji} \equiv 0 \pmod{2\pi/M}$. Pour un polytope général cette relation ne sera plus valable. Dans ce cas on calcule un nouveau "jeu de phases":

$$\alpha_j^{(1)} = \alpha_j^{(0)} + A \sum_{p \in V(j)} \left(\alpha_j^{(0)} - \alpha_p^{(0)} - \frac{\pi}{M} - d_{jp} \right)$$

et on recommence. Chaque fois on calcule F et on choisit le jeu de phases qui le minimise. Il est clair qu'on peut "remonter" dans l'espace de phases de F et, en ajustant A , on peut ainsi éviter de rester piégés dans des minima locaux. Cependant, s'il est clair que la récurrence des $\{\alpha\}$ ne possède pas de points fixes exacts, on ne connaît pas la nature de ses structures asymptotiques et on possède pas de démonstration qu'elles correspondent, ou non, à des extrema de F . On a constaté, par nos travaux numériques, qu'un point stationnaire de la suite des α correspond à un minimum local de F . Cet aspect du problème mériterait d'être étudié plus profondément.

2.3.2 Les polytopes construits avec cette méthode

On rappelle que l'idée centrale de la méthode est d'introduire des "défauts" (sommets de coordination différente de cinq) dans l'icosaèdre-image du $\{3,3,5\}$ sur S^2 et, ensuite, par application de la transformation inverse, Φ^{-1} , d'en déduire des *polytopes* sur S^3 . Ces polytopes contiendront, alors, des *fibres* qui auront plus (ou moins) que cinq voisines et plus (ou moins) que cent-vingt sommets. Si on exprime le rayon en fonction d'une longueur d'arête, elle présentera de fluctuations, qui seront principalement de signe *négative*, si on introduit des lignes de coordination plus grand que cinq. C'est ce cas qui nous intéresse, puisqu'on cherche une correspondance entre un espace de courbure positive (S^3) et un espace plat (R^3).

Les polyèdres décrits ici ont été étudiés par *Frank* et *Kasper* [56] en 1958. Les polytopes construits à partir de ces polyèdres peuvent être considérés comme des "phases Frank-Kasper généralisées", intermédiaires entre le $\{3,3,5\}$ et des structures de l'espace plat. Il y a, notamment, une ressemblance avec la phase A15 (qui contient des sites de coordination 12 et 14 seulement, comme les polytopes construits ici), qui n'est pas, peut être, fortuite.

1. Le polyèdre Z14

Il est obtenu de l'icosaèdre en remplaçant un axe d'ordre cinq par un axe d'ordre six, i.e. en introduisant une disinclinaison de charge $-\frac{2\pi}{5}$. Il a quatorze sommets (au lieu des douze de l'icosaèdre) dont deux (les bouts de l'axe d'ordre six) sont de coordination six; les douze autres (appartenant aux deux hexagons) sont de coordination cinq.

On applique Φ^{-1} aux sommets de ce polyèdre et on obtient un système de grands cercles sur S^3 qu'on doit discréter, pour avoir un polytope. On peut déduire la bonne valeur en faisant explicitement le décompte des sommets: pour mieux le faire, revenons au $\{3,3,5\}$; son image sous Φ est un icosaèdre. On travaille dans un système de coordonnées tel que l'axe Oy_3 soit un axe d'ordre cinq. Les sommets aux extrémités de cet axe sont "le pôle Nord" ($y_3 = 1$) et "le pôle Sud" ($y_3 = -1$). Ces points (sur S^2) ont, comme image sous Φ^{-1} , deux grands cercles orthogonaux sur S^3 . Les dix autres sommets de l'icosaèdre (les deux pentagones) donnent dix autres grands cercles, tous arrangés à ce que chacun d'eux ait cinq qui vrillent autour de lui. Cette propriété con-

duit à l'existence d'*antiprismes pentagonaux* (i.e. d'icosaédres embriqués suivant leur axe d'ordre cinq); ces configurations réalisent l'empilement compact de tétraèdres avec une symétrie pentagonale. L'introduction des disinclinaisons a l'effet d'augmenter le nombre de sommets sur les deux grands cercles orthogonaux de 10 à 12, pour garder la symétrie d'ordre six. Alors on compte 24 sommets. Ensuite, chacun de ceux-ci est entouré par un antiprisme d'ordre six (les deux grands cercles ont chacun six autres grands cercles proches voisins, qui correspondent aux sommets des deux hexagons du Z14 et on discrétise les grands cercles). Il est, alors, évident, en suivant une de ces autres fibres, qu'on obtient douze sommets sur chacune aussi: 12×6 (pour le voisinage d'un des deux grands cercles orthogonaux) 12×6 (pour l'autre) plus les 24 déjà énumérés fait 168 en total, avec 12 sommets, alors, par grand cercle. Ce polytope porte le nom *D14*.

2. Le polyèdre Z15

Il contient trois "demi-disinclinaisons" arrangées avec la symétrie d'ordre trois. Ainsi, il a trois sommets de coordinance six et douze de coordinance cinq. La loi de composition de disinclinaisons [3] nous indique que la somme des trois charges doit être $\equiv 0 \pmod{2\pi/5}$. Par un changement de coordonnées on peut, alors ramener un sommet de coordinance six au pôle Nord et "remplacer" les deux autres par une "effective" de charge $2\pi/5$, ce qui conduira à douze sommets par fibre dans ce cas aussi. La procédure d'optimisation présentée plus haut appuie cette conjecture. On obtient, ainsi, un polytope à 180 sommets. Il porte le nom *D15*.

3. Le polyèdre Z16

Il est déduit de l'icosaèdre en introduisant quatre sommets de coordinance six arrangés avec la symétrie tétraédrique. On en a déjà parlé dans la section précédente, pendant la discussion des types de sommets dans la méthode itérative. Dans ce cas, aussi, une conjecture sur la base de la composition des disinclinaisons donne $M = 12$ en accord avec les résultats numériques. Il a 192 sommets, alors, et porte le nom *D16*.

4. Le polyèdre Z18

Ce polyèdre est différent des autres parce que des sites de coordinance six y sont *premiers voisins* entre eux. Il en existe six au total, qui sont arrangés en deux triangles, et douze de coordinance cinq. Il est une illustration d'un argument général de Frank et Kasper [56], d'après lequel, dans tout polyèdre de plus de 16 sommets le voisinage de deux sites de coordinance six est inévitable.

Il peut être déduit de l'icosaèdre en y introduisant une disinclinaison de π , ce qui suggère que la bonne discrétisation est quinze. Le polytope correspondant aura, donc, 270 sommets et portera le nom *D18*.

5. le polyèdre Zd12

C'est un polyèdre à douze sommets, comme l'icosaèdre, mais dont deux faces triangulaires, qui définissent un axe d'ordre trois, au lieu d'être "tête-bêche" ont la même orientation. Ce changement entraîne l'apparition de trois sites de coordinance six et trois de coordinance quatre. La coordinance reste la même (dix) et les 120 sommets sur S^3 donnent un polytope avec trois "dipoles" (disinclinaison, anti-disinclinaison). Il s'appelle *Dd12*. Il aura 60 sites *Z12*, 30 sites *Z14* et 30 *Z10*. Le polyèdre *Z10* est un "antiprisme d'ordre quatre avec pôles"; il consiste de deux carrés, tournés l'un par rapport à l'autre de $\frac{\pi}{4}$ et les intersections de l'axe d'ordre quatre par la sphère circonscrite à cette structure).

Si on applique la méthode itérative à ce polytope on obtient:

$$Z12(n) \rightarrow 13Z12(n+1) + 0Z14(n+1) + 5Z16(n+1) + 0Z10(n+1)$$

$$Z14(n) \rightarrow 12Z12(n+1) + 3Z14(n+1) + 6Z16(n+1) + 0Z10(n+1)$$

$$Z16(n) \rightarrow 12Z12(n+1) + 4Z14(n+1) + 8Z16(n+1) + 0Z10(n+1)$$

$$Z10(n) \rightarrow 8Z12(n+1) + 0Z14(n+1) + 4Z16(n+1) + 3Z10(n+1)$$

Avec 120 sommets à l'étape $n = 0$ on trouve 2160 sommets à l'étape $n = 1$ et une "configuration désordonnée" de la première itération avec comme polytope de départ le $\{3, 3, 5\}$.

L'intérêt de cette structure reste à ce qu'elle contient des "paires" de disinclinaisons, i.e. des dislocations et on voudrait voir si se serait possible de pousser cette image plus loin et construire un modèle géométrique de fusion, suivant les idées de Halperin-Nelson-Young [5,?].

2.3.3 Les fonctions de distribution radiale

Une fois qu'on a obtenu des polytopes disinclinés on peut étudier les détails de leur structure de plus près, en particulier calculer la fonction de distribution radiale, qui est une quantité accessible aux expériences pour essayer, ainsi de se rendre compte des tendances (seule possibilité, vu que ces structures sont encore "loin" des structures vraiment "possibles" dans un espace plat).

La technique de calcul est tout à fait conventionnel: on calcule les distances d'un sommet vers tous les autres et on augmente par une unité un compteur chaque fois qu'on trouve la même distance. A la fin, bien entendu, on divise par le nombre des sommets pour normaliser.

Qu'est-ce qu'on peut en déduire? Déjà la RDF du {3, 3, 5} s'accorde bien avec celle du fer amorphe [61] tant du point de vue positions des pics que du point de vue intensité! On remarque que les autres RDF continuent de renforcer ces tendances. En particulier, le fameux "épaulement" aux deuxièmes voisins [60] est très bien en évidence dans toutes les figures (2.4). Une caractéristique "artificiel" est la symétrie des RDF par rapport à 90 degrés (i.e. l'équateur), sauf pour le D18. Ceci est dû au fait que la discrétisation des fibres est paire., ce qui conduit à une symétrie des voisinages des sommets diametralement opposés sur la même fibre.

Voilà pour les caractéristiques généraux des RDF; essayons, maintenant, de regarder de plus près chacune entre elles.

Rappelons, d'abord, que l'aire de la RDF autour de la distance des premiers voisins (qui sont toujours bien démarqués de la reste) donne la coordinance moyenne, qui ne dépend pas de la discrétisation des grands cercles:

$$\langle z \rangle = \frac{\sum N_i z_i}{\sum N_i}$$

N_i est le nombre de sommets de coordianance z_i . Mais $\sum N_i = N \times M$ et $N_i = N_i^f \times M$ avec N_i^f le nombre de grands cercles dont les sommets sont de coordianance N_i .

1. *Le D14* Il a une coordianance moyenne de 12.29 $((2 \times 14 + 12 \times 12)/14 = 12.29)$. On peut voir clairement l'effet de l'intrduction de défauts, à savoir des nouvelles distances permises, à part celles du $\{3, 3, 5\}$, dont la structure est dominante. Il est intéressant de remarquer que si on calcule la *largeur* de la distribution de distances dans le paquet de premiers voisins pour différentes valeurs de la distance entre les deux hexagons sur S^2 , on trouve qu'elle a un minimum pour la même distance que celle de l'icosa èdre.
2. *Le D15* Ce polytope a une coordianance moyenne de 12.4. La distribution de distances permises tend à couvrir tout l'intervale de 0 à π ; on rappelle ici que les distances sont normalisées à celle des premiers voisins pour chaque polytope.
3. *Le D16* Il a une coordianance moyenne de 12.5. Les effets remarqués dans le cas du *D15* sont encore plus clairs ici. Néanmoins, les pics du $\{3, 3, 5\}$ sont toujours discernibles et leur élargissement explicite.
4. *Le D18* Il a une coordianance moyenne de 12.67. C'est le seul polytope qui ait un nombre impair de sommets par grand cercle et ceci est évident, puisque la RDF n'est plus symétrique autour de l'équateur.
5. *Le Dd12* La coordianance moyenne est 12, comme pour le $\{3, 3, 5\}$. Sa RDF est remarquable; le grand pic à 90 degrés est imposant, tandis que les autres pics du $\{3, 3, 5\}$ sont fortement réduits. On peut comprendre ce résultat par le fait que, par la géométrie du polyèdre, dont les relations de voisinage sont transférées au polytope, il y a une forte concentration de sommets (et, donc, de cercles enlacés) autour de l'équateur.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté une nouvelle méthode pour introduire des défauts de courbure négative dans le polytope $\{3, 3, 5\}$ et construire ainsi des configurations "in-

termédiaires" entre S^3 et R^3 . Ces structures sont encore "loin" quand même et on ne peut que noter des *tendances* encourageantes.

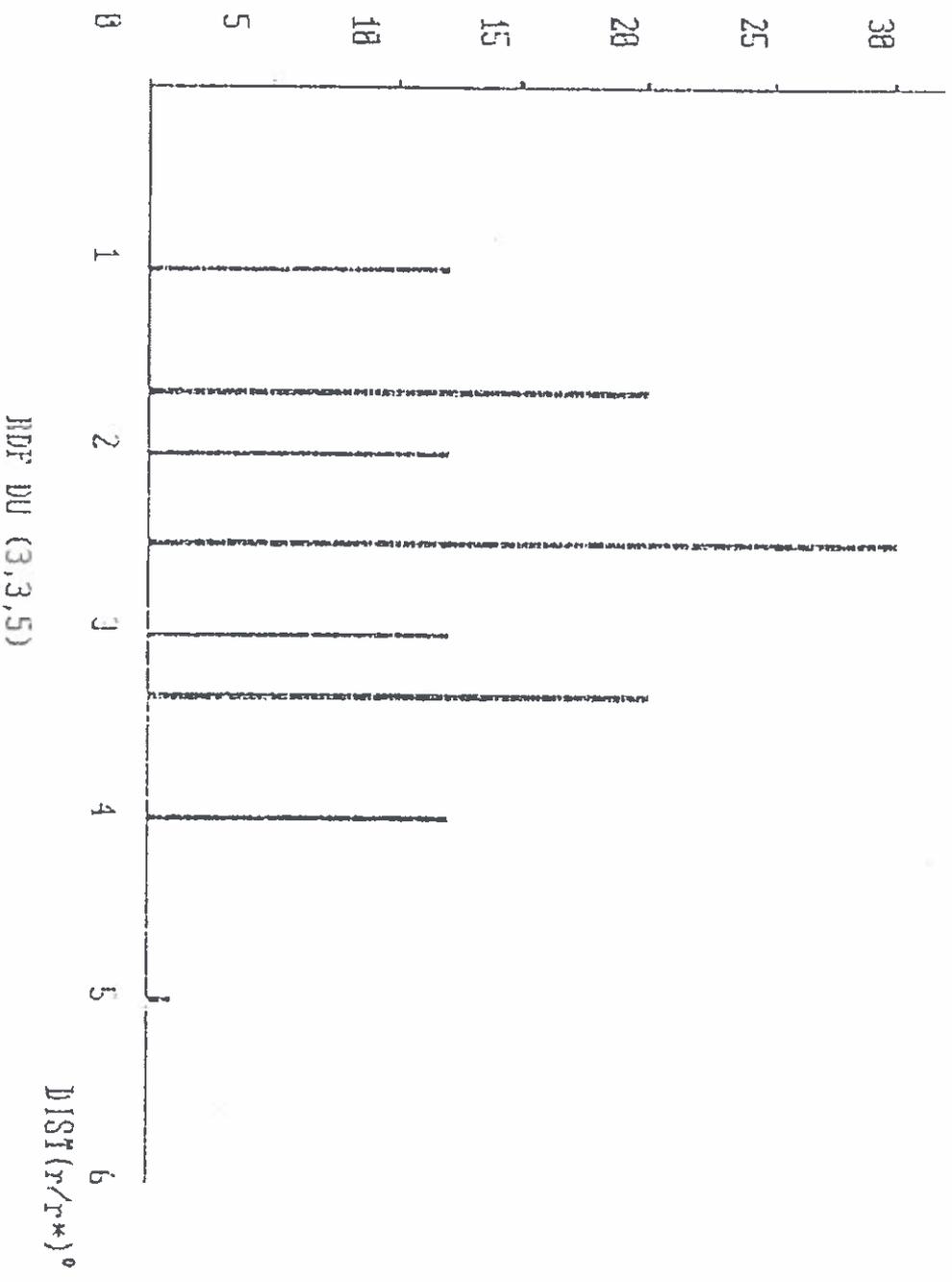
En plus, on peut *combinaer* les deux méthodes, l'itérative et la nouvelle et ainsi construire d'autres familles de polytopes disinclinés; c'est d'autant plus intéressant qu'on ne peut, à l'heure actuelle, construire des polytopes avec un nombre arbitrairement grand de disinclinaisons.

Bien sûr, les applications de cette méthode sont encore à venir. Un des buts de cette thèse est de présenter la méthode de manière accessible et suffisamment en détail pour qu'on puisse l'appliquer avec confiance. Les *exemples* choisis servent seulement à attirer l'attention sur les points forts et faibles pour stimuler un examen ultérieur approfondi.

Une extension possible est dans l'étude des relations de récurrence pour la détermination des phases. Il paraît, en fait, possible de déduire des résultats sur des polytopes plus grands sans qu'on ait besoin d'une construction explicite, notamment en ce qui concerne les propriétés de leur espace de phase en relation avec des réarrangements locaux d'amas de sommets. Cette direction mérite une exploration de ces possibilités attrayantes.

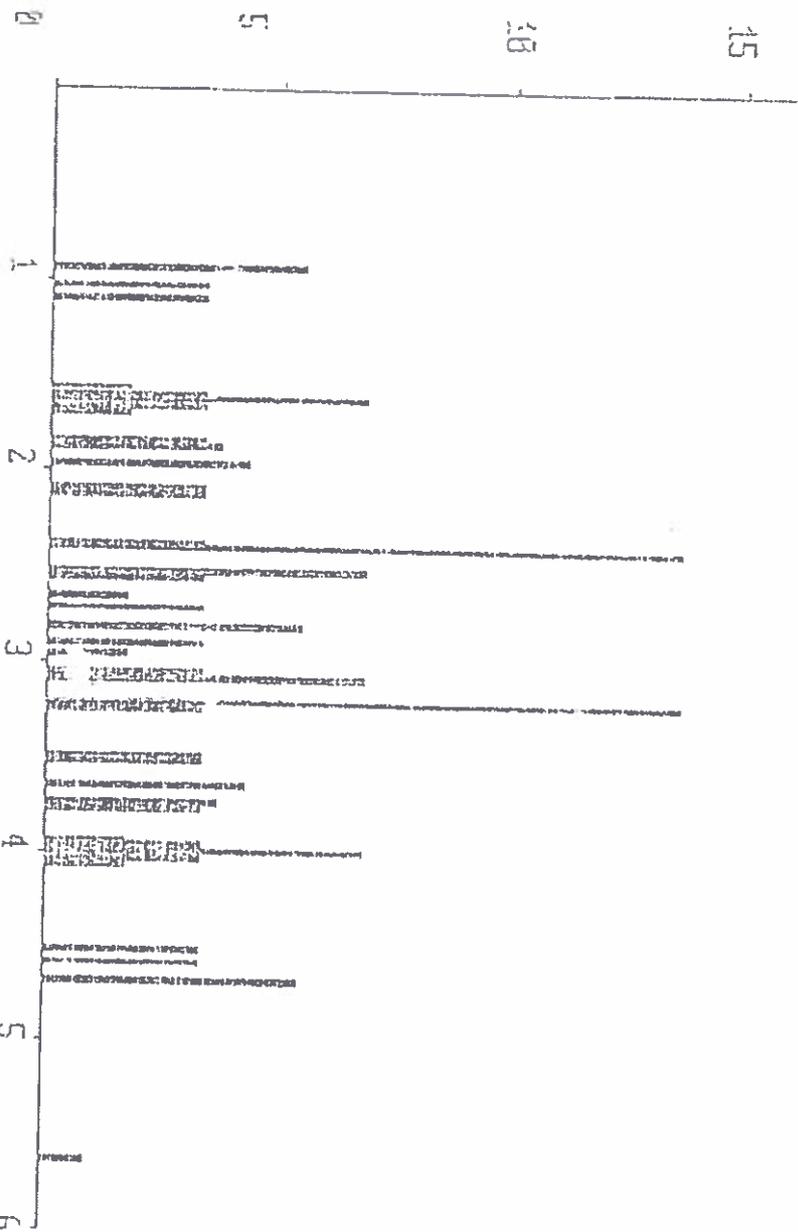
Une autre application possible est l'étude plus détaillée de la structure $Dd12$ pour bien clarifier la relation avec le processus de fusion tridimensionnelle. Un autre aspect à suivre dans l'étude de cette structure est l'apparition des lignes de défauts pendant la transformation $\{3, 3, 5\} \rightarrow Dd12$.

Enfin, le développement de nouvelles techniques d'optimisation laisse à espérer qu'on puisse améliorer la précision de la construction *explicite* des configurations, rendre possible celle de polytopes contenant un nombre important de défauts et confronter des prédictions possibles sur le paysage énergétique à des expériences numériques fiables.

