

Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, professeur

Enseignement

Le cours de cette année était consacré à l'hydrodynamique physique. Il est effectivement important, à l'heure actuelle, de resserrer les contacts entre les mécaniciens et les physiciens : ces derniers peuvent contribuer à l'étude des écoulements de différentes façons : a) par des méthodes expérimentales nouvelles, notamment pour la mesure des vitesses et des corrélations, b) par l'introduction de matériaux remarquables, comme les cristaux liquides ou les superfluides, c) en apportant certains concepts théoriques issus de domaines différents.

A l'école d'été de physique théorique (Les Houches) une excellente session d'hydrodynamique destinée aux physiciens s'est tenue durant l'été 1973.

Le cours au Collège de France avait un but complémentaire : on s'est efforcé d'y étudier divers systèmes physiques dont les écoulements sont remarquables en faisant le lien entre la description moléculaire et les propriétés mécaniques globales. La discussion a été limitée à des écoulements visqueux de faible vitesse (pas d'effets inertiels et pas de turbulence). Les viscosités ont été d'abord redéfinies en termes de fonctions de réponse, pour les systèmes tridimensionnels et aussi pour les films monomoléculaires qui nous intéressent au laboratoire. Puis, à titre d'exemple, on a discuté la locomotion des *microorganismes* (bactéries, spermatozoïdes, etc.) : on a montré, en particulier, que les résultats essentiels de Taylor sur la propulsion par un flagelle pouvaient être obtenus par une méthode considérablement simplifiée.

On a ensuite analysé les écoulements dans les matériaux *poreux*, en y incluant d'abord des applications classiques à l'étude des barrages et à l'extraction du pétrole. En particulier, on a insisté sur l'instabilité de Saffman-Taylor, qui fait qu'un front eau/pétrole, avec suppression du côté eau,

se déforme en doigts de gant. Puis on a envisagé certains comportements de corps poreux à l'échelle microscopique : polymères et cristaux liquides. On a surtout discuté ici les écoulements visqueux des smectiques A, matériaux stratifiés dont chaque couche est un liquide bidimensionnel, et qui ont certaines analogies avec un matériau poreux : mais ici ce sont les mêmes molécules qui filtrent et qui sont filtrées, d'où des lois de conservation assez remarquables. On a montré que les écoulements des smectiques font souvent apparaître une couche limite très remarquable, présente même pour des vitesses infiniment faibles. Cette remarque a permis d'interpréter certains résultats « anormalement simples » de la diffusion inélastique laser sur les smectiques, établis par G. Durand et ses collaborateurs à Orsay.

La rhéologie des polymères, qui a été abordée ensuite, se sépare pratiquement en deux domaines : celui des solutions très diluées, où les chaînes différentes ne se touchent pas, et celui des solutions plus concentrées, où les effets d'enchevêtrement sont essentiels. Les solutions diluées ont fait l'objet de très nombreux travaux, et pouvaient apparaître comme un sujet presque dépassé. Toutefois, l'analyse détaillée a fait prédire un effet nouveau : dans certains écoulements, une chaîne macromoléculaire flexible doit passer de façon discontinue d'un état en pelote à un état étiré ; il s'agit ici d'une véritable transition de phase, tout à fait abrupte lorsque la chaîne est longue, et donnant lieu à des hystérésis remarquables. En ce qui concerne les effets d'enchevêtrement pour des systèmes concentrés, ou des polymères fondus, on a développé surtout le concept de *reptation* introduit en 1971, à propos d'une chaîne unique se déplaçant dans un gel réticulé. Certaines expériences récentes de Ferry et collaborateurs semblent montrer que le temps de renouvellement des conformations de la chaîne varie bien comme le cube de sa longueur, conformément aux prédictions du modèle. Il semble que les viscosités et les coefficients élastiques des polymères fondus puissent en gros être compris par les mêmes méthodes.

Enfin, dans une dernière partie, les propriétés des *suspensions* simples ont été envisagées : les « écoulements bouchon » observés avec de petites particules passives sphériques flottant dans un tube sont encore assez mal compris, mais une première description théorique, fondée sur le concept de *percolation* (pour analyser les contacts entre sphères) paraît restituer le gros du phénomène. On a envisagé pour finir le cas des *ferrofluides* — colloïdes de grains magnétiques, qui montrent des couplages remarquables entre champs et écoulements.

Au total, cet enseignement est resté assez fragmentaire, mais il a pu encourager inutilement certaines initiatives expérimentales, et servir de base à un rapprochement entre chercheurs de formations et d'objectifs différents : études

sur les microorganismes, les polymères, les colloïdes, la circulation sanguine, etc. Pour aider à ce rapprochement on a aussi organisé quelques séminaires d'hydrodynamique physique, avec les sujets suivants :

D. OUÉMADA (Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique physiologique, Université Paris VII), *La rhéologie des dispersions* (18 janvier 1974) ;

P. BERGÉ (C.E.N., Orme des Merisiers), *Nouvelle méthode de vélocimétrie optique* (25 janvier 1974) ;

E. GUYON et P. PIERANSKI (Laboratoire de Physique des Solides, Orsay), *Comparaison de diverses instabilités convectives* (1^{er} février 1974) ;

N. FELICI (Laboratoire d'Electrostatique, C.N.R.S., Grenoble), *Le courant électrique dans les liquides isolants. Aspects électrochimiques, hydro et thermodynamiques* (8 février 1974) ;

M. PHILIPPOFF (Foundation Research College of Engineering, Newark, U.S.A.), *La rhéoptique (étude de la biréfringence d'écoulement)* (4 juin 1974) ;

M. DUBOIS et P. BERGÉ (C.E.A., Saclay), *Mesure des vitesses de convection naturelle dans l'instabilité de Rayleigh-Bénard* (7 juin 1974).

Par ailleurs, on a continué la série des séminaires de *Chimie-Physique* initiée il y a deux ans, avec pour titres :

S. MARČELJA (Institut für Theoretische Physik, Berlin), *Chain ordering in liquid crystals* (11 janvier 1974) ;

J. SEELIG (Biozentrum, Bâle, Suisse), *Deuterium and spin labels studies of liquid crystals* (22 février 1974) ;

D. SCHRÖDER (Freie Universität, Berlin), *Modèles moléculaires de phases mésomorphes* (25 février 1974) ;

H. TRÄUBLE (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen), *Electrostatic triggering of phase transitions in lipid membranes* (1^{er} mars 1974) ;

D. GUILLON et A. SKOULIOS (Centre de Recherches sur les macromolécules, Strasbourg), *Etude dilatométrique du polymorphisme smectique* (8 mars 1974) ;

M. VERGOTEN (Université des Sciences et Techniques, Lille), *Spectroscopie vibrationnelle des stases mésomorphes* (6 mai 1974) ;

S. FRIBERG (The Sewdsh Institute for Surface Chemistry, Stockholm), *Surfactant association structures and their importance for the colloïdal stability of liquid-liquid and liquid-air dispersions* (10 mai 1974) ;

A. SAMSON (Laboratoire de Biophysique moléculaire, Orléans), *Etude par RPE des interactions des acides gras marqués avec la région des têtes polaires des phospholipides* (10 juin 1974) ;

V. LUZZATI (Centre de Génétique moléculaire, C.N.R.S., Gif-sur-Yvette), *La structure des membranes biologiques : approche par diffraction des rayons X* (14 juin 1974).

TRAVAUX DU LABORATOIRE

I - PHASES MESOMORPHES ET LIQUIDES ANISOTROPES

1) *Etude par résonance de spin d'un smectique B thermotrope* (F. Poldy, M. Dvolaïtzky, Ch. Taupin)

L'étude, par résonance électronique de molécules marquées, des phases d'un cristal liquide à longues chaînes (4,4' dioctadécyloxyazoxybenzène), a été poursuivie.

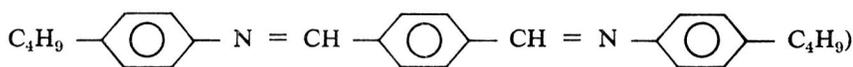
Des résultats nouveaux relatifs à la conformation des chaînes ont été obtenus grâce à la synthèse par M. Dvolaïtzky de molécules marquées en des endroits divers de la chaîne paraffinique. Ceci exige la préparation intermédiaire des esters d'acides gras correspondants. — La méthode habituelle de synthèse a été modifiée pour les obtenir avec de meilleurs rendements.

Les spectres de « poudre » permettent de mesurer le paramètre d'ordre S de l'axe de l'orbitale de l'électron libre des marqueurs. Mesuré en divers points de la chaîne, ce paramètre décroît linéairement lorsque l'on s'approche du groupe méthyle. De plus une alternance des valeurs correspondant aux carbones pairs et impairs est observée.