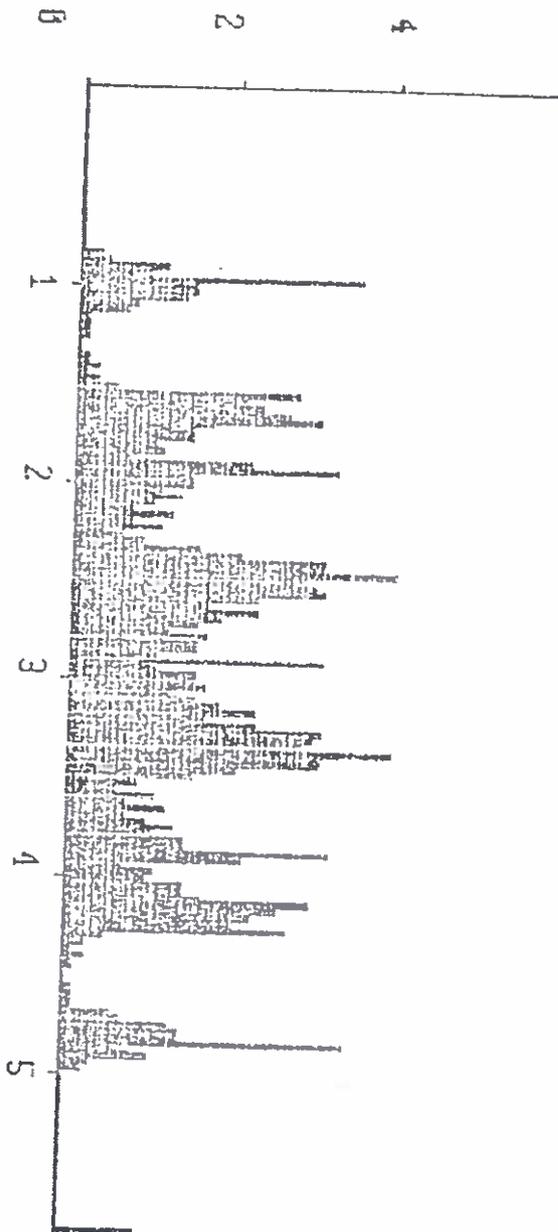


RUF DU D14

DIST (n/r**)







RDF DU D16

DIST(r/r*)⁶



Chapitre 3

Propriétés Electroniques des Polytopes

3.1 Introduction

Dans ce chapitre sera étudié un modèle de liaisons fortes sur les polytopes construits dans le chapitre précédent, à savoir le $\{3, 3, 5\}$ (comme contrôle), le $D14$, le $D15$, le $D16$, le $D18$, le $Dd12$ et le résultat d'une itération de la méthode à la matrice de transfert, avec configuration de départ le $\{3, 3, 5\}$, qui a 2160 sommets et sera appelé polytope $P1$ (récemment on a pu calculé les densités d'états en bande non-dégénérée pour quelques polytopes, qui contiennent des défauts, notamment le $D14$, par une autre méthode [57]. La méthode utilisée ici est, toutefois, plus économique et, essentiellement, exacte).

Le problème principal qu'on doit résoudre quand on essaie de mettre au point des modèles de structures désordonnées est trouver une méthode systématique pour la construction des éléments de matrice du Hamiltonien. Dans un système désordonné le nombre d'onde n'est plus un bon nombre quantique, on ne dispose plus de théorème de Bloch, pour réduire la taille de la matrice Hamiltonienne à des limites raisonnables et on doit faire des approximations supplémentaires (qu'on commence, cependant, à maîtriser de mieux en mieux comme la méthode des moments [61]). Dans le cas des polytopes il s'avère qu'on peut définir une zone de Brillouin unidimensionnelle dans laquelle une sorte de vecteur d'onde servira à indexer les états et toute la machinerie de la physique des structures cristallines sera de nouveau à notre disposition. La différence est qu'au lieu d'une *translation* l'opération de symétrie sera une espèce de déplacement hélicoïdal sur S^3 . Cette méthode a été introduite pour l'étude des propriétés électroniques d'un modèle des polytopes pour les semiconducteurs amorphes [22] et tout ce qui sera présenté ici peut être trouvé dans [53].

Le plan de ce chapitre est le suivant: dans la première section sera expliqué le principe de la construction des éléments de matrice du Hamiltonien. Ensuite on montrera sa réalisation pour les polytopes qu'on étudiera. Enfin, nous discuterons les résultats obtenus et terminerons par quelques remarques sur les limitations de la méthode.

3.2 Construction des éléments de matrice du Hamiltonien. Cas générique.

Nous présenterons la construction pour une bande *non-dégénérée* (un orbital par atome). Le cas de la bande dégénérée présente des difficultés techniques non-triviales dues à la dépendance angulaire; le calcul a été possible seulement pour la structure sans défauts, le polytope $\{3, 3, 5\}$ par la théorie des groupes [18].

Si le polytope a NV sommets la base des orbitales peut être notée par $\{|l\rangle, l = 1, \dots, NV\}$ et le Hamiltonien, dans cette base, a la forme suivante

$$\mathcal{H} = t \sum_{k \in V(l)} |l\rangle\langle k|$$

où t sera normalisé à -1 dans tout ce qui suit et $V(l)$ est l'ensemble des sommets plus proches voisins du sommet k .

Nous utiliserons, maintenant, l'existence de certaines *symétries* du polytope (qui forment un sous-groupe abélien du groupe du polytope) pour diviser les NV sommets en N familles (de M membres chacune) et, ainsi, transformer la diagonalisation (une fois) du Hamiltonien, qui *a priori* est une matrice $NV \times NV$, à la diagonalisation de M blocs $N \times N$, auxquels elle a été réduite. Pour illustrer cette procédure nous présenterons le cas d'une chaîne linéaire à M sites. Le cas des polytopes est strictement pareil, dans une dimension de plus (du point de vue Hamiltonien: au lieu d'un vecteur, on aura affaire à un tableau).

Le Hamiltonien de la chaîne linéaire est de la même forme que celui du polytope avec la simplification de l'ensemble $V(l)$, qui contient ici deux éléments: $V(l) = \{l+1, l-1\}$ et on a imposé des conditions périodiques à la chaîne. On définit l'opérateur des translations T de la façon habituelle:

$$|m\rangle = T_m |0\rangle \quad m = 0, \dots, M-1$$

et on introduit une base de vecteurs propres de T :

$$|L^p\rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{r=0}^{M-1} e^{i\frac{2\pi}{M}pr} |r\rangle, \quad p = 0, \dots, M-1$$

Démonstration

$$\begin{aligned} T|L^p\rangle &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{r=0}^{M-1} e^{i\frac{2\pi}{M}pr} T|r\rangle = \\ &= \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{r=0}^{M-1} e^{i\frac{2\pi}{M}p(r+1)} |r+1\rangle = \\ &= e^{-i\frac{2\pi}{M}p} |L^p\rangle \text{ Q.E.D.} \end{aligned}$$

Le Hamiltonien est manifestement invariant sous translations, alors il sera diagonal dans cette base:

$$\begin{aligned} \langle L^{p'} | \mathcal{H} | L^p \rangle &= \frac{1}{M} \sum_{r,r'} e^{i\frac{2\pi}{M}(pr - p'r')} \langle r' | \mathcal{H} | r \rangle \\ \langle r' | \mathcal{H} | r \rangle &= \sum_{l=1}^M \langle r' | l \rangle (\langle l+1 | r \rangle + \langle l-1 | r \rangle) = \\ &= \delta_{r,r'+1} + \delta_{r,r'-1} \end{aligned}$$

alors,

$$\langle L^{p'} | \mathcal{H} | L^p \rangle = \delta(p - p') (2 \cos \frac{2\pi}{M} p) \text{ Q.E.D.}$$

Qu'est-ce qui change dans le cas d'un polytope? En apparence, pas grand'chose. Les sommets seront munis de deux indices (au lieu d'une pour la chaîne); un pour la famille et un autre pour la position dans la famille. L'opérateur de symétrie T agira seulement à l'intérieur d'une famille. Pour chaque valeur de p il ne faut plus calculer un seul nombre mais diagonaliser une matrice $N \times N$ (dans les éléments de laquelle p entre comme paramètre; la *forme* de toutes ces matrices est la même).

3.3 Le Hamiltonien des Polytopes

Ici nous présenterons l'application du principe général aux polytopes construits dans le chapitre précédente.

3.3.1 Le cas des "Hopf"

Les familles sont les fibres-grands cercles et l'opération de symétrie, qui consiste à changer $m \leftarrow m + 1$ dans les formules des coordonnées du chapitre 1

$$\begin{aligned}x_0 &= \cos \frac{\omega}{2} \cos\left(\frac{2\pi m}{M} + \phi + \alpha\right) \\x_1 &= \cos \frac{\omega}{2} \sin\left(\frac{2\pi m}{M} + \phi + \alpha\right) \\x_2 &= \sin \frac{\omega}{2} \cos\left(\frac{2\pi m}{M} + \alpha\right) \\x_3 &= \sin \frac{\omega}{2} \sin\left(\frac{2\pi m}{M} + \alpha\right)\end{aligned}$$

devient très simple, si on introduit les variables

$$\begin{aligned}u &= x_0 + ix_1 = \left(\cos \frac{\omega}{2}\right) \exp i\left(\frac{2\pi m}{M} + \phi + \alpha\right) \\v &= x_2 + ix_3 = \left(\sin \frac{\omega}{2}\right) \exp i\left(\frac{2\pi m}{M} \alpha\right)\end{aligned}$$

En ces variables, T peut être écrite comme

$$u \rightarrow e^{i2\pi/M} u, v \rightarrow e^{i2\pi/M} v$$

ou, en termes de *quaternions* (cf. Appendice de ce chapitre) $(u, v) \rightarrow (e^{i2\pi/M}, 0)(u, v)$ et on reconnaît le "déplacement hélicoïdal gauche" (d'après la terminologie de [61]) ou "screw gauche" dans le bon français. Pour le $\{3, 3, 5\}$, alors, c'est un screw d'ordre 10, ainsi que pour le $Dd12$, pour les $D14, D15, D16$ c'est un screw d'ordre 12 et pour le $D18$ un screw d'ordre 15.

Les éléments de matrice du Hamiltonien peuvent être "déduits" de ceux pour la chaîne linéaire en faisant les substitutions suivantes:

1. $|l\rangle \leftarrow |m, n\rangle$, où n est l'indice de la famille et m de la position dans la famille.

2. $|L^p\rangle \leftarrow |L_q^p\rangle$ (et on remplace $|r\rangle$ dans la somme par $|r, q\rangle$).
3. Les éléments de matrice $\langle r' | \mathcal{H} | r \rangle$ n'ont plus une expression si simple. L'existence de l'opération de symétrie nous assure, cependant, qu'ils ne dépendent que de la différence $|r' - r| \equiv R$; il faut faire une dernière substitution: remplacer $2 \cos 2\pi/M$ (la somme de deux exponentielles correspondant à la position des deux voisins d'un point sur la chaîne) par

$$\sum_{R=0}^{M-1} e^{-i \frac{2\pi p R}{M}} \langle q', R | \mathcal{H} | 0, q \rangle$$

Les termes de la somme sur R sont différents de zéro si, et seulement si, les sommets (R, q') et $(0, q)$ sont proches voisins; nous rappelons que d'après la fibration de Hopf, une fibre sur S^3 a comme image un point sur S^2 , ce qui implique que l'ensemble des fibres de ces polytopes ont comme images des polyèdres sur S^2 (c'est à partir de ces images qu'on les a construits, d'ailleurs). On comprend, alors, immédiatement, que q, q' sont les numéros des sommets de ces polyèdres-images. La première condition, alors, pour que les deux sommets mentionnés plus haut soient proches voisins est qu'ils appartiennent à la même fibre ou à des fibres dont les images sont proches voisines sur S^2 . S'ils appartiennent à la même fibre, ils seront consécutifs; $R \equiv \pm 1 \pmod{M}$ et la somme sera $2 \cos 2\pi p/M$. Les valeurs de R pour l'autre cas ($q \neq q'$) ont été trouvées numériquement.

3.3.2 Le cas de la méthode itérative

Le cas de ces polytopes est un peu plus délicat que celui des précédents. Ils ne admettent pas, en général, une partition de leurs sommets en familles qui, sous Hopf, donnerait le même image à chaque point de la même famille; il y a "dispersion". Puisque ces polytopes sont des décorations bien spécifiques du polytope $\{3, 3, 5\}$, ils ont le même groupe de symétrie que lui, on peut, alors, travailler avec un "screw" d'ordre 10, par

exemple. le problème qui se pose est de réaliser la partition des sommets sous cette opération, appelons-la T . L'idée la plus simple est la suivante:

Soit $x = (x_0, x_1, x_2, x_3)$ un sommet quelconque du polytope. On applique T sur x et on obtient les points (qui sont aussi sommets du polytope, puisque T représente une symétrie de la structure)

$$y_m = T_m x, m = 0, \dots, M - 1$$

(il existe un M tel que $T_M x = x$, puisque le nombre de sommets du polytope est fini). Les sommets $\{y_m, m = 0, \dots, M - 1\}$ appartiennent à la même famille, celle-ci de x , sous T . On choisit, maintenant, un autre sommet, z , différent des y_m on recommence et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on a classé tous les sommets. Il y a deux questions, auxquelles on doit répondre:

(a) Y a-t-il des sommets qui appartiennent à plusieurs familles?

Réponse: Non. Supposons, en effet, que $T_m x = y_m, T_n z = w_n; z \neq x$ mais $y_m = w_n$ pour m et n quelconques. Dans ce cas, on peut déduire

$$T_m x = T_n z \Leftrightarrow T_{|m-n|} x = z$$

c.à.d. z appartient à la famille de x , et les deux familles co-incident (elles ont les mêmes sommets numérotés dans un ordre différent).

(b) Est-ce que toutes les familles ont le même nombre de sommets?

Réponse: Puisque toutes les familles ont été produites par une opération T d'un ordre M , elles auront toutes M membres. Il est, maintenant, possible que plusieurs familles (dans ce sens) de sommets appartiennent "physiquement" au même groupe, sous une autre classification des sommets du polytope. C'est le cas du polytope $P1$, dont on peut partitionner les sommets en familles si T est un "screw" d'ordre 10; mais on peut grouper ces sommets en grands cercles; dans ce cas, il y a des grands cercles qui regrouperont ensemble 10 sommets (une famille) et d'autres qui

regrouperont trois familles, de manière alternée, i.e. 30 sommets (c.à.d. ABCAB-CABC..., si A, B, C sont les noms génériques des sommets d'une famille).

Le nombre de sommets dans ces polytopes augmente très vite avec le nombre d'itérations [35]; même les techniques présentées ici sont incapables de faire des miracles avec des amas de millions de sites! Le polytope résultant d'une itération, appelé $P1$, a 2160 sites et marque la limite actuelle, au-delà de laquelle ces techniques perdent leur avantage. Avec elles nous avons réduit la matrice hamiltonienne à 216×216 , taille qui est encore abordable par un sous-programme standard sur une machine conventionnelle (qui n'est pas à processeurs parallèles). Nous avons obtenu toutes les valeurs propres et pu tracer la densité d'états électroniques (les quarante plus basses valeurs propres ont été calculées, par une méthode numérique, dans [57]).

3.4 Discussion des Résultats

Les densités d'états sont montrées sur la Fig. 3.5. Elles présentent de caractéristiques intéressantes:

- (a) Comme on a indiqué au chapitre précédent, on peut suivre facilement l'apparition de nouveaux niveaux d'énergie au fur et à mesure que la taille du polytope augmente; comment les pics isolés du $\{3, 3, 5\}$ tendent vers la "bande" quasi-continue du $P1$.
- (b) Toutes ont un maximum prononcé à $E = +2$ (en unités de l'intégrale de recouvrement). Il est possible de comprendre pourquoi tous les polytopes étudiés ici ont cette valeur d'énergie pour valeur *propre* par l'argument suivant [62]:

On construit le vecteur suivant:

$$|\psi\rangle = \sum_{l=1}^{NV} c_l |l\rangle$$

où les coefficients c prennent la même valeur sur tous les sites mais de signe alterné dans une famille (pour toutes les familles); on peut normaliser cette valeur à 1 sans perte de généralité. Il est, maintenant, possible de montrer (a) que ce vecteur est vecteur propre du Hamiltonien générique et (b) la valeur propre correspondant est 2 (en unités de l'intégrale de recouvrement. Le point (a) peut être montré par substitution directe; quant au (b), on peut s'apercevoir que, sur chaque sommet, les contributions des deux sommets plus proches voisins, appartenant à une autre famille, s'annulent et reste seulement la contribution des deux sommets plus proches voisins de la même famille que le sommet en question, qui donne 2. Les polytopes $D18$ et $P1$ sont des cas à part; le $D18$ a un nombre impair de sommets par famille, ce qui conduit à des effets de frustration: ils se manifesteront par un élargissement du pic à 2 et à une diminution de la valeur à 2 lui-même. En général, les effets de cette frustration (due à la parité du nombre de sommets par famille) doit devenir moins prononcé au fur et à mesure que ce nombre augmente. D'autre part, l'existence d'un maximum *absolue* à $E = +2$ semble être l'effet d'un arrangement de sommets qui ne subsistera peut être pas dans des configurations plus générales; ce auquel on *doit*, cependant, s'attendre c'est l'existence d'arrangements *locaux* d'atomes en configurations *antiprismatiques*, qui sont les principaux responsables d'une concentration d'états autour de $E = +2$.

Ce raisonnement nous aidera à mieux comprendre la situation du $P1$; l'argument présenté plus haut n'est plus valable, car dans ce polytope chaque sommet n'a qu'un voisin sur chacune des familles voisines et aucun sur sa propre famille. Néanmoins, on y trouve beaucoup de configurations antiprismatiques, qui provoquent une forte concentration autour de la valeur $E = +2$.

En résumé, si on ne peut pas expliquer pourquoi les densités d'états présentent un maximum à cette valeur spéciale, on peut mettre en évidence les raisons microscopiques qui favoriseraient cette situation.

- (c) Le comportement du bord antiliant mérite un commentaire. Rappelons, d'abord, quelques propriétés bien-établies de ce bord [63]; nous normaliserons l'intégrale de

recouvrement à -1 pendant cette discussion.

Si le réseau en question n'a que des anneaux de nombre d'arêtes *pair* le bord antilient sature le borne $E = +z$, où z est la coordinance. Son vecteur d'état est de la forme

$$|\phi\rangle = \sum_l c_l |l\rangle$$

où $c = +1$ ou -1 alternativement tout le réseau (contrairement au cas de la valeur $+2$, pour laquelle cette alternance restait dans chaque famille). Si le réseau contient d'anneaux de nombre d'arêtes impair, le borne $E = +z$ n'est pas saturé par cause de la frustration (il n'est pas possible de réaliser l'alternance suivant les anneaux impairs); l'énergie sera inférieure à z . Par contre, si on ajoute dans un réseau pareil des anneaux "pairs", on peut lever, partiellement, bien sûr, cette frustration; le bord se rapprochera de la valeur z .

Essayons de comprendre les résultats obtenus sur les polytopes dans la lumière de ces données. Rappelons-nous que le $\{3, 3, 5\}$ n'a pas de vrais anneaux hexagonaux (sauf le cas trivial du double parcours d'un anneau impair), le $D14$ contient deux grands cercles, qui traversent des "vrais" anneaux hexagonaux, le $D15$ en contient trois et le $D16$ quatre. Le $P1$ contient des réseaux de lignes de disinclinaison qui traversent de "vrais" anneaux hexagonaux. Mais il ne faut pas perdre de vue que tous ces polytopes contiennent beaucoup plus d'anneaux triangulaires et pentagonaux. On trouve les valeurs suivantes:

$$E(\{3, 3, 5\}) = 3.71 \quad E(D14) = 3.69 \quad E(D15) = 3.92$$

$$E(D16) = 4.03 \quad E(D18) = 4.67 \quad E(P1) = 4.19$$

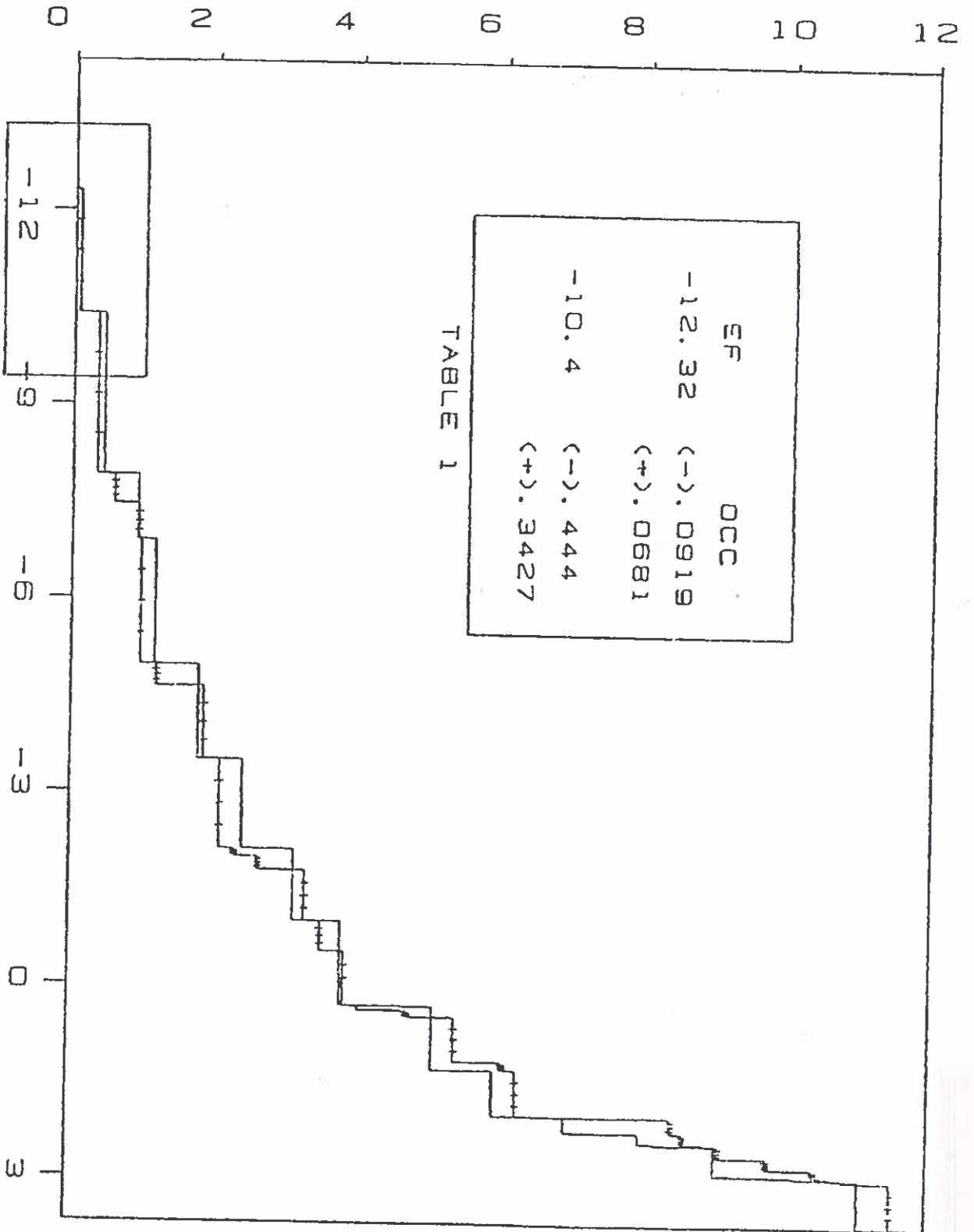
On peut mieux comprendre ce qui se passe si on se rend compte que le processus de "passage" de S^3 à R^3 (qui conduit du $\{3, 3, 5\}$ à de polytopes avec un grand nombre de défauts) entraîne une augmentation du nombre d'anneaux triangulaires ainsi qu'une (beaucoup plus modeste) augmentation du nombre de "vrais" anneaux hexagonaux. Tous les deux effets ont pour cause l'augmentation de la

coordinance moyenne, conséquence de l'introduction de lignes qui traversent des anneaux hexagonaux dans un milieu d'anneaux pentagonaux. La compétition entre l'effet des anneaux triangulaires et celui des anneaux hexagonaux peut être un des facteurs déterminants pour la position du bord antilient. Il est amusant de remarquer que le bord antilient des $D16, D18, P1$ est situé au delà de 4, le bord antilient du réseau cubique-faces centrées.

- (d) Quant au polytope $P1$, il est intéressant de remarquer que si on "lisse" sa densité d'états avec un pas 0.5 (en unités de l'intégrale de recouvrement), il apparaît une forte concentration d'états près de $E = +3$, supérieure à celle du "canal" $E = +2$.

On a récemment proposé [57] que les défauts de courbure négative, c.à.d., dans le contexte actuel, les sites de coordinance plus grand que cinq, jouent un rôle de centres attracteurs pour les électrons. Ce qu'on semble entendre par cette proposition est que la densité électronique est plus forte sur les défauts que sur les non-défauts. Nous la mettrons à l'épreuve pour les structures étudiées dans ce chapitre. Pour le faire on calculera la densité sur les défauts et sur les non-défauts en fonction du niveau de Fermi (i.e. de l'énergie du plus haut niveau rempli dans la bande). On remplit les niveaux de la façon suivante: à chaque niveau correspond un (s'il est non-dégénéré) ou plusieurs (s'il est dégénéré) états. On introduit deux électrons (dont on ne tient pas compte de l'interaction mutuelle) pour chaque état d'énergie jusqu'à ce que tous les états à cette énergie soient occupés, avant de commencer à remplir ceux du niveau suivant. Il sera plus commode de réaliser le calcul dans la base de familles, dans laquelle on a déjà calculé les vecteurs propres. On somme, alors, la composante pertinente des vecteurs propres qui correspondent à des énergies entre le bord liant et le niveau de Fermi. Il est évident que le taux d'occupation de chaque famille restera constant entre deux niveaux d'énergie successifs (il n'y a pas d'états à remplir). Sur la Fig. 3.1 on montre, comme illustration d'un tel calcul, les résultats pour le $D14$ (qui contient deux lignes (ou familles) de défauts de courbure négative. Il existe des valeurs du niveau de Fermi, pour lesquelles la densité au défaut est inférieure à celle au non-défaut. Cependant, au-dessous de zéro

OCCUPANCY



EFERN I

ces valeurs "spéciales" sont l'exception, tandis qu'au-dessus elles deviennent la règle. Ce résultat peut être formulé de la manière suivante: dans une bande presque *vide* les électrons sont attirés vers les sites de haute coordinance parce que leurs fonctions d'onde peuvent s'étaler et ainsi réduire leur énergie cinétique; par dualité électron-trou, les trous doivent être attirés vers ces sites dans un bande presque *remplie*. Cette image soulève la question de *transfer de charge* entre défauts et non-défauts. ce phénomène doit être traité de manière auto-cohérente; pour un exemple d'un tel calcul dans des alliages de métaux de transition, cf. [64]. Dans la plupart des cas la correction sur la distribution de la charge est très faible; il n'est pas *a priori* évident que c'est le cas ici aussi. Pour résumer, l'existence de ces valeurs "spéciales" nous indique que la proposition de [57] (ainsi que l'image qui essaie de la rectifier, quoique suggestive en général, n'est pas une solution complète du problème; il y a d'autres facteurs, spécifiques à chaque structure, qui doivent être pris en compte (on doit ajouter que des calculs semblables sur d'autres polytopes appuient ces conjectures; le *D14* ne semble pas être, à cet égard, un cas singulier). Bien sûr, toutes nos conclusions dépendent des limitations de notre modèle: l'approximation d'une intégrale de recouvrement identique pour chaque liaison devient suspect dans le cas de polytopes irréguliers; dans un deuxième temps il faudrait en tenir compte de l'anisotropie et/ou la dépendance en distance de ce paramètre. Un aspect remarquable dans la 3.1 est l'apparition de "plateaux" dans le diagramme de la densité sur les défauts; ceci peut être déduit de l'existence de régions dans la Figure où la densité reste constante sur les défauts, tandis qu'elle continue à croître sur les non-défauts. Ces "plateaux" indiquent qu'il existe des états d'énergie pour lesquels la composante, sur le défaut, du vecteur propre est zéro.

3.5 Conclusion

Ce serait irréaliste d'espérer pouvoir confronter les résultats obtenus dans ce chapitre avec ceux de vraies expériences; ces structures sont, encore, trop "loin" de l'espace réel. Le mieux qu'on puisse faire est de regarder les *tendances* de ces résultats; essayer d'en

déduire de règles qualitatives pour le comportement, en gros, des densités d'états. Ce que nous avons essayé de faire. On a pu, sinon expliquer, au moins comprendre l'origine du maximum absolu qu'affichaient toutes les structures étudiées pour $E = +2$, ainsi que le comportement, parfois inattendu, du bord antiliant. Ces règles sont en accord avec des résultats numériques sur des systèmes aléatoires d'empilement compact (cf. la figure pertinente dans [57], par exemple).

Après ces remarques sur le problème de la densité d'états, nous nous sommes intéressés au rôle des défauts comme centres attracteurs pour les électrons. Des résultats préliminaires laissaient à penser que les sites de coordinance élevée attiraient toujours les électrons; heureusement, la situation se révéla plus intéressante: il existe des valeurs pour le niveau de Fermi, pour lesquelles les électrons sont plus attirés par les sites de coordinance moins élevée. La signification profonde de ce résultat n'est pas évident, pour l'instant. Il montre seulement que'il faut se méfier des résultats "banals" et "évidents"; parfois ils sont, en réalité, beaucoup moins évidents qu'ils n'en ont l'air.

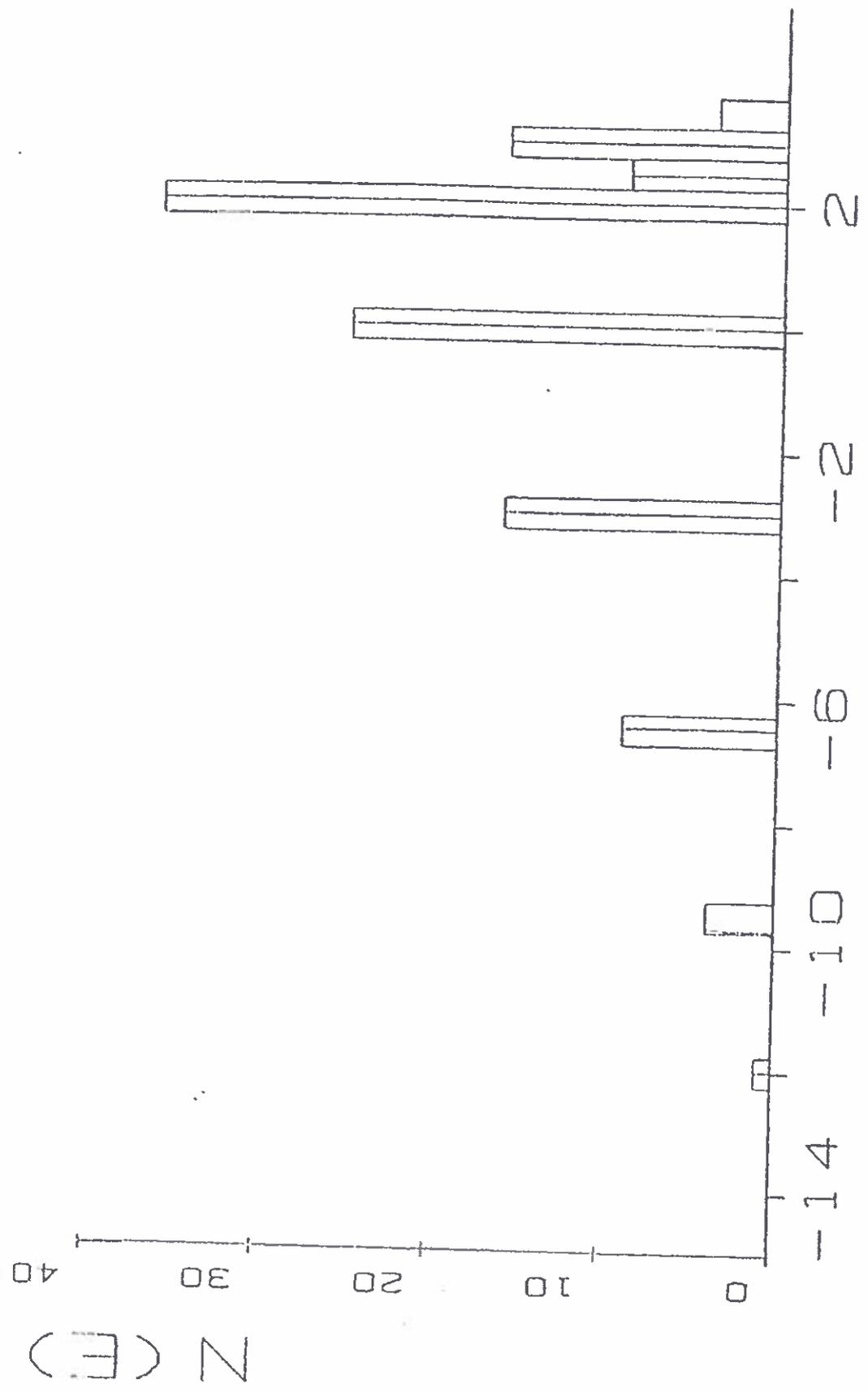
Mais, bien sûr, il faut garder toujours dans l'esprit les nombreuses approximations, qui sont à la base de ce calcul, qui l'ont rendu possible mais, aussi, de ce fait, d'une validité limitée. Il existe certainement d'autres méthodes, plus puissantes que l'approximation des liaisons fortes, surtout qu'elle est principalement applicable dans des cas où les fonctions d'ondes atomiques (la base du développement, les $|l\rangle$ ou $|m, n\rangle$) sont suffisamment localisées, ce qui n'est pas toujours le cas avec des fonctions de type s .

Prendre l'intégrale de recouvrement comme une constante n'est pas très réaliste, non plus. Le problème est que la dépendance de cette quantité en distance r_{ij} , où i et j deux "atomes" du modèle, n'est pas bien connue; la paramétrisation revêt d'un caractère phénoménologique bordant, parfois, la magie noire qu'une approche vraiment microscopique. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser une approximation simpliste, mais qu'on contrôle bien qu'un schéma plus compliqué dont les failles sont moins visibles. Mais il est évident que cette intégrale doit refléter les symétries du système, donc afficher une anisotropie; une question intéressante est quel est l'effet de cette anisotropie

sur les densités d'états. Enfin, on a évoqué la possibilité du transfert de charge d'un site à un autre induit par la présence des défauts et il semble que les calculs faits sur d'autres systèmes appuient l'opinion que cet effet n'est pas décisif pour la détermination des propriétés d'un système, dans la plupart des cas. C'est une question ouverte si c'est le cas pour les structures présentées ici.

Pour résumer la situation: On a étudié des modèles électroniques en liaisons fortes sur des polytopes sans défauts décourbants (le $\{3, 3, 5\}$) ainsi qu'avec quelques configurations particulières de tels défauts. On a découvert quelques aspects surprenants, qui mériteraient d'être explorés plus en détail.

E



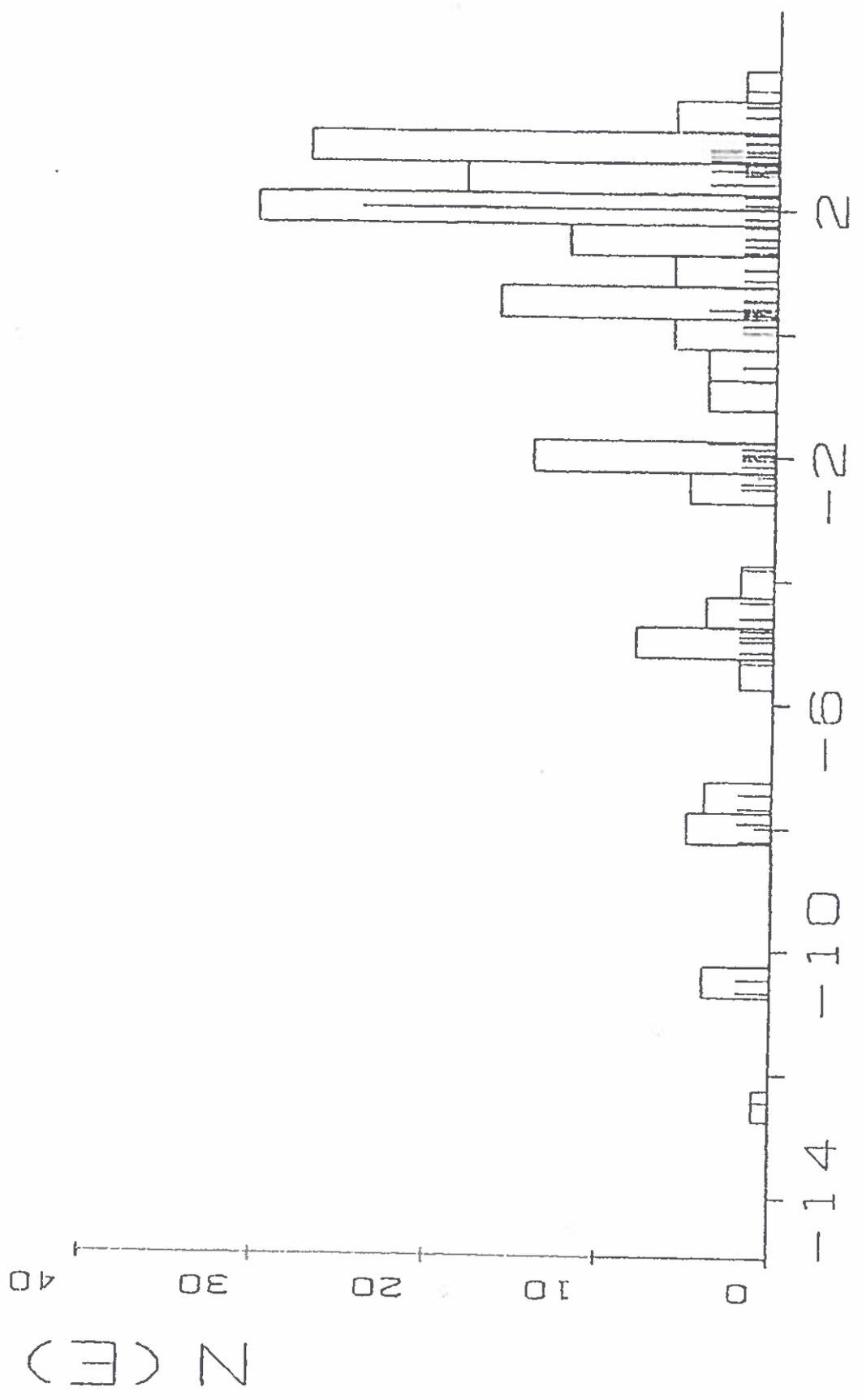


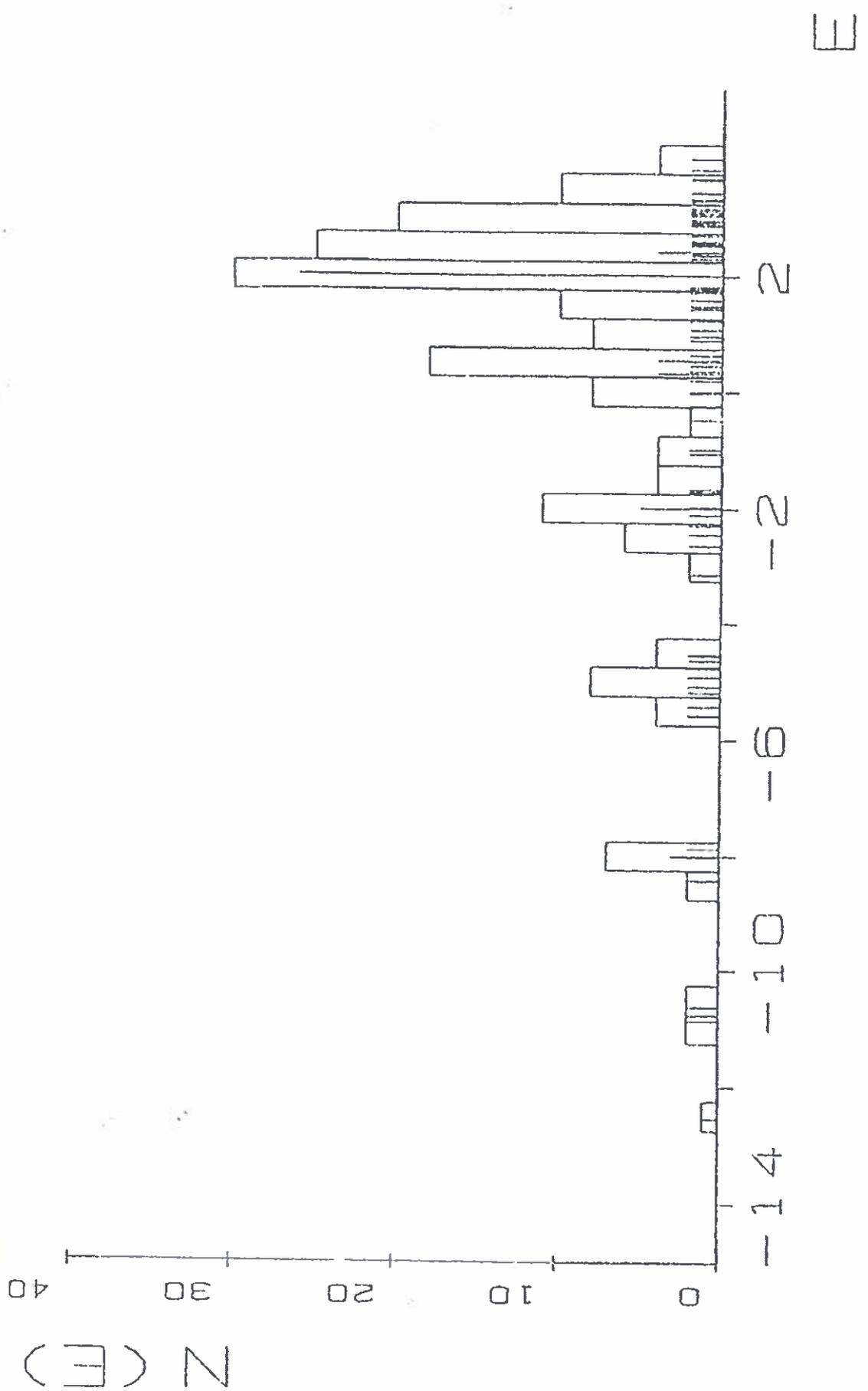
N(E)

E

(2)

E





N(E)