Les spectres d'échantillons orientés permettent de connaître l'angle entre l'axe du mouvement de la molécule et la normale au plan smectique. Cet angle révèle également l'alternance pair-impair mais varie brutalement à la transition entre les phases smectique B et smectique C.

2) Diffusion inélastique des neutrons par les smectiques (H. Hervet)

En collaboration avec M. Volino à l'Institut Laüe-Langevin (Grenoble), on a poursuivi l'étude de la dynamique des cristaux liquides par la diffusion inélastique des neutrons. La diffusion incohérente des neutrons par les protons d'une molécule permet de mesurer directement la fonction de corrélation $G(r,t)$ donc de suivre le mouvement d'un proton. Par des deutérations sélectives on peut voir les mouvements des différentes parties d'une molécule. Nous avons étudié les phases solide et smectique B du T.B.B.A. (téraphthal-bis-butyl-aniline) :



et d'un dérivé partiellement deutéré que nous appelons D.T.B.B.A.



Les expériences effectuées avec le D.T.B.B.A. en phase smectique B à 119° C sur un spectromètre à haute résolution (33 ev - Multichopper IN5) ont montré que, dans cette phase, les molécules tournent autour de leur axe longitudinal avec un temps de corrélation de $1.8 \cdot 10^{-11}$ seconde et un rayon de giration des protons benzéniques de 2.5 Å. Ce grand rayon de giration est vraisemblablement dû à une oscillation sur place des molécules, ce que semble confirmer le facteur de Debye Waller ($e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle}$) : $\langle u^2 \rangle = 0.26 \text{ Å}^2$. Le T.B.B.A. en phase smectique B (119° C) étudié à plus basse résolution permet de déterminer les mouvements des chaînes terminales. L'analyse des résultats en termes de rotation sphérique de ces chaînes conduit à un temps de corrélation de $3 \cdot 10^{-12}$ s et à un rayon de giration de 1.9 Å. Le facteur de Debye Waller associé à ces chaînes est de l'ordre de 0.6 Å^2 .

L'étude de la phase solide à 104° C de ces deux échantillons montre qu'une partie des chaînes terminales : les groupes CH_3 , tournent avec un temps de corrélation de $8 \cdot 10^{-12}$ s et un rayon de giration de 1.4 Å, alors que le reste de la molécule est immobile. A cette température le facteur de Debye Waller du T.B.B.A. ($\langle u^2 \rangle$) est égal à 0.22 Å^2 et 0.12 Å^2 pour le D.T.B.B.A.

Des mesures à très haute résolution (1 μev - spectromètre IN10) ont montré l'existence d'une très petite diffusion translationnelle donnant un coefficient de self-diffusion moyen : $D = 6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ dans la phase smectique B.

Des mesures préliminaires effectuées en phase smectique C suggèrent que la rotation des molécules est plus rapide qu'en phase smectique B et que le coefficient de self-diffusion moyen (D) est de l'ordre de 8×10^{-7} cm²/s.

Toutes ces mesures ont été effectuées avec des échantillons « polycristallins » ; elles vont être reprises avec des échantillons orientés en phase smectique B, C, A et nématique. Des expériences effectuées sur des monodomains permettront en particulier de mesurer les coefficients de self-diffusion parallèle et perpendiculaire aux molécules.

3) *Matériaux nouveaux et diagrammes de phase* (J. Billard)

En collaboration avec l'équipe de M. J. Jacques du Laboratoire de Chimie organique des Hormones, divers dérivés du fluorène et du dihydro-9,10-phénanthrène ont été étudiés dans le cadre d'une action concertée de la D.G.R.S.T. La plupart de ces corps possèdent des phases mésomorphes nématiques et smectiques. Certains dihydro-9,10-phénanthrènes possèdent une phase smectique A stable à la température ambiante. L'Anvar a pris un brevet et leur commercialisation commence. Les acyl-alkyl-dihydrophénanthrènes ont permis de montrer que le concept de transition virtuelle peut être appliqué aux phases smectiques A comme aux nématiques (voir rapport de 1973). Les phases mésomorphes de ces corps nouveaux ont été identifiés par isomorphie avec des phases connues de corps de référence. Des phases smectiques exotiques ont été ainsi trouvées. En particulier un acyl-alkyl fluorène possède une phase smectique de type E dont l'étude de la structure par diffraction des rayons X est entreprise par M^{lle} A. Tardieu du Centre de Génétique moléculaire de Gif-sur-Yvette.