40
30
20
10
0

-14

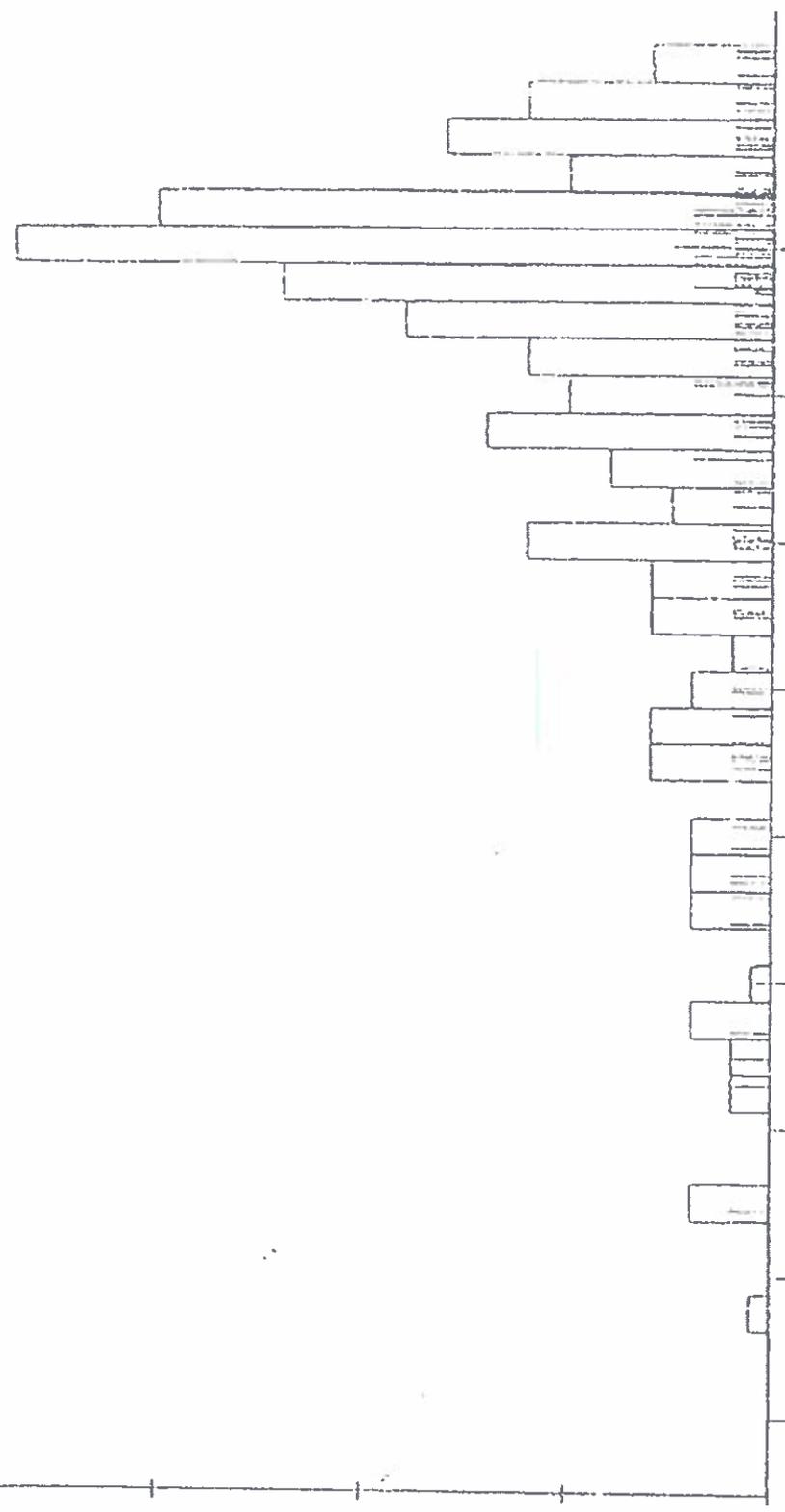
-10

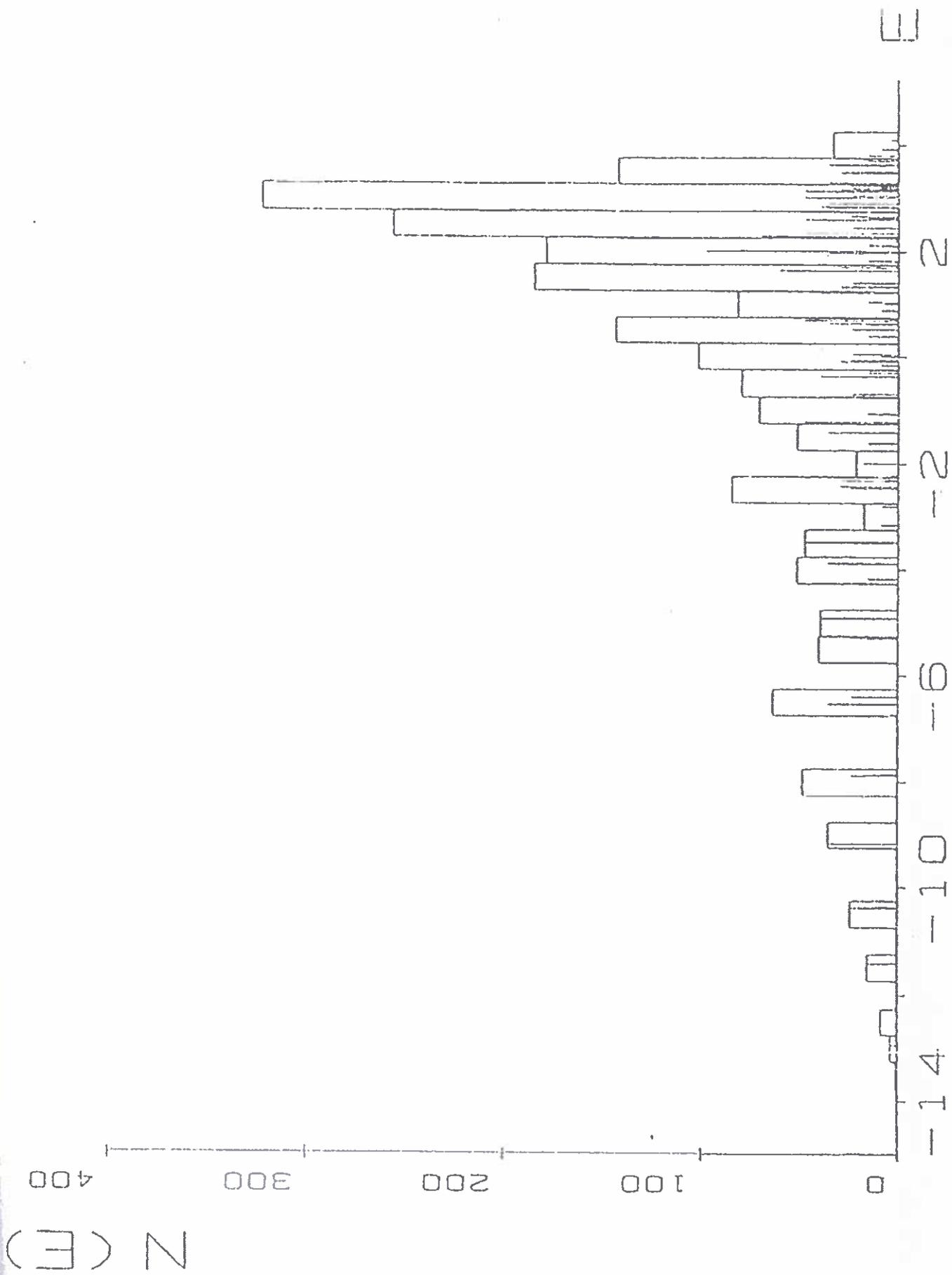
-6

-2

2

E





Chapitre 4

L'ordre orientationnel et le modèle des polytopes

4.1 Introduction

Dans ce chapitre on s'intéressera aux possibles "arrangements de liens" autour d'un sommet dans les polytopes construits au chapitre 1, ainsi qu'à l'étude de l'influence qu'un arrangement, à un endroit donné, peut avoir pour déterminer l'arrangement à un autre endroit dans la structure. Le langage semble assez ambiguë et un des buts de ce chapitre sera de mettre au point un formalisme qui permette l'expression précise et quantitative des images évoquées par ce langage intuitif.

L'idée derrière cette étude est de comprendre le rôle des défauts, introduits pendant la réalisation du passage de S^3 à S^3 , dans la dégradation de l'ordre (i.e. arrangements locaux corrélés à longue distance) icosaédrique parfait de la structure du départ, le polytope $\{3, 3, 5\}$.

La première chose à faire est de proposer une définition *quantitative* de la notion de l'ordre orientationnel (Section 3.1); on va, ensuite, appliquer les "notions" ainsi introduites à des exemples simples pour bien comprendre comment elles "marchent" et acquérir l'intuition nécessaire pour les chiffres qui sortent de ces calculs (Section 3.2). En particulier, nous déduirons quelques résultats *exacts* pour des configurations de liens. Enfin, nous appliquerons ce formalisme aux polytopes $\{3, 3, 5\}$ et $P1$; nous obtenons des résultats numériques, qu'on essaie de comprendre par les règles déduites auparavant. Nous terminerons par une discussion des points forts et faibles du formalisme développé et de ses extensions possibles dans d'autres cas d'intérêt.

4.2 L'ordre orientationnel. Notions et Notations

Qu'est-ce que c'est que *l'ordre orientationnel*? Plutôt, quand est-ce qu'on peut dire qu'une structure est *ordonnée* de point de vue de l'orientation de ses liens? Cette formulation de la question suggère déjà la réponse; une structure possèdera ce type d'ordre quand "l'arrangement" de ceux-ci à un endroit a une influence sur leur arrangement à

un endroit "infinitement éloigné" (l'influence sera "moyennée" sur toutes les paires de points distinctes).

Il est, alors, naturel de chercher à définir un "paramètre d'ordre", qui permettrait de distinguer un état "ordonné" d'un autre, "désordonné". On pourra, ainsi, parler de *correlations* et décrire précisément, comme est le but de cette étude, la situation présentée dans le paragraphe précédente.

L'élaboration d'une vraie théorie, capable de décrire les différents types d'ordre d'orientations de liens n'est pas encore achevée. Jusqu'à aujourd'hui on peut, cependant, distinguer trois périodes; les tournants étaient 1978 et 1984. En 1978 a été proposée une théorie de la fusion à deux dimensions [5]. Un des points de départ est que la fusion consiste à la disparition de la résistance au cisaillement. Quelques années avant, Kosterlitz et Thouless ont proposé une transition médiée par des défauts dans des systèmes bidimensionnels pour comprendre le changement de comportement observé à température finie, malgré le fait qu'il n'existait pas d'ordre à longue portée, et ont suggéré que les dislocations peuvent jouer un rôle important. Les calculs ultérieurs ont montré que, s'il y a une transition lors de cassure des paires de dislocations (la transition qu'ont étudiée Kosterlitz et Thouless), elle ne correspondait pas à la fusion, puisque le système continuait à résister au cisaillement; en fait, l'ordre translationnel disparaissait, comme on pourrait s'apercevoir par le calcul du facteur de structure qui ne présentait plus de pics de Bragg; l'espace réciproque n'étant, alors, plus discret. Mais les arrangements de liens autour des atomes restaient corrélés; ce n'était qu'après la dissociation des dislocations libres en disclinaisons que cet ordre disparaissait et le système devenait fluide. Dans le modèle considéré l'ordre résiduel était hexagonal (e.g. si le système original était un empilement de disques); on a alors appelé la phase intermédiaire, "hexatique". L'observation expérimentale de ces phénomènes reste encore controversée. Les calculs n'excluent pas, d'ailleurs, la possibilité d'une seule transition, de premier ordre, comme semble être le cas à trois dimensions; le seul système où ces idées ont trouvé un écho favorable est un empilement de couches d'un cristal liquide smectique, appelé depuis

Hexatic Smectic IIb. Cependant, l'importance de ce travail reste dans la distinction qu'il fait entre l'ordre translationnel et orientationnel ainsi que dans l'identification des défauts (au sens de Kosterlitz et Thouless) qui détruisent l'un et l'autre. Ce formalisme a servi comme point de départ pour un essai à la construction d'une théorie de Landau pour les transitions entre différentes phases d'ordre orientationnel dans les cristaux liquides [23]; mais la transition $N \rightarrow S_A$ reste encore comme pierre d'achoppement entre théorie et expérience [65].

Au début des années quatre-vingt le modèle des polytopes [59] est proposé pour comprendre la structure des amorphes métalliques; la configuration de départ possède un ordre orientationnel particulier (icosaédrique) parfait. Cet ordre est détruit par les défauts qui sont nécessaires pour la réalisation de la correspondance entre cet état de référence et les structures réelles.

Les groupes américains, en poursuivant la construction d'une théorie à la Landau de l'ordre orientationnel, ont étudié le cas tridimensionnel d'un système de particules interagissant avec un potentiel Lennard-Jones. Ils ont défini les paramètres d'ordre pertinents ainsi que les fonctions de corrélation, qu'ils ont calculé, par la suite, numériquement. En simulant une trempe rapide (toujours facile dans un ordinateur, le recuit étant beaucoup plus difficile), ils ont obtenu une structure aperiodique, qui était caractérisée par des corrélations de liens de symétrie icosaédrique à longue portée.

Que l'ordre orientationnel était d'une importance fondamentale pour la compréhension de la structure a été souligné de façon assez dramatique par la découverte d'une phase "quasi-cristalline" en 1984 par Schechtman, Blech, Gratias et Cahn [24], qui a provoqué une véritable révolution parmi les cristallographes. Cette phase d'un alliage de type Al-Mn (la stoechiométrie originale était $Al_{86}Mn_{14}$) possède un espace réciproque *discret* (indicatif d'un ordre à longue portée) dont la symétrie ponctuelle est *non-cristallographique*! Le débat qu'a été ainsi déclenché a divisé les spécialistes en deux parties; la grande majorité sont convaincus que cette phase (et les autres, qu'on a découverts par la suite) est vraiment une "nouvelle phase, intermédiaire du cristal et de

l'amorphe", tandis qu'une minorité, dont la porte-parole est Prof. L. Pauling, propose qu'il s'agit d'une phase mâclée à très grande maille. Les expériences semblent pouvoir exclure le mâclage et la question de l'existence d'une maille très grande devient vite académique.

Après cette brève mise en scène, nous présenterons en détail le paramètre d'ordre orientationnel via des exemples simples, d'abord à deux et, ensuite, à trois dimensions.

4.2.1 Le cas bidimensionnel

Nous commencerons ici parce que c'est beaucoup plus facile à se faire des images, qu'à trois dimensions. L'extension au cas tridimensionnel (ainsi qu'à des cas plus généraux) pose de problèmes à la fois techniques et conceptuels, qui sont, cependant, considérablement réduits par une maîtrise de la procédure à deux.

Soit \mathcal{P} un plan, muni d'un système de coordonnées cartésiennes global (x, y) et N points $\{P_k, k = 1, \dots, N\}$ sur ce plan. On peut définir des *liens* entre ces points par la construction de *Voronoi*:

on trace, d'abord, les liaisons de chaque point à tous les autres et, ensuite, leurs bissecteurs. Ces bissecteurs définissent des *polygones* (de Voronoi ou, dans le cas cristallin, de Wigner-Seitz); les points-voisins d'un autre sont ceux dont les liaisons avec ce dernier ont comme bissecteurs les arêtes de son polygone de Voronoi. Cette procédure définit un réseau de façon univoque dans la grande majorité des cas. Il y a, bien sûr, des cas "pathologiques", qu'on doit traiter à part.

Halperin et Nelson définissent, maintenant, le *paramètre d'ordre orientationnel* de la manière suivante (cf. Figure 4.1): Soit un point quelconque, i , du réseau et j_1, \dots, j_n ses proches voisins. Dans le système (x, y) on peut définir l'*angle* que fait chacune des liaisons $i \rightarrow j_p$ avec l'axe des x (c.à.d. l'angle azimutal du point j_p , si on place l'origine du système global (x, y) sur le point i):

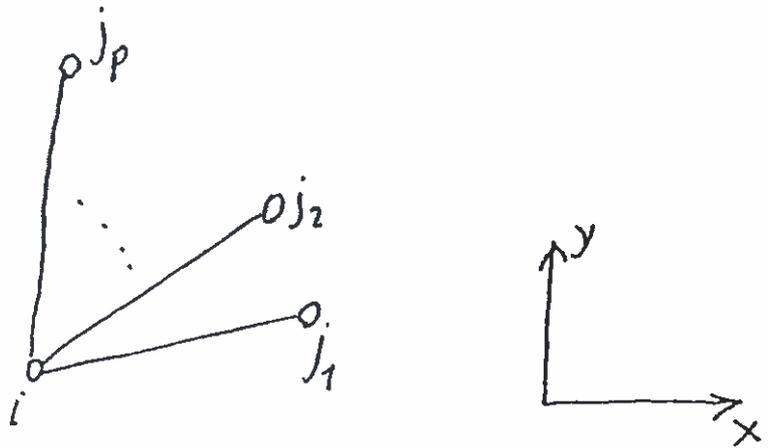


Figure 4.1:

$$\theta_p = \tan^{-1} \left[\frac{y_{j_p} - y_i}{x_{j_p} - x_i} \right]$$

Le paramètre d'ordre est, alors, donné par

$$Q_m(i) = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^n e^{im\theta_p} \equiv \langle e^{im\theta} \rangle_i$$

Essayons de comprendre, maintenant, ce que ce paramètre particulier peut nous montrer. Il est censé être sensible à des configurations de liens en *étoiles*, suivant les directions $2\pi l/m$, $l = 0, \dots, m-1$. Pour le voir, calculons Q_m pour une étoile tétragonale (l'ordre local d'un réseau carré, cf. Fig. 4.2

(a) les liens sont arrangés pour co-incider avec les axes du système global (Fig.4.2).

$$Q_m = \frac{1}{4} \left(1 + e^{\frac{2\pi}{4}m} + e^{im\pi} + e^{\frac{3\pi}{4}m} \right) =$$

$$\frac{1}{4} (1 + e^{im\pi})(1 + e^{\frac{im\pi}{2}})$$

Alors, Q_m est différent de zéro seulement si

$$m = 2p, p \in \mathbb{Z}$$

$$m = 4q, q \in \mathbb{Z}$$

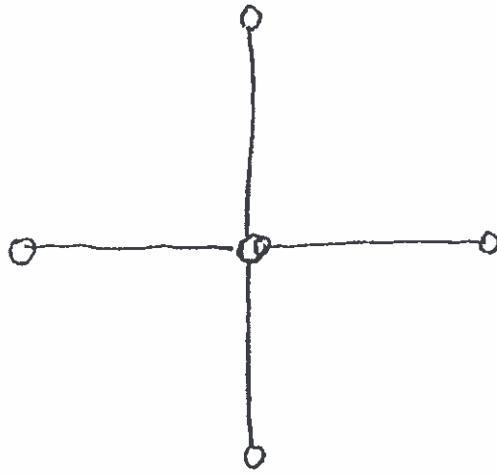


Figure 4.2: Ordre local d'un réseau carré

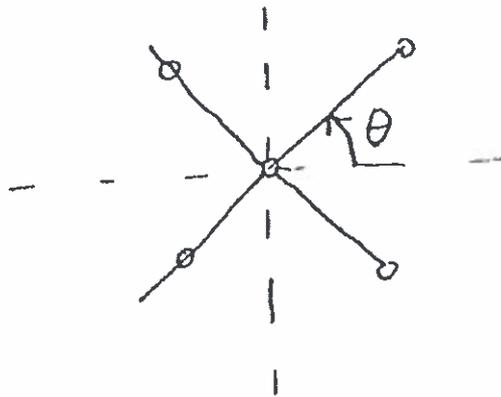


Figure 4.3:

c.à.d., si, et seulement si $m = 4n$, $n \in \mathbb{Z}$, ce qui est bien cohérent avec notre intuition!

- (b) il est clair que le résultat précédent ne dépendait pas de l'orientation de l'étoile par rapport au système global (x, y) ; néanmoins, démontrons-le explicitement (cf. Fig. 4.3):

$$Q_m(\theta) = \frac{1}{4}(e^{im\theta} + e^{im(\theta + \frac{\pi}{2})} + e^{im(\theta + \pi)} + e^{im(\theta + \frac{3\pi}{2})}) = e^{im\theta} Q_m(\theta = 0)$$

Donc, la valeur des Q_m changera, mais la condition sur les valeurs permises de m

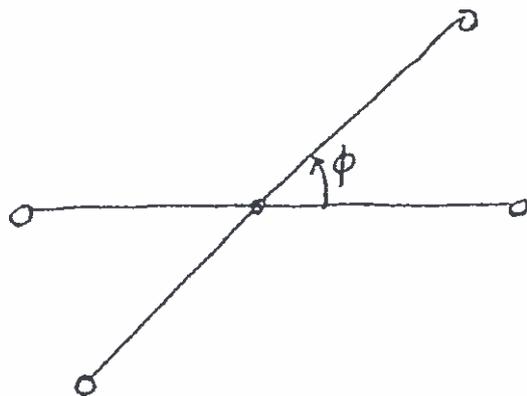


Figure 4.4: Un contre-exemple ?

restera toujours valable. Les $\{Q_m\}$ semblent remplir leur mission de paramètre d'ordre: être différents de zéro, quand l'ordre existe et zéro sinon.

Mais il faut se méfier, quand même! Si $Q_m = 0$, on *peut* déduire que les liens ne sont pas arrangés en "étoile $2\pi/M$ ". Si $Q_m \neq 0$, qu'est-ce qu'on peut déduire? L'exemple suivant montre comment il faut être prudent (cf. Fig. 4.4):

$$Q_m = \frac{1}{4}(e^{im\pi} + 1)(e^{im\phi} + 1)$$

Pour $\phi = \frac{2\pi}{N}$, N quelconque, $Q_{2N} = 1$, indication d'un ordre " $2N$ "-gonal parfait. Cependant, on ne considère pas qu'un réseau, dont les sommets sont arrangés de cette façon, comme possédant un ordre, disons décagonal (pour $N = 5$)! La raison, bien sûr, est que les sommets du réseau ne sont pas répartis *uniformément* le long *toutes* les branches de l'étoile, qui est la condition "intuitive" pour qu'on identifie un ordre. Mais il est intéressant de noter que les Q_m ne sont pas sensibles à ce détail; il n'est, alors, pas possible de arriver à des conclusions sur l'existence ou non d'un ordre donné si on dispose seulement des Q_m .

A part cette limitation sur le domaine de validité des Q_m il semble que ces quantités sont admissibles comme paramètre d'ordre dans le sens du emportement de leurs fluctuations à l'approche d'un point critique; car, comme c'est bien connu, un paramètre d'ordre

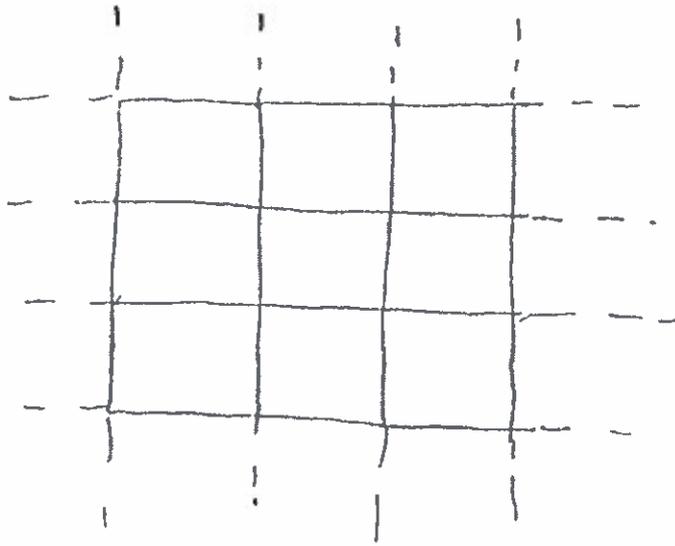


Figure 4.5: Réseau carré parfait

n'est pas seulement une quantité qui est zéro dans une phase et différente de zéro dans une autre; ses fluctuations, à l'approche du point critique doivent "diverger", signe d'un phénomène coopératif (c.à.d. de l'ordre à longue portée) (pour une discussion de cet aspect du choix d'un paramètre d'ordre voir [66]). Il paraît que les Q_m se comportent de façon satisfaisante à cet égard, d'après les nombreuses expériences réalisées, notamment sur de systèmes de cristaux liquides.

Après la définition du paramètre d'ordre, on peut parler de corrélations, c.à.d. entre l'arrangement de liens autour d'un point, a et l'arrangement autour d'un autre point, b . La fonction de corrélations orientationnelles est définie par l'expression

$$G_m(r) = \frac{1}{N(r)} \sum_{v=1}^{N(r)} \left[\frac{1}{N_v(0)} \sum_{p=1}^{N_v(0)} e^{im\theta_{p(0)}} \frac{1}{N_v(r)} \sum_{q=1}^{N_v(r)} e^{-im\theta_{q(r)}} \right] \equiv \langle Q_m(0) Q_m^*(r) \rangle$$

Exemple: le réseau carré (nous imposons des conditions au limites périodiques en ajoutant de voisins aux bords pour éviter les difficultés avec la taille finie de l'exemple);
Fig. 4.5

- (a) Compter les paires ($a = 1$); on ne compte pas les sommets ajoutés au bords pour compléter le nombre de liaisons autour de chaque sommet ($r_{ij}, N_{\text{paires}}$): (1, 17), ($\sqrt{2}$, 12), (2, 10), ($\sqrt{5}$, 14), ($2\sqrt{2}$, 4), (3, 3), ($\sqrt{13}$, 2).

Dans cet exemple ce comptage n'est pas vraiment nécessaire, puisque tous les sommets donnent le même résultat.

(b) Calcul du $Q_m(r)$: $Q_m(r) = \frac{1}{4}(1 + e^{im\pi})(1 + e^{\frac{im\pi}{2}}), \forall r.$

(c) Calcul du $G_m(r)$: $G_m(r) = \frac{1}{16}(1 + e^{im\pi})(1 + e^{\frac{im\pi}{2}}) \times (1 + e^{-im\pi})(1 + e^{-\frac{im\pi}{2}}) = \frac{1}{4}(1 + e^{im\pi})(1 + e^{\frac{im\pi}{2}}).$

Q_m est une *constante*: zéro si m n'est pas un multiple de 4 et 1 s'il l'est. On retrouve le résultat intuitivement évident, que le réseau carré possède un ordre tétragonal à longue distance (si on s'arrange avec les conditions aux bords, bien sûr; sinon il y aura des termes oscillants, dûs aux différences de voisinages entre sommets intérieurs et sommets de surface. Cette remarque n'est pas absolument vide de sens; dans un réseau de Penrose, par exemple, on ne peut pas imposer des conditions périodiques aux bords, parce qu'il n'y a pas de symétrie de translation et on ne peut pas "compléter" les coordinances à la surface, parce que la continuation n'est pas unique. Une solution consiste à utiliser la propriété de self-similarité et essayer de faire une estimation de la contribution des sommets de la surface, e.g. par des relations de récurrence.

Quant au comportement de la fonction $G_m(r)$ sous rotations, il est facile de constater que c'est une invariante: Sous une rotation du système (x, y) d'un angle θ

$$Q_m \rightarrow e^{im\theta} Q_m$$

ce qui entraîne,

$$\langle Q_m Q_m^* \rangle \rightarrow \langle e^{im\theta} Q_m e^{-im\theta} Q_m^* \rangle = \langle Q_m Q_m^* \rangle$$

En résumé, dans cette sous-section nous avons présenté la définition d'un paramètre d'ordre orientationnel à deux dimensions euclidiennes et discuté quelques-unes de ses limitations. Dans la sous-section suivante nous essaierons d'étendre ce formalisme à l'espace euclidien tridimensionnel.

Mais, avant de quitter les deux dimensions, nous pensons qu'il faut faire un bref commentaire sur les extensions que le formalisme exposé ici a connu dans le domaine des surfaces aléatoires. Ces surfaces peuvent être des modèles utiles pour des molécules amphiphiles [67], [68] et il est, alors, intéressant de regarder comment on peut évaluer le paramètre d'ordre pour pouvoir ainsi prédire les différentes configurations possibles et les transitions entre elles. Un aspect de l'ordre orientationnel, à savoir la relation entre un ordre cristallin et un ordre de type "hexatique" a été traité récemment [69] et [70]. Les derniers ont essayé de faire une analyse à la Kosterlitz-Thouless mais ont seulement étudié le cas hexatique (et n'ont pas traité le cas des transitions possibles de cette phase à une autre, par exemple quasicristalline) et ont négligé le rôle des disclinaisons, les défauts qui détruisent l'ordre orientationnel. Dans le cadre de leurs approximations c'est, peut-être, justifié, mais il reste encore beaucoup de choses à faire dans cette direction.

4.2.2 le cas tridimensionnel

Le cas tridimensionnel est, à première vue, une extension des notions qui ont été définies pour les systèmes bidimensionnels; soit, maintenant, un *espace* plat, muni d'un système de coordonnées (x, y, z) , N points, $\{P_k, k = 1, \dots, N\}$ et leurs liens L_{ij} , construits suivant la procédure de Voronoï. Le *paramètre d'ordre*, introduit par Steinhardt, Nelson et Ronchetti [71] est une généralisation assez naturelle des Q_m :

$$Q_{lm}^i = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M Y_{lm}(\Theta_k, \Phi_k)$$

où i est le point de référence, Θ, Φ sont les angles respectivement polaire et azimutal de ses M voisins, par rapport à un système de coordonnées identique au système global,

mais qui a comme origine le point i ; plus précisément, on note par des minuscules les coordonnées des sommets dans le système global fixe et par majuscules les coordonnées d'un sommet dans le système de référence fixé sur un de ses voisins:

$$\begin{aligned}x_i &= \sin \theta_i \cos \phi_i & x_k &= \sin \theta_k \cos \phi_k \\y_i &= \sin \theta_i \sin \phi_i & y_k &= \sin \theta_k \sin \phi_k \\z_i &= \cos \theta_i & z_k &= \cos \theta_k\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}X &= x_k - x_i \\Y &= y_k - y_i & R &= \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} & \Theta_k &= \cos^{-1} \left[\frac{Z}{R} \right] \\Z &= z_k - z_i & & & \Phi_k &= \tan^{-1} \left[\frac{Y}{X} \right]\end{aligned}$$

(L'indice i sur les Θ, Φ est omis pour ne pas trop alourdir la notation; il sera toujours évident par le contexte quel est le sommet i).

Les Q_{lm} ont le désavantage qu'elles ne sont pas invariantes par rotation; il sera, alors, commode d'en construire de quantités qui le sont. Un tel invariant est

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2}$$

Démonstration: [43] D'après la théorie de groupes les Y_{lm} transforme comme une représentation irréductible sous une rotation, c.à.d. les l ne se mélangent pas:

$$Y'_{lm}(\theta', \phi') = \sum_{m'} D^l_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm'}(\theta, \phi);$$

ou les angles sont "génériques" (la notation n'est plus régie par la convention entre minuscules et majuscules); on s'intéresse aux rotations globales du système. Les Q_{lm} sont proportionnels aux Y_{lm} , alors on peut écrire une loi de transformation pareille pour leur cas (substituer Q à la place de Y). Les matrices $D^l_{mm'}$ sont une représentation du groupe de rotations à trois dimensions de matrices orthogonales; ainsi

$$\sum_{m=-l}^l Q_{lm}(r) Q_{lm}^*(r) = \sum_{m=-l}^l \left(\sum_{m'} D_{mm'}^l Q_{lm'} \right) \left(\sum_{m''} D_{mm''}^l Q_{lm''} \right) = \sum_{m', m''} \delta_{m' m''} Q_{lm'} Q_{lm''}$$

Le même raisonnement montre que la fonction de corrélation

$$G_l(r) = \sum_{m=-l}^l \langle Q_{lm}(0) Q_{lm}^*(r) \rangle$$

où $\langle \dots \rangle$ est la moyenne sur tous les points à distance r de l'origine, est aussi invariante de rotation.

En résumé, dans cette section nous avons défini la notion de l'ordre orientationnel et introduit le formalisme mathématique nécessaire (mais pas toujours suffisant!) pour l'étudier de manière quantitative. Il consiste à définir des quantités, qui dépendent de façon caractéristique sur un type d'ordre (e.g. tetragonal, pentagonal, hexagonal à 2D, cubique, tétraédrique, icosaédrique à 3D) particulier.

Il faut, cependant, attirer l'attention sur le fait que ces définitions ne sont pas dépourvus d'ambiguïté dans des cas assez courants. Dans la section suivante nous allons les utiliser pour en déduire des résultats exacts sur le paramètre d'ordre à trois dimensions.

4.3 Le cas tridimensionnel: Résultats Exacts

Dans cette section nous étudierons de plus près le cas tridimensionnel. Nous appliquerons le formalisme de la section précédente à des situations simples et obtiendrons des résultats *exacts* pour le paramètre d'ordre. Ils nous aideront à mieux comprendre les résultats *numériques* obtenus pour les polytopes (que nous présenterons dans la section suivante). Les structures que nous étudierons sont les *prismes et antiprismes d'ordre k* (avec ou sans pôles). Expliquons ces termes:

- (a) Prisme d'ordre k - Soit un cylindre, de hauteur h , dont les deux faces circulaires sont discrétisées en polygones réguliers de k côtés, qui sont orientés de la même

manière. En traçant les liens parallèles à l'axe, on obtient une structure qui a $2k$ sommets, $3k$ arêtes et $2 + k$ faces (outre les deux polygones, k faces latérales rectangulaires). On peut, maintenant, inscrire ce prisme dans une sphère. L'axe du prisme (qui passe par les centres des deux k -gones) coupe la sphère en deux points, appelés *les pôles*. Si on trace les liens de chaque pôle à la face polygonale la plus proche, on obtiendra une structure qui possède, en plus, $2k$ faces (triangulaires) moins deux faces (polygonales) et $2k$ liens en plus; donc la relation Euler-Poincaré

$$V - E + F = 2$$

où V = nombre de sommets (*vertices*), E = nombre d'arêtes (*edges*) et F = nombre de faces. Enfin, on voudrait remarquer que la position des pôles décrite ici est la plus courante; en général le pôle peut avoir n'importe quelle position d'une hauteur supérieur à celle de la face k -gonale.

- (b) *Antiprisme d'ordre k* - Les définitions, introduites dans la paragraphe précédente, restent valables pour les antiprismes. La seule différence est que les deux faces polygonales ne sont plus orientées de la même façon; si k est pair, elles sont tournées de π/k , l'une par rapport à l'autre et, si k est impair, d'un angle π (position "tête bêche"). On comprend, alors, que les faces latérales sont ici des triangles.

Pour avoir des images concrètes de ces structures, *a priori* un peu abstraites, nous rappelons que *l'icosaèdre* est un antiprisme d'ordre cinq, avec deux pôles (en position normale), le *cube* est un prisme d'ordre quatre et *l'octaèdre* est un antiprisme d'ordre trois (cf. Fig. 4.6). Le problème physique que nous nous posons dans cette section est: Quel est le *signature* de la présence d'un ordre local quelconque? C'est-à-dire, comment s'apercevoir, à partir des valeurs des Q_l , que l'ordre local est cubique, icosaédrique ou autre?

La solution reste dans le calcul des Q_l pour des amas caractéristiques, tels cubes, icosaèdres, prismes et antiprismes et la déduction de *règles de sélection* sur l . Cette

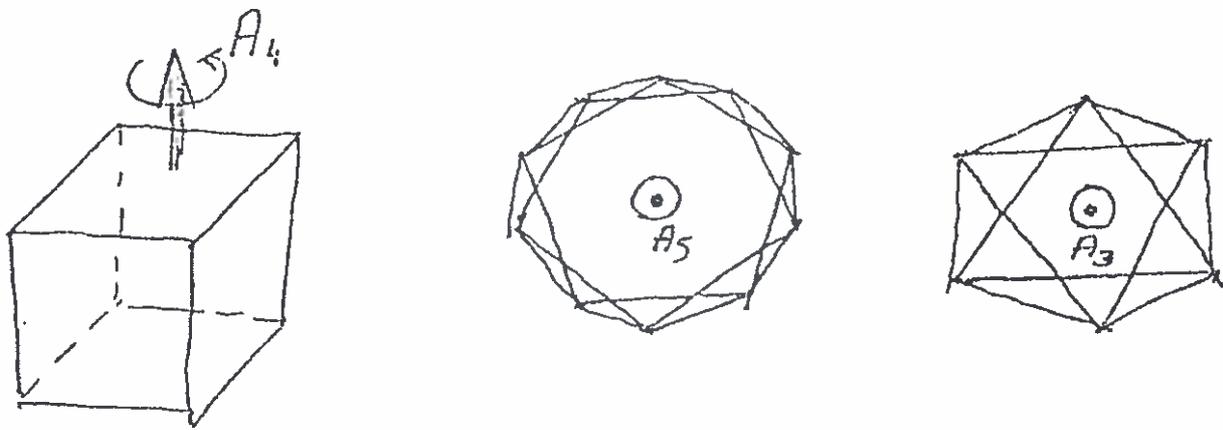


Figure 4.6: Prismes et Antiprimes

démarche a été entreprise dans la ref. [71] pour les amas cubique et icosaédrique; ils en déduirent que la signature d'un ordre cubique était $Q_l = 0$ pour $l < 4$ et d'un ordre icosaédrique $Q_l = 0$ pour $l < 6$. Pour l'ordre cubique le résultat restait valable pour les réseaux cubique simple, cubique centré et cubique faces centrées; pour l'ordre icosaédrique le résultat restait valable pour l'icosaèdre, le triacontaèdre et l'icosidodécaèdre. Ils ont aussi trouvé les valeurs $l > 6$ (et, pour le cubique, $l > 4$) pour lesquels $Q_l \neq 0$.

Dans cette section, à part la dérivation de règles de sélection, i.e. toutes les valeurs de l , telles que $Q_l = 0$, nous mettrons en évidence le rôle des pôles; nous discuterons, à la fin, l'effet des déformations de ces amas, i.e. comment ces règles sont brisées.

4.3.1 Le cas du Prisme k-gonal

(Cf. Figure 4.7 Les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont données par l'expression habituelle:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{(-\sin \theta e^{i\phi})^m}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l$$

où θ est l'angle polaire et ϕ l'angle azimutal d'un sommet quelconque du prisme, dans le système de coordonnées de la Fig. 4.7.

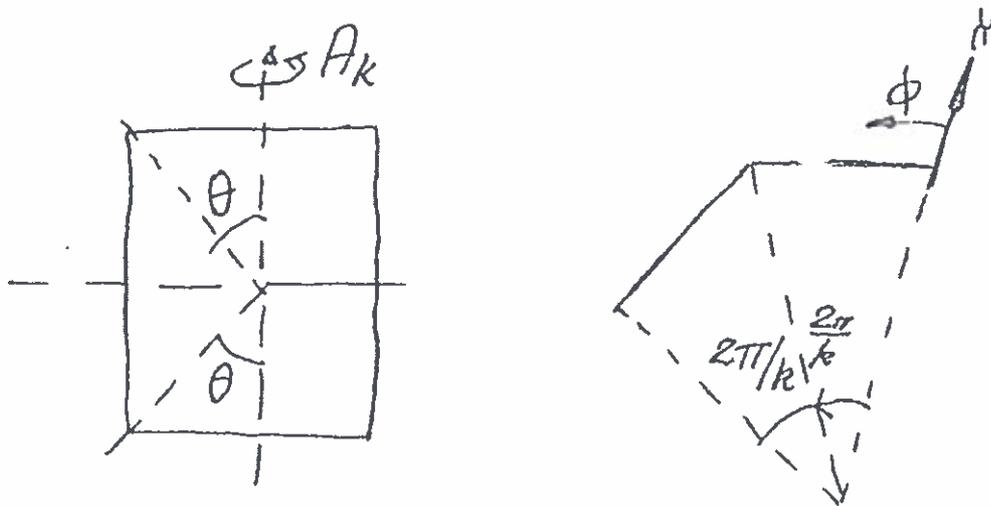


Figure 4.7: le prisme-k

Les sommets du prisme appartiennent à deux familles: k avec $z > 0$ et k avec $z < 0$. Chaque sommet d'une famille donnée a le même angle polaire θ . L'angle ϕ , qui, varie de $\frac{2\pi}{k}$:

$$\phi_s = \frac{2\pi s}{k}, s = 0, \dots, k-1$$

et il y a deux sommets, qui appartiennent à des familles différentes, qui ont la même valeur de ϕ . Avec ces conventions, Q_{lm} peut être écrit comme

$$Q_{lm} = \frac{1}{2k} \sum_{p=1}^{2k} Y_{lm}(\theta_p, \phi_p) = \frac{1}{2k} \left[\sum_{z>0} Y_{lm} + \sum_{z<0} Y_{lm} \right]$$

La dérivée- $(l+m)$ peut être écrite (par le théorème du binôme):

$$\begin{aligned} \frac{d^{l+m}}{d(\cos \theta)^{l+m}} (\cos^2 \theta - 1)^l &= D^{l+m} \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} (\cos \theta)^{2(l-n)} (-1)^n = \\ &(\cos \theta)^{l-m} \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2(l-n))!}{(l-2n-m)!} (\cos \theta)^{-2n} (-1)^n \end{aligned}$$

C'est, donc, clair que la seule différence entre $\sum_{z>0}$ et $\sum_{z<0}$ est un facteur $(-1)^{l-m}$ (puisque le cos change de signe). Par ailleurs, ces sommes donnent des fonctions delta, puisque le seul facteur, qui y entre, est le $e^{im\phi}$ ($\phi_s = (2\pi)s/k$), et l'expression pour les Q_{lm} devient:

$$Q_{lm} = \frac{1}{2k}(1 + (-1)^{l-m})\delta(m - pk)A_{lm}$$

$$A_{lm} = \frac{(-\sin \theta)^m}{2^l l!} \sqrt{\frac{(l-m)!}{(l+m)!}} (\cos \theta)^{l-m} \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2(l-n))!}{(l-2n-m)!} (\cos \theta)^{-2n} (-1)^n$$

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2}$$

On déduit immédiatement une règle de sélection sur l : $m = kp$, $p \in \mathbb{Z}$ (par la fonction delta);

$l - m = 2q$, $q \in \mathbb{Z}_0^+$ (par le facteur $1 + (-1)^{l-m}$)

entraînent

$$l = kp + 2q$$

avec la contrainte: $k|p| \leq kp + 2q \Leftrightarrow |m| \leq l$.

Il est à noter que la hauteur du prisme (i.e. θ) n'a aucune influence sur l'existence de cette règle, mais seulement sur la valeur des Q_l .

Application: Le cube- ($k = 4$), $l = 4p + 2q$

On remarque que $l = 2$ est, *a priori*, permise par cette règle. Il est intéressant de voir pourquoi il est absent, si le système a un ordre cubique: Lorsque $l = 2$ seule $m = 0$ est permise ($m = 4p$, $|m| \leq l$), donc $Q_2 = (cte)|Q_{20}|$, où

$$Q_{20} = \frac{\cos^2 \theta}{8} \left[12 - \frac{4}{\cos^2 \theta} \right]$$

ce qui implique qu'il est zéro pour $\cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$, c.à.d. pour la hauteur du cube. Ce résultat est, en fait, valable pour n'importe quel k -prisme. La hauteur est responsable pour l'annulation "accidentelle" de certains Q_l , *a priori* permis.

Quel est le rôle des pôles? Les Q_{lm} reçoivent une contribution supplémentaire (on écrit (θ_1, ϕ_1) pour le "Pôle Nord", (θ_2, ϕ_2) pour le "Pôle Sud" ; dans le cas habituel $\theta_1 = 0, \phi_1 = 0, \theta_2 = \pi, \phi_2 = 0$; seul le terme à $m = 0$ reste:

$$Q_{lm}^{tot} = Q_{lm}(\text{sans pôles}) \frac{2k}{2(k+1)} + \frac{1}{2(k+1)} [e^{im\phi_1} A_{lm}(\theta_1) + e^{im\phi_2} A_{lm}(\theta_2)]$$

$$Q_{lm}^{sup} = \frac{\delta_{m,0}}{2(k+1)2^l l!} (1 + (-1)^l) \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2(l-n))!}{(l-2n-m)!} (-1)^n$$

Pour $l = 2$ on trouve, alors, que

$$Q_{2m}^{sup} = \frac{\delta_{m,0}}{k+1}$$

et on peut calculer la hauteur ($= 2 \cos \theta_0$) du prisme, telle que la contribution $l = 2$ s'annule:

$$Q_{2m}^{tot} = 0 \Leftrightarrow \cos \theta_0 = \sqrt{\frac{k-2}{3k}}$$

Quelles sont les implications physiques de ces calculs? [43] Ils impliquent l'existence d'anisotropies dans le facteur de structure (accessible par diffraction de rayons-X, par exemple), puisque, en ordre quadratique en développement de la densité (il faut chercher les couplages entre fluctuations de la densité et l'ordre orientationnel), l'Hamiltonien a la forme suivante (\mathbf{G} est un vecteur dans l'espace réciproque):

$$\mathcal{H}^{(2)} = (a_{|\mathbf{G}|} + b_{|\mathbf{G}|} \sum_m Q_{lm}^* Y_{lm}(\mathbf{G})) |\rho_{|\mathbf{G}|}|^2$$

et les fluctuations de la densité, $\langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle$ ont l'expression

$$\langle |\rho_{\mathbf{G}}|^2 \rangle = \int d\rho |\rho_{\mathbf{G}}|^2 e^{-\chi/k_B T} = \frac{k_B T}{a_{\mathbf{G}} + b_{\mathbf{G}} \sum_m Q_{lm}^* Y_{lm}(\mathbf{G})}$$

(Le Q_{lm}^* dans la somme exprime les propriétés de rotation de l'échantillon, ici le prisme, ou un ensemble de prismes, et Y_{lm} celles du vecteur \mathbf{G} de l'espace réciproque, i.e. spécifie la direction où on regarde).

Une autre approche consiste à faire la diffusion de la lumière sur un tel échantillon; dans ce cas le terme $l = 2$ représente le couplage avec le champ dipolaire, qui donne la contribution dominante; si ce terme est zéro, par symétrie, il faut mesurer des susceptibilités d'ordre supérieur, i.e. chercher pour des effets *non-linéaires*.

Passons, maintenant, aux *antiprismes*

4.3.2 Le cas de l'anti-prisme k -gonal

Comme on a indiqué au début de cette section, il faut distinguer deux "sous-cas" pour les antiprismes: (a) k est pair, (b) k est impair.

i. k est pair.