Durant le séjour en France du professeur A. Blumstein du Lowell Technological Institute (Massachusetts) nous avons établi des diagrammes de phase pour des mélanges de monomères et de solvants mésomorphes afin de définir les conditions optimales de polymérisation dans une phase mésomorphe.

Les mésophases de benzilidènes anilines p-p' disubstituées préparées par MM. J.-C. Dubois et A. Zann du Laboratoire central de Recherches de la Société Thomson C.S.F. ont été identifiées par isomorphie.

L'étude des diagrammes d'équilibre isothermes des mélanges binaires en fonction de la pression est entreprise. Il semble y avoir une plus grande variété de types que pour les diagrammes isobares. Avec des hypothèses simplificatrices suffisantes, l'intégration de l'équation de Clapeyron peut être effectuée pour obtenir la courbe d'équilibre (pression en fonction de la tem-

pérature) pour deux phases fluides condensées d'un corps pur. A partir de données obtenues à la pression atmosphérique on peut prévoir l'existence de points triples de corps purs.

4) *Recherches théoriques*

a) *Transitions de phase des cristaux liquides*

F. Jähnig a poursuivi, en collaboration avec F. Brochard, l'étude des transitions smectique A-nématique et des phénomènes critiques associés. Ils ont montré que le principal coefficient de friction devait diverger quand la transition est du 2^e ordre. Ceci semble confirmé par l'expérience mais certains points restent encore obscurs.

b) *Écoulements des smectiques et des cholestériques*

Le phénomène de perméation, inventé par Helfrich, donne lieu à des structures en couche limite remarquables (P.-G. de Gennes). La mise en évidence directe de la perméation est délicate ; en utilisant des sources de chaleur modulées spatialement sur la surface d'un spécimen on peut avoir des régimes en rouleaux intéressants de ce point de vue (E. Dubois-Violette et P.-G. de Gennes).

c) *Études sur l'hélium 3 (superfluide anisotrope)*

En collaboration avec V. Ambegaokar et D. Rainer on a construit les équations de Landau-Ginsburg microscopiques pour un modèle simple avec pairing dans l'état P. On a étudié certains effets de paroi et prévu des transitions d'orientation induites par un écoulement.

5) *Publications*

M. LECLERCQ (1), M. DVOLAÏTZKY (1), J. GABARD (1), J. MALTHÈTE (1), J. BILLARD, V. PARTIKIS (2), J. JACQUES (1), *Recherches sur les substances mésomorphes. III. Tolanes nématiques (Molec. Cryst., 23, p. 233-40, 1973).*

M. DOMON, J. BILLARD, *Prevision of phase diagrams for certain liquid crystallin mixtures (Proc. Inter. Conf. on Liquid Crystals, Bangalore, 1973, à paraître).*

(1) Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France.

(2) Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud.

J. CANCEILL (1), J. BILLARD, J. JACQUES, *New series of thermotropic liquid crystals with smectic A phase at low temperature (Proc. Inter. Conf. on Liquid Crystals, Bangalore, 1973, à paraître).*

— *New low temperature smectic A derivatives of 9,10-dihydrophenanthrene (Chem. Industr., à paraître).*

L. TANGUY (1), M. LECLERCQ (1), J. BILLARD, J. JACQUES (1), *Recherches sur les substances mésomorphes. IV. Dérivés du trans stillène et du trans hexahydrochrysène (Bull. Soc. Chim., à paraître).*

J. MALTHÈTE (1), J. BILLARD, J. JACQUES (1), *Recherches sur les substances mésomorphes. V. Substances cholestériques dérivant du prégnane, (Bull. Soc. Chim., à paraître).*

R. BLUMSTEIN (3), A. BLUMSTEIN (3), J. BILLARD, *Polymerization of p-methacryloxy benzoïc acid in liquid crystalline solvents : phase diagrams for monomer solvent systems (Molec. Cryst., à paraître).*

M. DVOLAÏTZKY, F. POLDY and C. TAUPIN, *Melting of the aliphatic chains in a Solid \rightleftharpoons Smectic B transition (Physics Letters, 45 A, n° 6, 454, 1973).*

R. E. LECHNER, F. VOLINO, A. J. DIANOUX, F. DOUCHIN, H. HERVET and G. C. STIRLING, *The multichopper IN5 scientific report (June 1973, Internal scientific report : ISR 8/73).*