Ici les deux polygones à k côtés sont tournés de π/k l'un par rapport à l'autre, les coordonnées (θ, ϕ) des sommets sont, alors,

$$\begin{aligned} z > 0: & \quad (\theta, \frac{2\pi p}{k}) \quad p = 0, \dots, k-1 \\ z < 0: & \quad (\theta, \frac{2\pi p}{k} + \frac{\pi}{k}) \quad p = 0, \dots, k-1 \end{aligned}$$

De même que pour le prisme, on écrit Q_{lm} comme deux sommes, l'une portant sur les sommets à $z > 0$ et l'autre à $z < 0$. Les sommes donnent des fonctions delta sur m et on obtient

$$\begin{aligned} Q_{lm} &= \frac{1}{2k} \left[\sum_{z>0} + \sum_{z<0} \right] Y_{lm} = \\ & \delta(m - pk) (1 + (-1)^{l-m} e^{i\frac{m\pi}{k}}) A_{lm} \end{aligned}$$

La fonction delta nous permet de remplacer $\frac{m}{k}$ par $p \in \mathbb{Z}$ dans l'exposant. On peut, également, remplacer $(-1)^{l-m}$ par $e^{i\pi(l-m)}$ et obtenir une expression compacte d'où on peut immédiatement déduire une *règle de sélection* sur l :

$$Q_{lm} = \delta(m - pk) (1 + e^{i\pi(l+p(1-k))}) A_{lm}$$

et les seules valeurs de l , qui donnent, *a priori*, Q_{lm} (et, par conséquent, Q_l) différent de zéro sont

$$l + p(1 - k) = 2q \Leftrightarrow l = 2q + p(k - 1), q, p \in \mathbb{Z}$$

avec la contrainte $|m| \leq l \Leftrightarrow |p|k \leq 2q + p(k - 1)$.

Application - $k = 4$. La règle donne $l = 2q + 3p$ (contrainte: $4|p| - 3p \leq 2q$) comme valeurs permises pour l . On trouve de valeurs assez remarquables:

Exemples: $l = 5, 7, 9, 11$. Une étude numérique de l'expression

$$F_{lm} = \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2l-2n)!}{(l-2n-m)!} (-1)^n (\cos \theta)^{-2n}$$

indique qu'il n'y a pas "d'accident" qui annulerait F pour ces valeurs de l , pour $\cos \theta = 1/\sqrt{3}$ (la hauteur du cube); une question intéressante est, s'il existe une valeur de $\cos \theta$ (i.e. de la hauteur de cet antiprisme) qui annulerait la contribution de F pour ces valeurs de l . Il est amusant de constater que, pour les valeurs citées au moins, on peut traiter le problème analytiquement! En effet, le dénominateur $(l-2n-m)!$ ne permet pas d'aller à des exposants très élevés et les polynômes, qu'on obtient, peuvent être factorisés ($x = 1/(\cos \theta)^2$):

$$\begin{aligned} F_{5,4} &= 10! \\ F_{5,-4} &= (x-1)^4 \\ F_{7,4} &= \frac{14!}{3!} - 7 \cdot (12!)x \\ F_{7,4} &= (x-1)^4(-126x + 546) \end{aligned}$$

(il est, peut être, utile de remarquer que $F_{7,4} = 2661120(-126x + 546)$).

Il est, donc, clair qu'il n'existe pas de valeur de θ qui annulera tous les F ($F_{5,4} \neq 0$). La raison d'être de ces valeurs, *a priori* inhabituels, (ou, plutôt, la raison pour laquelle elles ne sont pas absents d'office) est que ce polyèdre ne possède pas de centre d'inversion; il n'y a pas de points diamétralement opposés, ce qui annulerait tous les l impairs. Il faut noter, cependant, que, si cette raison est valable pour tout angle de rotation relative des deux k -gones, la règle de sélection n'est valable que si ce angle est π/k .

Quel est le rôle des pôles? Ils donneront un terme pour $m = 0$ seulement (à cause du facteur $(-\sin \theta)^m$) et changeront l'amplitude pour les l pairs ($m = 4p$). Nous présenterons en détail les calculs pour $l = 4$:

Nous utiliserons la même expression pour Q_{lm}^{sup} qu'on a calculé dans le cas des prismes; ici on trouve

$$Q_{lm}^{sup} = \delta_{m,0} \frac{384}{80 \times 24}$$

On y ajoute le terme venant de l'antiprisme et on trouve,

$$Q_{4,0}^{tot} = \frac{1}{80 \times 24} (1680 \cos \theta^4 - 1440 \cos \theta^2 + 528)$$

La discriminante de ce trinôme est $\Delta = 1440^2 - 4 \times 528 \times 1680 < 0$. $Q_{4,0}$ est, alors, toujours de signe positif. On constate que les pôles *renforcent* la contribution à $l = 4$, puisque la discriminante, sans leur terme, est positive et $Q_{4,0}$ peut s'annuler pour une valeur de θ .

ii. k est impair.

Les deux polygones sont "à tête bêche", i.e. tournés de π l'un par rapport à l'autre.

$$Q_{lm} = \delta(m - pk)(1 + (-1)^l)A_{lm}$$

La règle de sélection maintenant est: seules les valeurs paires de l sont permises.

$$l = 2q, q \in \mathbb{Z}_0^+, m = kp, p \in \mathbb{Z}, k|p| \leq 2q$$

Applications: $k = 3$; *l'octaèdre*.

La hauteur de l'octaèdre régulier est $2 / \sqrt{3}$, donc, il n'y a pas de contribution à $l = 2$ et la première contribution différente de zéro est à $l = 4$, chose très naturelle, si on se rappelle que l'octaèdre possède le même groupe de symétrie que le cubé.

$k = 5$; *un icosaèdre sans pôles*.

Ce cas est assez remarquable: la règle de sélection permet, en effet, toutes les

valeurs paires pour l , tandis que l'étude de [71] montre que seules $l = 6, 10, 12$ ($l \mid 13$) subsistent, lorsqu'on ajoute les pôles. Nous étudierons, alors, les $l = 2, 4, 8$ sans et avec la contribution des pôles.

i. $l = 2$: $A_{lm} = \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2l-2n)!}{(l-2n-m)!} (-1)^n (\cos \theta)^{-2n}$. La contrainte sur m , $m = 5p$, laisse seule $m = 0$ comme valeur permise. On trouve

$$A_{20} = 0 \Leftrightarrow \cos \theta = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

la contribution des pôles est

$$A_{lm}^{sup} = \delta_{m,0} \sum_{n=0}^l \frac{l!}{n!(l-n)!} \frac{(2l-2n)!}{(l-2n-m)!} (-1)^n$$

pour $l = 2$ on trouve $A_{20}^{sup} = 8$; $A_{20}^{tot} = 0 \Leftrightarrow |\cos \theta| = \frac{1}{\sqrt{3}}$. On rappelle que, pour l'icosaèdre, $|\cos \theta| = 1/\sqrt{5}$ et on comprend, alors, que les pôles tuent la contribution $l = 2$.

ii. $l = 4$:

A. sans pôles: $Q_{40} = cte(1680(\cos \theta)^4 - 1440(\cos \theta)^2 + 144) \neq 0$ pour $\cos \theta = 1/\sqrt{5}$.

B. avec pôles: $Q_{40} = cte(8400(\cos \theta)^4 - 7200(\cos \theta)^2 + 1104) = 0$ pour $\cos \theta = 0.8106, 1/\sqrt{5}$. Dans ce cas, aussi, la contribution des pôles sert à annuler Q_{40} .

iii. $l = 8$:

Ici il y a trois valeurs de m permises: $m = 0, m = 5; m = -5$. Comme les pôles ne contribuent qu'à la première valeur, il faut montrer que les deux autres donnent zéro identiquement; pour $\cos \theta = 1/\sqrt{5}$.

4.3.3 Résumé de la situation à trois dimensions

Quelles sont les conclusions après ce long calcul? D'abord, encore une fois, que les sujets les plus "banals" peuvent cacher des agréables surprises, e.g. l'existence

des raisons bien précises pour des cancellations, jadis considérées comme "simple co-incidence". Ensuite, la possibilité que ces "jeux" aient des applications physiques insoupçonnées dans la description de la structure et des propriétés physiques (e.g. optiques, électriques etc). Enfin, on dispose d'un guide précieux pour l'interprétation de résultats numériques; les règles de sélection nous permettent d'identifier rapidement l'ordre dominante dans une structure, ainsi que de faire l'analyse des "effets sous-dominants", leur apparition et leur disparition sous déformations. Ainsi, on pourra interpréter des expériences en optique non-linéaire (en effet, les l d'ordre plus grand que 2 mettent en jeu des susceptibilités non-linéaires; c'est la pierre d'achoppement d'une mesure directe du paramètre d'ordre orientationnel pour des systèmes plus compliqués que biaxes).

4.4 Résultats Numériques pour les fonctions de corrélation. Le cas des polytopes

Dans cette section nous présenterons une méthode pour calculer les fonctions de corrélation orientationnelles des polytopes et l'appliquerons au cas du polytope $\{3,3,5\}$ et du $P1$.

Ces structures étant définies sur S^3 , on aurait pensé que ce calcul mettraient en jeu les harmoniques hypersphériques; mais notre but est, surtout, d'explorer l'ordre sur la "surface" S^3 i.e. de pouvoir décrire l'arrangement des liens entre les sommets sur S^3 et non entre l'origine et les sommets. Pour cette raison on aimerait utiliser les "harmoniques sphériques Y_{lm} ", puisque S^3 est une variété tridimensionnelle. Le problème, bien sûr, est qu'on ne peut pas définir un système de coordonnées tridimensionnel *globalement* sur S^3 . Pour contourner cette obstacle, il y a deux solutions:

- i. La projection conforme
- ii. La projection orthogonale.

La projection conforme a le grand avantage de conserver les angles, ce qui est une propriété toute à fait désirable. La projection orthogonale ne jouit pas de cette propriété et doit, *a priori*, être réjetée. Une astuce nous permettra de rendre le choix le choix entre les deux essentiellement académique.

Le problème est, d'abord, que toutes les deux conduisent à des déformations importantes quand le nombre de à projeter est grand. Dans ce cas la projection conforme est sûrement préférable. Mais on n'a pas besoin de projeter tout le polytope d'abord et faire nos calculs sur l'image déformée! Les déformations induites par n'importe laquelle des deux méthodes rendraient les résultats de nos calculs "non-transférables" à la structure du départ. Il faut rappeler que la quantité d'intérêt est

$$G_l(r) = \langle \sum_{m=-l}^l Q_{lm}(r) Q_{lm}^*(O) \rangle$$

où O est l'origine sur l'hyperplan, qu'on choisit être le point de contact avec S^3 et r indique la position sur l'hyperplan de l'image d'un autre sommet du polytope. La moyenne est prise sur tous les sommets à distance r de l'origine (ou, de façon équivalente, distance géodésique R de l'origine-point de contact sur S^3). La quantité $Q_{lm}(r)$ est définie par

$$Q_{lm}(r) = \frac{1}{N_{\text{voisins}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{voisins}}} Y_{lm}(\theta, \phi)$$

où k est l'indice des voisins du sommet et (θ, ϕ) leurs coordonnées angulaires calculées dans un référentiel sur l'hyperplan, dont le sommet est l'origine.

On s'aperçoit, alors, que le calcul de $G_l(r)$ peut être réalisé par des opérations locales; on n'a pas besoin de projeter tout un amas mais seulement les N_{voisins} voisins du sommet de contact de l'hyperplan. La procédure à suivre consiste, à

- i. Choisir un point de S^3 comme point de contact de l'hyperplan R^3 . ce point peut être un sommet du polytope; c'est une simplification de commodité, plutôt que de nécessité; par la suite on utilisera cette convention.

- ii. Projeter orthogonalement les $N_{voisins}$ du sommet de contact sur l'hyperplan et calculer $Q_{lm}(0)$.
- iii. Partager les sommets du polytopes en couches suivant leur distance géodésique du point de contact.
- iv. Pour une couche donnée:
 - A. Ramener chaque sommet au point de contact et calculer ainsi $Q_{lm}(r)$.
 - B. calculer $\sum_{m=-l}^l Q_{lm}(0)Q_{lm}(r)^* = B_{lm}$
 - C. calculer $\frac{1}{N_{couches}} \sum_{j=1}^{N_{couches}} B_{lm}$

Reste à définir l'opération précise pour ramener un sommet au point de contact. Cette opération doit conserver la distance géodésique entre sommets du polytope pour que le partage en couches garde son sens. Un candidat semble être le "screw"; mais cette opération a une propriété toute à fait inacceptable dans la présente discussion, à savoir, elle ne conserve pas l'orientation initiale d'un amas ainsi transporté.

Essayons d'être plus clairs: Lorsqu'on ramène un sommet de \mathbb{R} à \mathbb{R}_{FC} , on ramène, en fait, $N_{voisins} + 1$ points: puisqu'on doit amener avec ses voisins pour les projeter et calculer Q_{lm} . Pour que le calcul de la fonction $G_l(r)$ ait un sens, pour le polytope, il faut que les propriétés d'orientation de l'amas restent inchangées par cette opération. Or, un screw, comme son nom l'indique, "vrille" l'amas, ce qui conduit, précisément, à provoquer des rémanagements indésirables. L'opération, qui est mieux adaptée à la situation est la rotation, qui, elle, conserve les orientations locales. Une rotation peut être envisagée comme un "roulement" de S^3 sur \mathbb{R}^3 ; on commence au point de contact et on roule (sans glissement) jusqu'au point désiré. On calcule les Q_{lm} par projection de l'amas des voisins autour du sommet, qu'on a atteint et on revient à la configuration initiale, on roule jusqu'à un autre sommet et ainsi de suite.

Il est facile, alors, de comprendre que les deux méthodes de projection ne présentent

pas de différences appréciables; il suffit de se rappeler que sur S^2 , par exemple, la projection orthogonale des cinq voisins d'un sommet de l'icosaèdre donne un pentagone régulier, aussi bien qu'une projection stéréographique; en plus, la projection orthogonale induit beaucoup moins de distortions dans les longueurs des arêtes que la projection stéréographique! Il en est de même pour les polytopes sur S^3 ; Pour cette raison nous avons choisit la projection orthogonale. Une autre raison, tout aussi important, est que l'implémentation de la projection orthogonale est beaucoup plus simple que celle de la projection stéréographique, ce qui conduit à beaucoup moins d'erreurs numériques.

4.4.1 Comment écrire la rotation

Dans ce paragraphe un peu technique, nous essaierons de montrer comment on peut réaliser concrètement une rotation sur S^3 , c.à. d. une opération R , qui associe à tout point x de S^3 un autre point x' de S^3

$$x' = \mathcal{R}(x)$$

qui conserve la norme de ces quaternions et n'est pas une réflexion. Ce matériel n'est pas original; il peut être trouvé dans le livre de Coxeter "Regular Complex Polytopes", chap. 6 et la seule justification de la décision de l'inclure dans cette thèse est de rendre la présentation plus facile à suivre jusqu'au bout; comme cette opération constitue une étape décisive du calcul des fonctions de corrélation, elle mérite un effort supplémentaire pour se familiariser avec elle.

Pour commencer nous présenterons la description des rotations et réflexions à trois dimensions euclidiennes en termes des quaternions; une fois qu'on ait ainsi établi les notations et présenté les notions de base nécessaires, on transcrira les formules au cas quadridimensionnel (on considère S^3 plongé dans R^4 , c'est ainsi que ses points sont déterminés par quatre nombres).

i. **Reflections** Soit O l'origine d'un système de coordonnées (X, Y, Z) , x un vecteur de O à un point quelconque et y un autre vecteur unitaire quelconque. On cherche à trouver le vecteur x' , de O au point-image de la fin du vecteur x sous une réflexion dans le plan perpendiculaire au vecteur y . Une simple addition de vecteurs donne

$$x' = x - 2(x \cdot y)y$$

Dans le langage des quaternions, les vecteurs x , x' et y deviennent les *quaternions purs* x , x' et y , où

$$x = (0, x)$$

$$x' = (0, x')$$

$$y = (0, y)$$

et leur produit scalaire $x \cdot y = (xy + yx)/2$; alors on obtient

$$x' = x + (xy + yx)y = yxy$$

puisque la norme du quaternion y et $y^2 = -1$.

ii. Rotations

Il est bien connu qu'une inversion centrale (c. à. d. l'opération $x \rightarrow -x$) peut être écrite comme le produit d'une réflexion dans un plan contenant le centre et une rotation de π autour d'un axe perpendiculaire au plan miroir; comme, maintenant, toutes ces opérations sont involutives (c. à. d. leur carré est l'identité) on peut écrire la rotation de π comme produit d'une réflexion et une inversion centrale; en termes de quaternions

$$x' = -yxy = e^{-\frac{\pi}{2}y} x e^{\frac{\pi}{2}y}$$

puisque $e^{\alpha y} = \cos \alpha + y \sin \alpha$, si $y^2 = -1$ (généralisation de la formule d'Euler). On voit immédiatement, alors, qu'une rotation d'un angle *arbitraire* 2α sera écrite comme

$$x' = e^{-\alpha y} x e^{\alpha y}$$

Cette opération laisse *invariants* les points O , $1 = (1, 0, 0, 0)$ et y . Donc c'est une rotation dans le plan orthogonal à celui défini par les points $(O, 1, y)$; la rotation dans le plan $(O, 1, y)$ est, alors,

$$x' = e^{\alpha y} x e^{-\alpha y}$$

Voilà la formule qu'on cherche; le problème auquel on veut l'appliquer est le suivant :

Problème : Étant donné un point $y = (y_0, y_1, y_2, y_3)$ sur S^3 , trouver la rotation qui l'amène au "Pôle Nord", $(1, 0, 0, 0)$.

Solution : Le produit $y \cdot 1 = y_0 = \cos 2\alpha$. L'angle de rotation est, alors, 2α . Lorsque y devient le pôle nord, le pôle nord précédent deviendra le point $(y_0, -y)$. La forme explicite de la rotation est

$$y \rightarrow y' = e^{-\alpha P} y e^{\alpha P}$$

où

$$P = \frac{(0, y_1, y_2, y_3)}{\sqrt{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2}}$$

Démonstration :

$$y' = e^{-\alpha P} y e^{\alpha P} =$$

$$(y \cos \alpha - P y \sin \alpha)(\cos \alpha - \sin \alpha) =$$

$$y \cos^2 \alpha + P y P \sin^2 \alpha - \frac{y P + P y}{2} \sin 2\alpha$$

On utilise les formules élémentaires de la trigonométrie et on trouve

$$y' = \frac{y + PyP}{2} - \frac{yP + Py}{2} \sin 2\alpha + \frac{y - PyP}{2} \cos 2\alpha$$

Il est facile, maintenant, de s'apercevoir que $yP = Py$ et, puisque $P^2 = -1$, on obtient, effectivement

$$y' = (1, 0, 0, 0)$$

4.4.2 Calcul des fonctions de corrélation

Le but est de calculer les fonctions de corrélations orientationnelles. L'algorithme qui le réalise est le suivant:

Soit P le polytope inscrit dans S^3 , dans un système de coordonnées tel qu'un de ses sommets est le pôle nord, $(1, 0, 0, 0)$. Ce point a comme image sous une projection orthogonale sur l'espace $y_0 = 0$ l'origine. On projette aussi ses proches voisins et on obtient ainsi un polyèdre de N_v sommets dont on calcule les $Q_{lm} = Q_{lm}(\cdot)$ selon les formules de [71].

On partage, maintenant, les sommets du polytope en couches, suivant leur distance géodesique du pôle nord. On refait le calcul précédent pour chaque sommet dans une couche donnée et on obtient ainsi les $Q_{lm}^{kp}(r)$, où k parcourt les sommets de la couche p (i.e. les sommets qui sont à la distance r du pôle nord). On fait, ensuite la moyenne sur tous les sommets de la couche et on calcule ainsi la fonction de corrélations orientationnelles couche par couche:

$$G_l(r) = \left\langle \sum_{m=-l}^l Q_{lm}(O) Q_{lm}^{kp}(r) \right\rangle$$

et $\langle \dots \rangle = (1/\#(p)) \sum_{k=1}^{\#(p)}$ où $\#(p)$ = nombre de sommets dans la couche p . Comme illustration de ce calcul on a appliqué cet algorithme dans le cas du polytope $\{3, 3, 5\}$, qui possède, par construction, un ordre icosaédrique parfait, et du polytope $P1$,

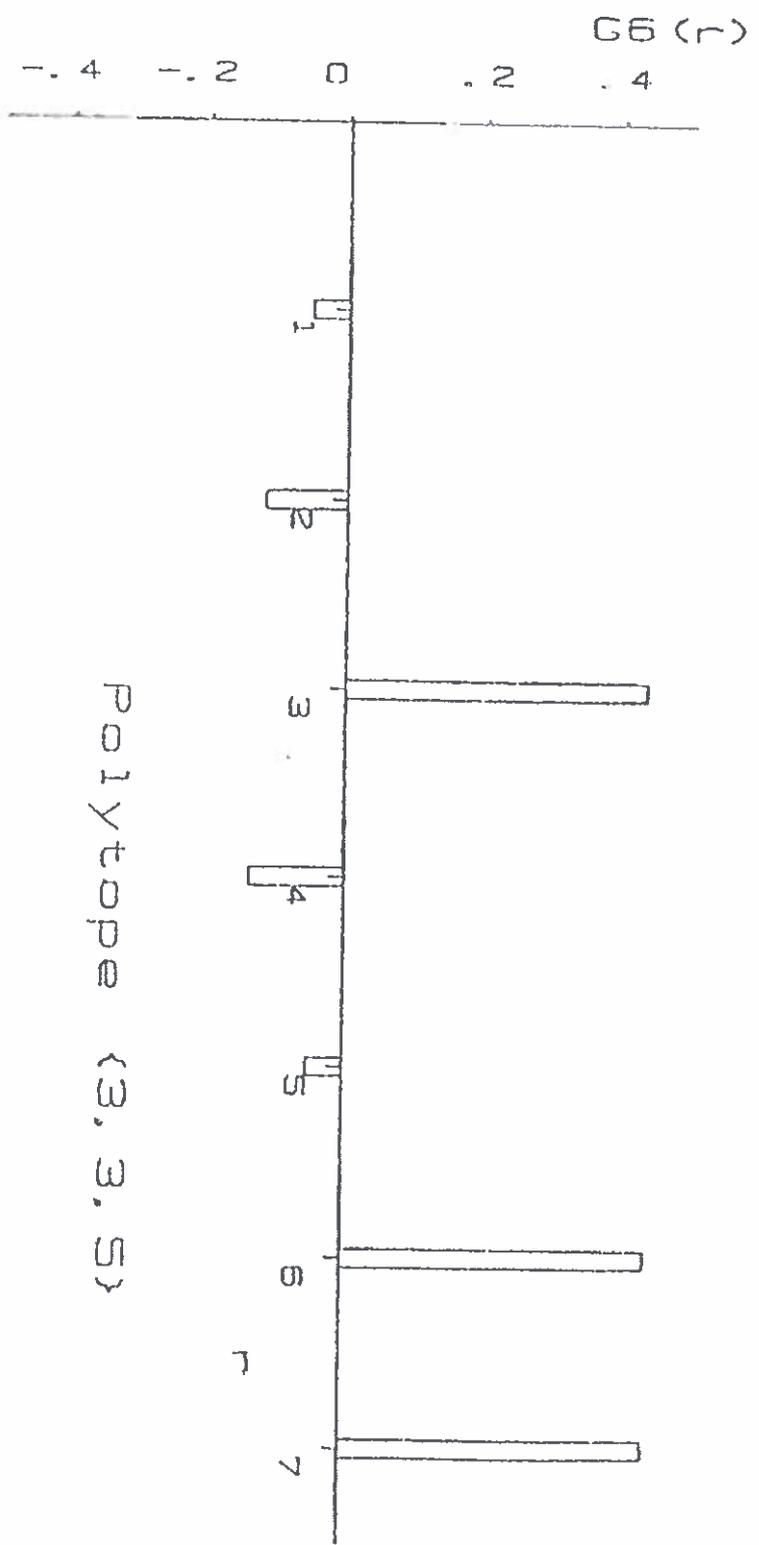
qui contient des réseaux de disinclinaisons négatives, arrangés d'une manière très particulière [35]. Ce calcul est, par nécessité, numérique mais l'interprétation des résultats est beaucoup facilitée par l'étude des propriétés des prismes et antiprismes dans les sections précédentes; les conclusions de ce calcul sont les suivantes:

le $\{3, 3, 5\}$ possède, comme on le savait, un ordre icosaédrique parfait (le calcul, dans ce cas, servait de "contrôler" la procédure). Ceci est basé sur le fait que seules les fonctions G_6 , G_{10} et G_{12} sont différentes de zéro et qu'elles ne décroissent pas à longue distance mais ont un caractère oscillatoire. Les oscillations sont très spécifiques et correspondent aux différents arrangements possibles des icosaèdres parfaits.

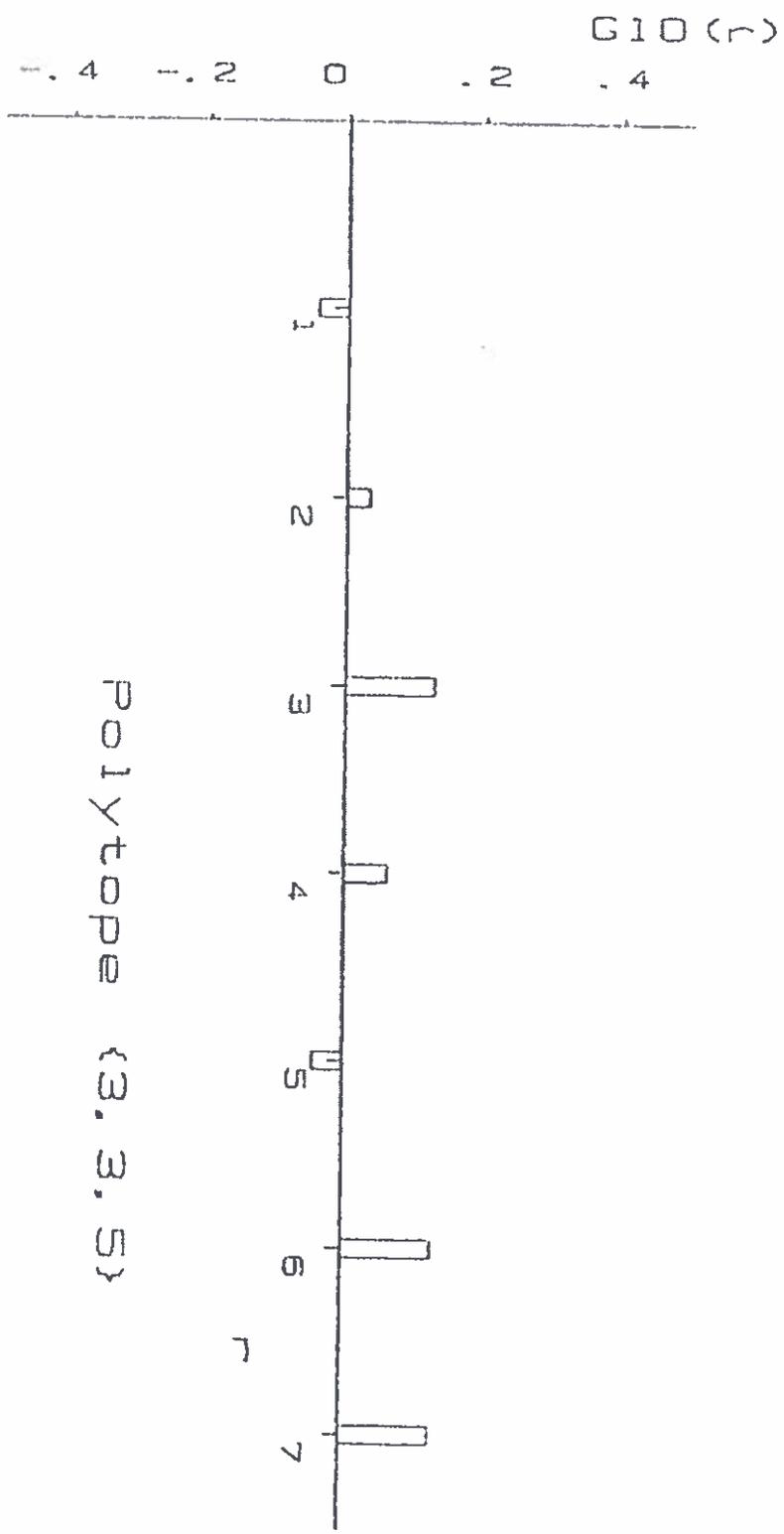
Dans le cas du $P1$ l'ordre icosaédrique reste dominant; les fonctions G_6 , G_{10} et G_{12} restent les plus fortes et les oscillations sont encore visibles, mais on observe aussi des décroissances entre deux pics, qui correspondaient à ceux du $\{3, 3, 5\}$; malheureusement, le nombre de points reste encore trop faible pour pouvoir arriver à des conclusions plus détaillées sur ce point. Mais, en plus, il y a des valeurs de l autres que 6, 10, 12, pour lesquelles G_l est différente de zéro; ceci provient du fait que le $P1$ contient, à part 120 sites du $\{3, 3, 5\}$, 600 sites $Z16$ et 1440 sites de coordination icosaédrique, dans lesquelles l'icosaèdre est déformé; or une déformation entraîne brisure des règles de sélection et l'apparition de nouvelles valeurs permises pour l . En particulier, les polyèdres de coordination des 1440 sites sont des icosaèdres déformés de telle manière (parmi autres) qu'il n'est plus centrosymétrique, ce qui entraîne l'apparition des valeurs *impaires* pour l (on rappelle que la symétrie par rapport au centre annule les valeurs impaires de l). Naturellement, la même chose arrive avec les 600 sites $Z16$, puisque le $Z16$ n'est pas centrosymétrique non plus. Une conséquence amusante est, en particulier, l'apparition d'une contribution pour $l = 3$, puisque tant l'icosaèdre que le $Z16$ ont des axes d'ordre trois. La détection expérimentale reste, certes, difficile (il faut mesurer une susceptibilité non-linéaire) mais entre dans la région du faisable.

4.5 Conclusion

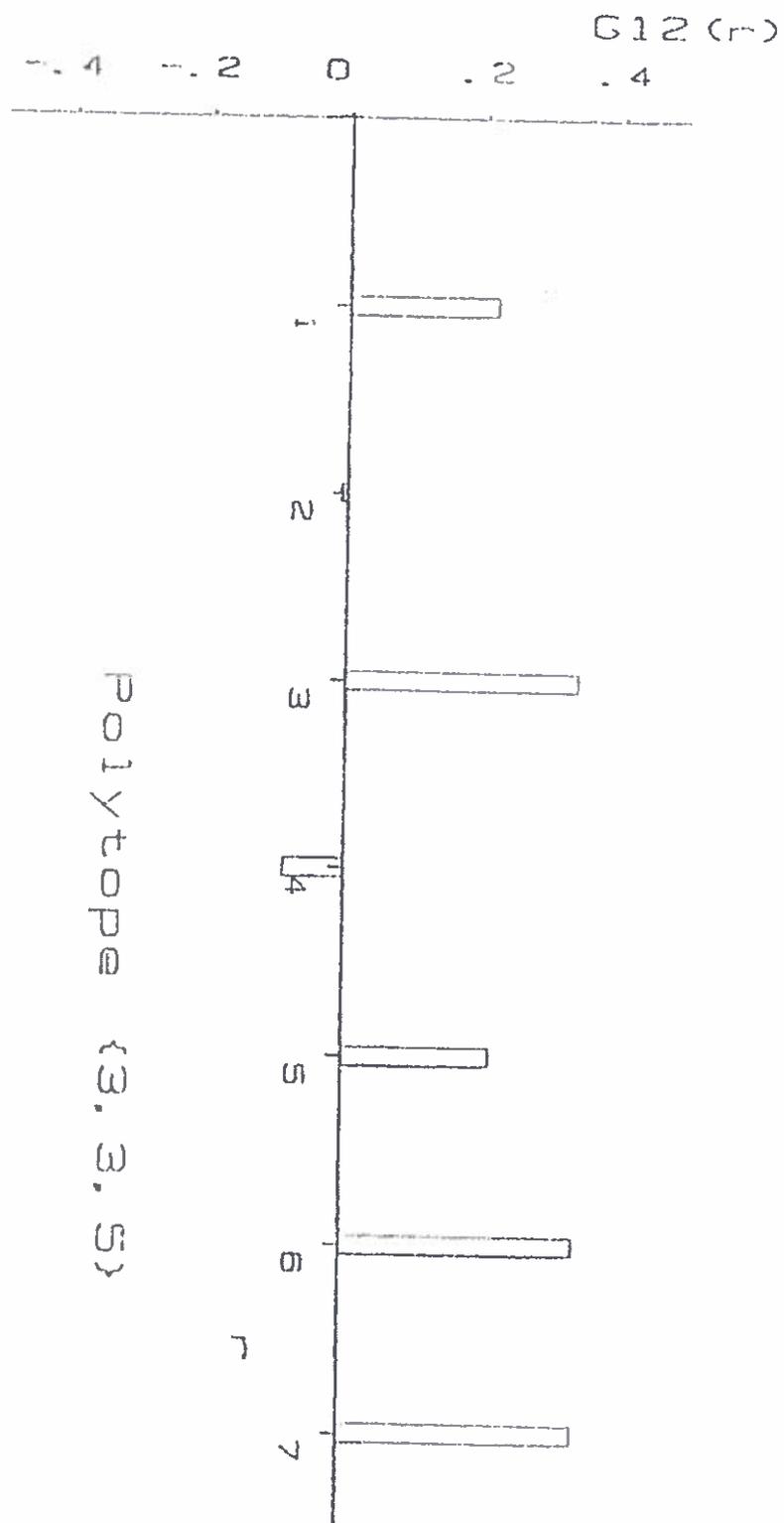
Dans ce chapitre nous avons étudié la notion de l'ordre orientationnel des liens dans le context d'un modèle pour la structure des configurations à empilement compact. Nous avons présenté le formalisme mathématique approprié pour la description quantitative de cette propriété et l'avons ensuite appliqué à des exemples simples mais pertinents; enfin nous avons essayé de mieux illustrer ses possibilités en étudiant deux polytopes caractéristiques. Nous croyons que le formalisme s'est montré à la hauteur de la tâche et qu'il mérite d'être appliqué à d'autres systèmes plus réalistes et/ou plus compliqués pour mieux se rendre compte de ses limitations essentielles, comme, par exemple, les pavages de Penrose.



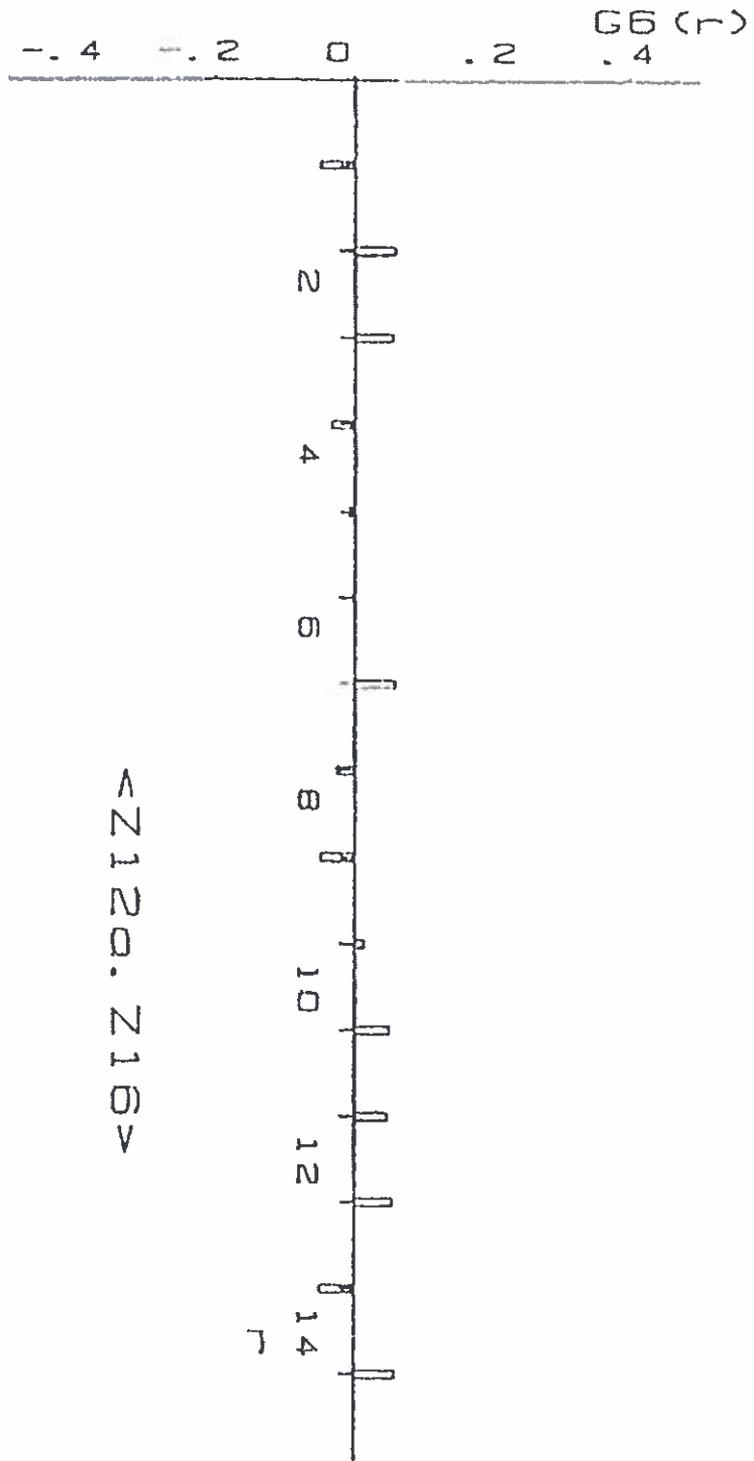
Polytope (3, 3, 5)



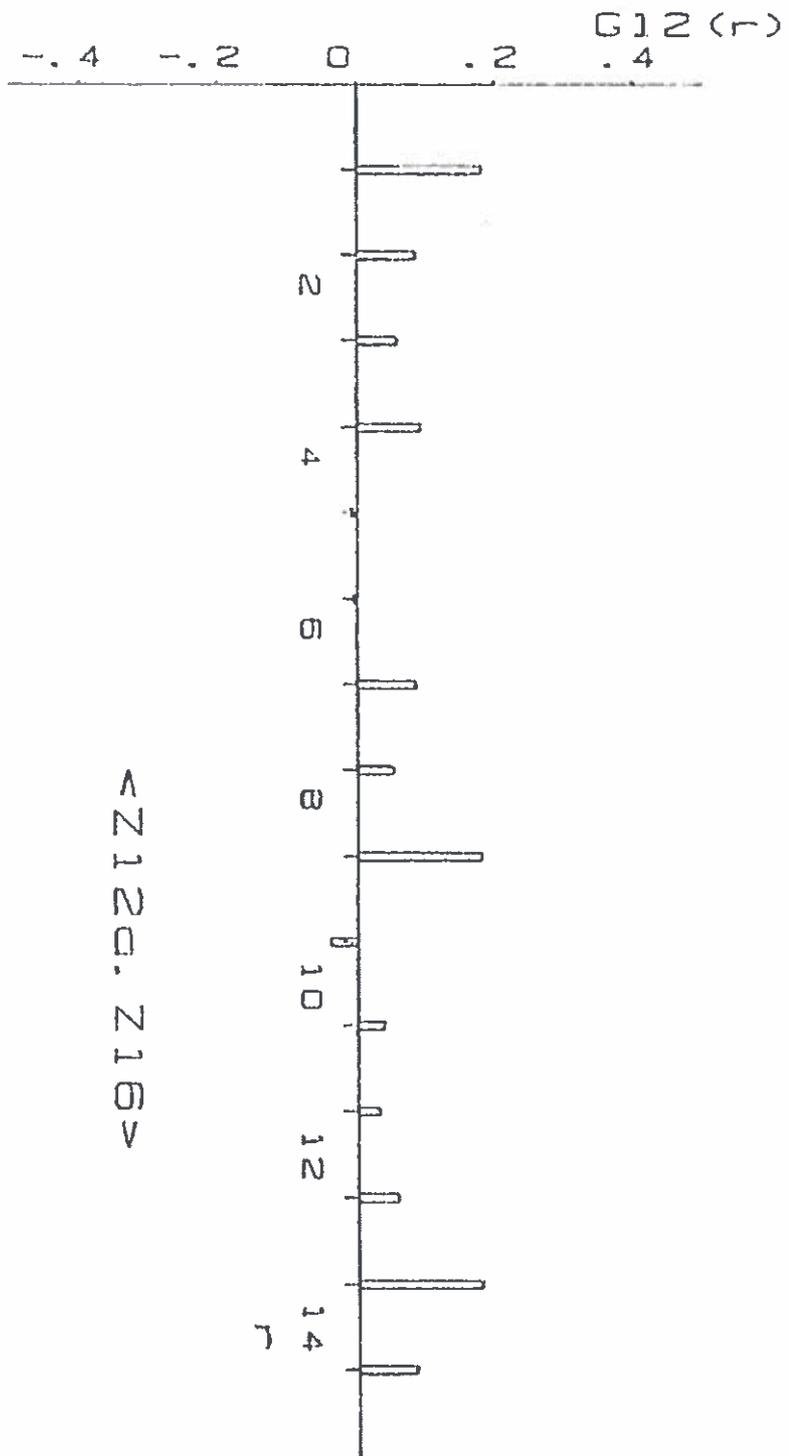
Polytope {3.3.5}



Polytope {3, 3, 5}



<Z120. Z16>



<Z12G. Z16>

Chapitre 5

Conclusion Générale

Les verres métalliques peuvent être considérés, dans une bonne approximation, comme des empilements aléatoires de sphères interagissant par de potentiels de paires. En effet, l'unité de l'empilement compact à trois dimensions est le tétraèdre, qui ne remplit pas l'espace euclidien.

Le point de départ du *modèle des polytopes* est la remarque que le tétraèdre remplit l'espace tridimensionnel qui possède une courbure positive constante, la sphère S^3 . Ce pavage définit une structure finie sur la sphère, un espèce de polyèdre à quatre dimensions (le terme d'usage courante est "polytope"), qui a 120 sommets dont chacun a douze voisins qui forment un icosaèdre "plus que parfait", puisque les tétraèdres sont réguliers (on rappelle que les vingt tétraèdres dans un icosaèdre régulier sont déformés; l'arête d'un icosaèdre est environ 5% plus grande que le rayon de la sphère circonscrite). Ce polytope possède, alors, un ordre orientationnel des liens icosaédrique parfait et sert comme "référence" à partir de laquelle on pourra définir les défauts dans les structures à empilement compact dans l'espace réel.