H. HERVET, F. VOLINO, A. J. DIANOUX, R. E. LECHNER, *Cylinder rotational diffusion in the smectic B phase of T.B.B.A. observed by quasielastic neutron scattering (Soumis au Journal de Physique-Lettre).*

H. HERVET, A. J. DIANOUX, R. E. LECHNER and F. VOLINO, *Quasi-elastic neutron scattering from smectic B and C phases of T.B.B.A. (Vth International Liquid Crystal Conference, Stockholm, 1974).*

V. AMBEGAOKAR, P.-G. DE GENNES and D. RAINER, *Landau-Ginsburg equations for an anisotropic superfluid (Phys. Review, à paraître).*

P.-G. DE GENNES, *Remarks on anisotropic superfluids (Nobel 24, 112, 1973).*

P.-G. DE GENNES, D. RAINER, *Alignments of anisotropic superfluid by flow (Physics Letters, 46 A, 429, 1974).*

(3) Lowell Technological Institute, Mass.

P.-G. DE GENNES, *Nematodynamics (Les Houches - Lectures Notes, 1973, à paraître chez Gordon and Breach).*

— *Recent results in the physics of liquid crystals (Nobel 24, 228, 1973).*

— *Viscous flow in smectic A liquid crystals (à paraître in the Physics of Fluids, septembre 1974).*

— *The physics of liquid crystals (Oxford Press, 1974).*

II - LIPIDES ET MEMBRANES

1) Phases phospholipides - eau (Ch. Taupin, M. Dvolaïtzky, F. Poldy)

Ces études ont été conditionnées par la synthèse récente, au laboratoire par Maya Dvolaïtzky, d'une série de phospholipides marqués sur la tête polaire. Plusieurs études ont débuté :

a) Les spectres de *phases lécithine - eau orientées* entre lames de verre indiquent une orientation de la tête polaire. Ces spectres sont sensibles au degré d'hydratation. Nous souhaitons relier ces études au « problème du tilt ».

b) La fréquence de transition d'une molécule d'un côté à l'autre d'une bicouche (flip - flop) semble être très variable suivant le système étudié ; de plus elle est certainement intéressante pour l'activité biologique. Nous avons débuté une étude systématique en fonction de l'épaisseur de la bicouche pour diverses molécules.

2) Etude des textures des phases lamellaires de phospholipides (M. Veyssié)

Ce travail a été fait en collaboration avec MM. Colliex et Kleman du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

L'étude optique des phases lamellaires L_α de lécithine de jaune d'œuf montre une dépendance des textures en fonction de la teneur en eau ; pour une concentration de 24 %, il apparaît une brusque augmentation de la viscosité apparente et de la densité des défauts. Cette concentration critique correspond à une anomalie des constantes de diffusion mise en évidence par C. Gary-Bobo. Une étude détaillée montre cependant que les défauts élémentaires sont toujours de même nature, caractérisés par une structure périodique transversale.

Pour obtenir des informations complémentaires, nous avons fait une étude au microscope électronique de films minces ($\approx 3\ 000\ \text{Å}$) recueillis sur

grille à partir d'une suspension de lécithine dans l'eau. Les échantillons conservent, dans le vide du microscope, une structure lamellaire — on retrouve des défauts linéaires dont le contraste longitudinal peut s'interpréter par un effet de « canalisation » des électrons dans les régions où les plans déformés sont parallèles au faisceau. D'autres objets, moins simples, présentent une structure périodique transversale et des propriétés de contraste qui, pour l'instant, n'ont pas trouvé d'explications définitives.

3) *Etude des effets provoqués par des agents pharmacologiques modificateurs de la perméabilité passive sur la structure de membranes de globules rouges* (Ch. Taupin)

Cette étude a été faite en collaboration avec J.-L. Rigaud (laboratoire de Physiologie cellulaire du Collège de France).

Divers agents sont connus pour modifier la perméabilité passive des membranes. Ces agents peuvent être répartis en deux groupes à la fois par leur type d'action sur la perméabilité et leur action chimique : certains agissent sur les groupements SH des protéines et les autres sur les NH₂. Il était intéressant d'étudier, par l'intermédiaire de sondes locales, l'effet de ces agents sur la structure membranaire. Cette étude a été entreprise à deux niveaux : d'une part au niveau des lipides, à l'aide de marqueurs dérivés de l'acide stéarique simplement dissous dans la membrane, d'autre part au niveau des protéines, à l'aide de marqueurs fixés de façon covalente principalement sur les groupes SH des protéines.