Le problème, en effet, qui se pose, est l'établissement d'une correspondance entre cette structure idéale, qui est définie dans un espace courbe, et les verres métalliques, qui vivent dans un espace plat. Dans cette thèse on propose une méthode de réaliser cette correspondance, à savoir par l'introduction de certaines configurations de disinclinaisons de courbure négative, dont l'importance a été déjà reconnue. L'introduction de la courbure négative dans un espace à courbure positive a, bien sûr, comme résultat la diminution de celle-ci; ainsi il est possible, à la limite d'un nombre infini de configurations introduites, de récupérer des structures qui vivent dans un espace plat et seront, on espère, rélevantes pour la description des structures réelles. Ici on se base sur l'existence des symétries du polytope initiale qui entraînent que ses sommets appartiennent à douze grands cercles, membres d'une fibration de S^3 par des grands cercles, c.à d. une partition des points de S^3 en familles telles que chaque famille soit un grand cercle, et que tout point de S^3 appartienne à une seule famille. Il s'avère, alors, possible d'introduire

d'autres grands cercles, membres de la même fibration, dont les voisinages sont différents de ceux des cercles originaux; les sommets qui y appartiennent ont des polyèdres de coordination qui ne sont pas des icosaèdres "plus que parfaites"; ces sites seront les défauts. Elles seront de courbure négative, parce que le nombre des voisins sera supérieur à douze. Comme illustration de la méthode on construit des polytopes qui contiennent deux, trois, quatre et six grands cercles de défauts ainsi qu'un polytope qui contient des paires de diinclinaisons positives et négatives. On calcule, ensuite, la fonction de distribution radiale de ces structures et on remarque des tendances encourageantes par rapport aux résultats sur des structures réelles. On étudie, aussi, les propriétés électroniques de ces polytopes et plus particulièrement on calcule la densité d'états en bande s dans l'approximation des liaisons fortes. L'existence des symétries permet la définition d'une zone de Brillouin et l'utilisation d'une espèce de théorème de Bloch, ce qui rend le problème traitable de manière essentiellement exacte. Les résultats montrent assez clairement l'évolution d'un spectre discret vers un spectre de bande au fur et à mesure que le nombre des sommets du polytope augmente. Ils ont aussi d'autres propriétés assez remarquables, qui méritent une étude plus complète, à savoir:

on peut remplir les niveaux d'énergie, à partir du bord liant, avec deux électrons par niveaux, on peut calculer, via les vecteurs propres, la densité sur les familles des défauts et celles des non-défauts. A faible remplissage cette densité est plus forte sur les défauts, avec, néanmoins, des exceptions assez caractéristiques. A partir du milieu de la bande, la densité devient plus forte sur les non-défauts. Il serait intéressant de regarder cet effet de plus près pour des modèles plus réalistes (e.g. comment il dépend de l'anisotropie des couplages).

La question de la dépendance spatiale de l'intégrale de recouvrement est un point dont l'importance ne peut être surestimer; les résultats obtenus dans ces cas simples mettent une étude plus en valeur.

Enfin, on regarde l'influence des défauts sur l'ordre orientationnel des liens. On passe en revue les développements récents dans ce domaine et applique ce formal



isme à des cas simples mais intéressants et déduit des nouvelles règles de sélection. Ensuite, on étudie numériquement l'ordre orientationnel des liens de deux polytopes et on essaie d'interpréter ces résultats à la lumière des règles exactes.

Le premier cas est le polytope idéal; on arrive ainsi à pouvoir donner une mesure quantitative à la notion de "l'ordre icosaédrique parfait"; les fonctions de corrélation ont un comportement oscillatoire avec des pics correspondant aux différentes orientations possibles des polyèdres de coordination, dont l'étude des propriétés et la déduction des règles exactes ont bien servi pour illuminer le rôle.

L'autre polytope contient des réseaux hiérarchiques des défauts; dans ce cas, aussi, on trouve que l'ordre icosaédrique reste dominant, mais on découvre en plus la façon dont il est brisé par la présence des défauts: les pics ont une grandeur réduite par rapport au cas précédent et il en existe d'autres, intermédiaires, qui témoignent d'une décroissance; malheureusement, on n'est pas encore en mesure de dire si elle est exponentielle ou algébrique: le nombre des points est encore trop faible. Enfin, l'existence de polyèdres déformés fait apparaître des nouvelles valeurs des paramètres caractéristiques, témoins de la manière précise de la brisure des règles de sélection.

On se rend compte que le formalisme est capable de fournir de renseignements utiles dans tous les cas étudiés, mais il y a des limitations, dans des cas assez simples, qui méritent une étude plus détaillée, surtout dans les cas des structures très anisotropes.

En effet, ces paramètres d'ordre sont plutôt sensibles à l'existence de quelques branches d'une étoile donnée de liens; s'ils peuvent détecter très bien la présence de branches "parasites", ils indiquent la présence d'un ordre même si très peu de directions correspondantes sont manifestes. C'est pourquoi il faut aussi tenir compte de la modulation de la densité des points sur le réseau suivant toutes les directions possibles correspondant à l'ordre cherché. Cet aspect du problème n'a pas reçu l'attention mérité.

Le domaine des modèles géométriques est actuellement un des plus actifs du secteur des systèmes désordonnés. Et, comme c'est évident, les résultats de cette thèse montent à la surface beaucoup plus de problèmes qu'ils ne résolvent. Faisons un inventaire rapide chapitre par chapitre:

dans le premier chapitre il reste encore à construire des modèles avec plusieurs lignes de défauts. Ceci n'est pas une généralisation simple de la procédure, puisque l'algorithme numérique risque d'être instable; les problèmes de convergence, néanmoins, demanderont une nouvelle interprétation physique et ne doivent pas être ignorés.

Une autre direction prometteuse est l'exploration des liens entre les relations de récurrence établies pour les phases des grands cercles et la théorie des systèmes dynamiques, dans laquelle, il paraît, on rencontre des constructions géométriques assez semblables.

Les liens entre la méthode de la fibration de Hopf et la méthode itérative est encore un domaine, dans lequel il reste encore beaucoup à faire; la construction des polytopes hybrides laisse une grande liberté de manœuvre qui doit être vigoureusement exploitée. Surtout, que les liens entre les quasicristaux et les polytopes [72] se cristallisent le dernier temps.

Enfin, la construction de modèles géométriques pour la fusion tridimensionnelle, qui a été brièvement évoquée, mérite une étude sérieuse.

Dans le deuxième chapitre, les premiers résultats sur des modèles simples ont révélé des possibilités remarquables, tant du point de vue des calculs exacts que de l'utilité potentielle d'un schéma d'approximation, si les arrangements des sommets ne sont pas tout à fait respectés dans des structures réelles. Des problèmes ouverts sont, surtout, la modélisation de la dépendance spatiale de l'intégrale de recouvrement (ainsi que son anisotropie) et l'étude des bandes dégénérées. Est-ce que les résultats obtenus ici resteront valables dans les modèles plus complexes?

L'ordre orientationnel, pour sa part, a atteint la maturité et est en train de passer dans la phase critique. Son étude n'est plus le domaine exclusif de la simulation

numérique, mais peut être basée à des résultats exacts qui, quoiqu'obtenus dans des cas simples ont une puissance surprenante. Une généralisation intéressante sera l'étude plus profonde des surfaces aléatoires, qui demande des efforts non seulement techniques mais aussi conceptuels. Dans un registre plus à terre on a mis en évidence des limitations de la description courante de l'ordre orientationnel dans les structures anisotropes dont la relevance pour l'étude des structures quasicristallines est évidente. A propos des quasicristaux, enfin, on manque une compréhension de l'origine et de la brisure de l'ordre orientationnel en termes de la description de [71].

Enfin, il y aussi les problèmes *dynamiques*, qui sont très intéressants: par exemple, la diffusion dans un polytope (surtout dans le cas hiérarchique). Est-ce qu'un polytope est complexe?

Pour résumer: le modèle des polytopes se porte très bien; son pouvoir descriptif est établie, son pouvoir prédictif s'affirme de nouveau et il est capable de définir des nouvelles directions; c'est les signes de santé de toute théorie.

Appendice A

Les Quaternions

Le but de cette appendice est de rappeler la définition et quelques propriétés des quaternions, qu'on a utilisées dans le texte; pour apprendre plus on renvoie le lecteur intéressé aux livres de Coxeter.

Un quaternion q est défini comme une paire de nombres complexes, u et v :

$$q = (u, v)$$

On définit les opérations d'addition et multiplication de deux quaternions par les formules suivantes:

$$(s, t) + (u, v) = (s + u, t + v)$$

$$(s, t) \cdot (u, v) = (su - t\bar{v}, sv + t\bar{u})$$

Puisque on peut représenter un nombre complexe par une paire de nombres réels, la définition d'un quaternion (et comme son nom l'indique) suggère qu'on puisse le représenter par un ensemble ordonné de quatre nombres réels:

$$q = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

ou

$$q = q_0 + q_1i + q_2j + q_3k$$

où les i, j, k ont les propriétés de composition suivantes, pour que cette représentation soit cohérente avec les règles d'addition et multiplication présentés plus haut:

$$i^2 = -1$$

$$j^2 = -1$$

$$k^2 = -1$$

$$ijk = -1$$

les célèbres formules introduites par Hamilton, qui sont gravées sur un pont à Dublin. On définit le quaternion \bar{q} conjugué au q par

$$\bar{q} = q_0 - q_1i - q_2j - q_3k$$

et la norme $\|q\|^2 = q \cdot \bar{q} = q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2$. Il est facile, maintenant, de déduire une généralisation immédiate de la relation d'Euler:

$$e^{\alpha y} = \cos \alpha + y \sin \alpha$$

si $y^2 = -1$ et α est un nombre réel. Cette relation indique que tout quaternion de norme égale à 1 peut être mis sous cette forme par un choix approprié de y et α . La raison pour laquelle on s'intéresse tant aux quaternions est qu'il est possible de établir une correspondance entre ceux-ci et les points d'une sphère S^3 de rayon égale à la norme. En particulier, on peut étudier les isométries sur les polytopes définis sur S^3 : une isométrie est une opération qui fait correspondre à un quaternion (sommet du polytope) un autre quaternion sans changer la norme, alors on peut la représenter par un élément du groupe $O(4)$; si on s'intéresse seulement aux opérations qui ne changent pas les orientations, le groupe devient $SO(4)$. On peut réaliser ces opérations de la manière suivante:

- i. En multipliant à gauche par un quaternion de norme égale à 1:

$$q \rightarrow Lq$$

On appelle cette opération un *screw gauche*.

- ii. soit en multipliant à droite par un quaternion de norme égale à 1:

$$q \rightarrow qR$$

On appelle cette opération une *screw droite*.

- iii. L'opération la plus générale peut, alors, être écrite comme

$$q \rightarrow LqR$$

Il est, maintenant, évident que cette opération générale est déterminée par un couple (L, R) modulo un signe, puisque l'opération $(-L, -R)$ donne le même résultat. On obtient, ainsi, le résultat suivant: le groupe $SO(4)$ est un produit direct du groupe "screw gauche" \times "screw droite" $/Z_2$, où Z_2 est le groupe (multiplicatif) à deux éléments 1 et -1. Quel est le groupe des screws, c.à.d. le groupe de multiplication par un quaternion? On peut montrer que ce groupe est *isomorphe* au groupe $SU(2)$, des matrices unitaires, unimodulaires 2×2 . Ce groupe est très connu et une base dans l'ensemble de ces matrices est la matrice unité et les trois matrices de Pauli σ_x, σ_y et σ_z . A chaque quaternion q on fait correspondre une matrice $M(q) = q_0 1 + q \cdot \sigma$. Cette matrice est unitaire et de déterminant égal à 1 (si le quaternion q est de norme unité). Il est maintenant une simple question d'algèbre de vérifier que l'application $M : Q \rightarrow SU(2)$, où Q est le groupe des quaternions, avec les règles de multiplication et d'addition énoncées plus haut, est un isomorphisme: au quaternion $q' = q_1 + q_2$ correspond la matrice $M(q') = M(q_1) + M(q_2)$ et au $q'' = q_1 \cdot q_2$ correspond $M(q'') = M(q_1) \cdot M(q_2)$. La conclusion est que le groupe $SO(4)$ est le produit direct de $SU(2) \times SU(2) / Z_2$. Et le groupe de symétries du $\{3, 3, 5\}$, un sous-groupe de $SO(4)$, qu'on notera Y , est

$$Y = \frac{I \times I}{Z_2}$$

où I est le "lift" du groupe de Picoèdre de $SO(3)$ à $SU(2)$, i.e. l'ensemble $\{G_Y, -G_Y\}$, en évitant de compter deux fois les opérations communes à G_Y et G_Y .





Bibliographie

- [1] "Physique des Défauts", Ecole d'été des Houches, Session XXXV (1980), eds. R. Balian, M. Kléman, J.-P. Poirier, North Holland 1981 et références là-dedans.
- [2] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. of Phys.* C6, 1181, (1973)
- [3] J. Friedel dans "Physique des Défauts".
- [4] D. J. Bishop and D. Reppy, *Phys. Rev. Lett.* 40, 1727, (1978).
- [5] D. R. Nelson, *Phys. Rev.* B18, 2318, (1978), B. I. Halperin and D. R. Nelson, *Phys. Rev.* B19, 2457, (1979).
- [6] F. F. Abraham, *Rep. Prog. Phys.* 45 1113, (1982)
- [7] G. Toulouse and M. Kléman *J. de Phys. Lett.* 37, L-149, (1976)
- [8] P. W. Anderson and G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* 38, 508, (1976); N. D. Mermin dans "Quantum Fluids and Solids" (S. Trickey, E. D. Adams and J. W. Dufty editors), Plenum Press, New York 1977; cf. aussi le cours de Y. Bouligand dans "Physique des Défauts" et les références là-dedans.
- [9] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3841, (1932)
- [10] N. Rivier, *Phil. Mag.* 40, 859, (1979)
- [11] N. D. Mermin, *Rev. Mod. Phys.* 51, 591, (1980)
- [12] N. Rivier, *Advances in Physics*, 36, 95, (1987)
- [13] H. S. M. Coxeter, *Ill. J. Math.* 2, 746, (1958)
- [14] F. C. Frank, *Proc. Royal Soc.* 215A, 43, (1952)

- [15] D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.* **17**, 7, (1949); D. Turnbull *J. Metals* **188**, 1144, (1950); D. Turnbull and R. E. Cech *J. App. Phys.* **21**, 804, (1950); D. Turnbull *J. Chem. Phys.* **18**, 198, (1950); D. Turnbull *J. Chem. Phys.* **20**, 411, (1952).
- [16] J. F. Sadoc, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C-8-41**, 326, (1980).
- [17] D. R. Nelson, *Phys. Rev.* **B28**, 5515, (1983); D. R. Nelson and M. Widom *Nucl. Phys.* **B240**[FS12], 113, (1984).
- [18] M. Widom *Phys. Rev.* **B31**, 6456, (1985)
- [19] M. Widom *Phys. Rev.* **B34**, 756, (1986)
- [20] J. F. Sadoc, *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L-707, (1983); J. F. Sadoc and R. Mosseri *J. Phys. (Paris)* **45**, 1025, (1984)
- [21] J. F. Sadoc and R. Mosseri *Phil. Mag.* **B45**, 467, (1982)
- [22] R. Mosseri, D. P. DiVincenzo, J. F. Sadoc and M. H. Brodsky, *Phys. Rev.* **B32**, 3974 (1985)
- [23] D. R. Nelson and J. Toner *Phys. Rev.* **B24**, 363, (1981)
- [24] D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951, (1984).
- [25] M. Gardner, *Sci. American*, Jan. 1977
- [26] Résultats non-publiés cf. dans Grünbaum and Shepard, "Tilings and Patterns" Freeman and Co. 1987.
- [27] de Bruijn *Ned. Akad. Wet. Proc. Series A* **43**, 39, 53 (1981).
- [28] A. Janner and T. Janssen, *Phys. Rev.* **B15**, 643, (1979); *Physica A* **99**, 47, (1979).
- [29] P. Kramer and R. Neri *Acta Cryst.* **A40**, 580, (1984)
- [30] D. Levine and P. J. Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477, (1984); *Phys. Rev.* **B34**, 596, (1984)
- [31] M. Duncan and A. Katz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2688, (1985).

- [32] V. Elser *Phys. Rev. B* **32**, 4892, (1985)
- [33] P. Bak *J. Phys. (Paris) Colloq. C-3-135* (1986).
- [34] J. F. Sadoc and R. Mosseri, *J. Phys. (Paris) Colloq. C-3-281* (1986); dans "Structure of Non-Crystalline Materials", eds. Gaskell *et al*, Taylor and Francis (1983).
- [35] J. F. Sadoc and R. Mosseri, *J. Phys. (Paris)*, **46**, 1809, (1985)
- [36] J. Socolar, *J. Phys. (Paris)*, **C-3-217** (1986).
- [37] M. Kléman, Y. Gefen and A. Pavlovitch, *Europhys. Lett.* **1**, 61, (1986)
- [38] J. Bolintineanu and H.-R. Trebin, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1204, (1987).
- [39] M. Kohmoto, L. P. Kadanoff and C. Tang, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1870 (1983); S. Ostlund, R. Pandit, D. Rand, H. Schmellhuber, E. Siggia, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1873, (1983).
- [40] C. Godrèche, J. M. Luck and H. Orland, *J. Stat. Phys.*, **45**, 777, (1986).
- [41] C. L. Henley and R. Lipowsky, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1679, (1987).
- [42] A. Garg and D. Levine, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1683, (1987).
- [43] J. Toner, Cours dans l'école d'été de Beg-Rohu, "Du Cristal à l'Amorphe", ed. C. Godrèche, Ed. de Physique, à paraître.
- [44] P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 861, (1986).
- [45] J. W. Cahn, D. Gratias et B. Mozer "Pattern Fourier Analysis of the Icosahedral (Al, Si)-Mn alloy"- preprint; "Six-Dimensional Fourier Analysis of Icosahedral $Al_{73}Mn_{21}Si_6$ alloy"- preprint; D. Gratias, J. W. Cahn, M. Bessière, Y. Calvayrac, S. Lefebvre, A. Quivy and B. Mozer "N-dimensional crystallographic description of the icosahedral phases; the example of the $Al_{73}Mn_{21}Si_6$ quasiperiodic structure"; preprint.
- [46] L. Pauling, *Nature*, **317**, 512, (1985)
- [47] J. W. Cahn, D. Gratias and D. Schechtman, *Nature* **319**, 102, (1986).
- [48] P. Garoche dans la Rencontre franco-israélienne 1987; et à paraître; R. Belissent, F. Hippert, P. Monod and F. Vigneron à paraître dans *Phys. Rev B*.

- [49] M. Kléman et J. F. Sadoc, *J. Phys. Lett.*, 40, L-569, (1979)
- [50] S. Nicolis, R. Mosseri, J. F. Sadoc, *Europhys. Letters*, 1, 571, (1986); 2 157(E) (1986)
- [51] H. S. M. Coxeter, *Regular Polytopes*, Dover (1963); *Regular Complex Polytopes*, Cambridge University Press (1974).
- [52] H. Gluck and F. W. Warner, *Duke Mathematical Journal*, 50, 107, (1983).
- [53] S. Nicolis, R. Mosseri, J. F. Sadoc submitted to *J. Phys. (Paris)* (à paraître dans le numéro d'Avril 1988).
- [54] J. Milnor, *Topology from the Differential Point of View*; University of Virginia Press (1965).
- [55] B. Dubrovine, S. Novikov et A. Fomenko, *Géométrie Contemporaine*; Editions de MIR (Moscou) (1982).
- [56] F. C. Frank and J. S. Kaspar, *Acta Crystallografica* 11, 184, (1958)
- [57] J. V. Selinger and D. R. Nelson in *Phase Transitions in Condensed Matter Systems-Experiments and Theory*, eds. G. S. Gungill, F. Spaepen and K. N. Tu (Pittsburgh, Materials Research Society 1987) p. 185
- [58] J. F. Sadoc and N. Rivier, *Phil. Mag.* (1987)
- [59] J. F. Sadoc, *J. Non-Cryst. Solids*, 44, 1, (1981)
- [60] J. F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier, *J. Non-Cryst. Solids*, 12, 46 (1973)
- [61] R. Mosseri, Thèse d'Etat, Université de Paris-Sud (1983).
- [62] R. Mosseri, communication personnelle.
- [63] J. P. Gaspard dans "Structures et Instabilités", Ecole d'été de Beg-Rohu, ed. C. Godrèche, Editions de Physique (1986).
- [64] G. Allan in *Handbook of Surfaces and Interfaces*, Garland STPM Press (1978), p. 199.
- [65] J. Prost dans "Du Cristal à l'Amorphe", Ecole d'été de Beg-Rohu, ed. C. Godrèche, Editions de Physique (1988).

- [66] N. Boccara, *Symétries Brisées*, Editions Herman (1978).
- [67] J. Charvolin et J. F. Sadoc, *J. de Phys.* **48**, 1559, (1987).
- [68] S. Leibler and D. Huse, Saclay preprint, à paraître dans *J. de Phys.*
- [69] D. R. Nelson and L. Peliti, *J. de Phys.* **48**, 1085, (1987).
- [70] F. David, E. Guiter et L. Peliti, *J. de Phys.* **48**, 2059, (1987).
- [71] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson and M. Ronchetti, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1297, (1981); *Phys. Rev.* **B28**, 781, (1983).
- [72] V. Elser and Sloane, *J. Phys.* **A20**, (1987).



Nom: NICOLIS Prénom: Stamatios

Titre: Etude des défauts topologiques dans les structures atomiques désordonnées. Influence sur le spectre d'excitations.

Les verres métalliques peuvent être considérés, dans une bonne approximation, comme des empilements aléatoires de sphères interagissant avec de simples potentiels de paires. C'est raisonnable, d'un point de vue géométrique, puisque l'unité de l'empilement compact à trois dimensions, le tétraèdre, ne remplit pas l'espace euclidien. Il pave un espace courbe, la 3-sphère. La configuration ainsi définie, un polytope, possède un ordre icoasédrique parfait.

Dans cette thèse on introduit des défauts dans cette structure pour réduire la courbure à zéro et interpoler ainsi entre la 3-sphère et l'espace réel. Ceci est fait en exploitant les symétries de la structure idéale et on introduit des défauts à courbure négative qui sont localisés sur des membres d'une fibration de la 3-sphère par des grands cercles, la fibration de Hopf. Comme application de la méthode, on construit des polytopes avec deux, trois, quatre, six lignes ainsi qu'un polytope avec des paires de lignes de défauts de courbure négative et positive. On calcule ensuite leurs fonctions de distribution radiale.

En exploitant les propriétés de symétrie des polytopes, on arrive à calculer la densité d'états électroniques (pour une bande non-dégénérée) d'une façon très efficace. Il est possible de définir une zone de Brillouin (uni-dimensionnelle) et regrouper les sommets en familles.

Enfin, nous étudions l'influence des défauts sur l'ordre orientationnel des liens. Nous passons en revue de développements récents et appliquons ce formalisme pour déduire des résultats exacts et des règles de sélection pour des amas d'intérêt physique et en utilisons pour interpréter les résultats numériques de deux polytopes, qu'on a traités comme exemple de cette approche.

On termine en évoquant quelques problèmes ouverts et des voies de recherche ultérieures.

Mots Clés: Modèle Polytope des Amorphes; Espaces Courbes; Fibration de Hopf; Structure

Electronique des Amorphes; Ordre Orientationnel.