Les expériences relatives aux *lipides* ont montré que le spectre observé est très peu sensible tant aux conditions expérimentales (température, pH, force ionique) qu'à l'action des agents extérieurs. Ceci indique que les changements de perméabilité ne sont pas dûs à des modifications de structure coopérative des lipides.

Les deux *sondes protéiques* utilisées comportaient comme groupes de fixation : l'une maléimide I, l'autre iodoacétamide II. Ces deux sondes se distinguent par le nombre de sites fixés (I > II) et le spectre RPE : I fixe deux groupes de sites de mobilité très différente alors que II ne fixe qu'une sorte de site mobile et aisément accessible.

Diverses séries d'expériences ont été effectuées, par traitement des membranes avant ou après marquage, et en utilisant divers agents spécifiques de sites fonctionnels définis. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

a) Le marqueur II ne fixe que des groupes SH, le marqueur I principalement des SH et environ 5 à 10 % de groupes différents ;

b) Les agents de la perméabilité agissant sur les groupes SH n'ont pas d'effet sur le spectre RPE des membranes marquées ;

c) Au contraire les agents spécifiques des NH_2 modifient les spectres des membranes préalablement marquées. Pour les deux marqueurs il se produit une diminution du mouvement et une augmentation du temps de corrélation. On peut donc en conclure que ce type d'agent actif sur la perméabilité modifie la conformation des protéines. Ce changement est suffisant pour entraîner une diminution du taux de marquage dans le cas où les membranes sont traitées avant le marquage.

Ces résultats, qui ont donné lieu à publication, indiquent donc une nouvelle différence entre les deux séries d'agents de la perméabilité : seuls les agents NH_2 modifient la conformation des protéines. Ces effets peuvent être liés aux divers mécanismes de perméabilité proposés : l'état de charge des protéines (qui est modifié par les réactifs des NH_2) joue un rôle pour la perméabilité des ions. Au contraire les réactifs des SH semblent agir par « ouverture de pore ».

Néanmoins l'interprétation détaillée des spectres ne peut être poussée très loin au niveau moléculaire étant donné la complexité de la composition protéique de ce type de membranes. Nous continuerons donc ce type d'études avec des systèmes biochimiquement mieux définis.

4) *Etudes théoriques sur les systèmes lipide - eau*

a) *Structure d'une mono ou bicouche lipidique*

— Remarques générales sur les effets stériques et l'interprétation des expériences de NMR et EPR (P.-G. de Gennes).

— Etudes numériques sur un modèle à chaînes flexibles (F. Jähnig et M. Kanehisa).

b) *Modes collectifs des phases lamellaires* (F. Brochard et P.-G. de Gennes)

Ce travail est limité aux modes collectifs de basse fréquence et de grande longueur d'onde pour les systèmes lamellaires fluides ($L\alpha$) avec la symétrie d'un smectique A. On attend :

— des modes de second son et d'ondulation analogues à ceux des smectiques thermotropes ;

— un mode de glissement relatif des couches de lipide et d'eau qui donnerait une diffusion Rayleigh. La largeur en fréquence de cette raie peut fournir des informations sur les mécanismes de friction dans l'eau et surtout dans une bicouche lipidique.

5) Publications

M. KLEMAN, C. COLLIEX et M. VEYSSIÉ, *Recognition of defects in water-
lecithine L_{α} phases* (Communication présentée à la 4^e Conférence interna-
tionale sur les cristaux liquides, Stockholm, juin 1974).

C. COLLIEX, M. KLEMAN et M. VEYSSIÉ, *Observation of defects in lecithin
thin films in the vacuum of the electron microscope* (Communication pré-
sentée à la Conférence de microscopie électronique de Camberra, août 1974).

C. TAUPIN et H. M. MCCONNELL, *Membrane fusion* (*F.E.B.S. Letters*,
vol. 28, 219, 1973).

C. TAUPIN, *Fusion entre vésicules phospholipidiques* (*Journal de Physique*,
colloque C 8 (supp. à n^{os} 11-12), 34, p. 13, 1973).

J.-L. RIGAUD, C.-M. GARY-BOBO and C. TAUPIN, *Effect of chemical mo-
difiers of passive permeability on the conformation of spin-labelled erythro-
cyte membranes* (soumis à *Biochimica et Biophysica Acta*).

F. BROCHARD et P.-G. DE GENNES, *Propriétés hydrodynamiques des phases
lamellaires lipide/eau* (à paraître dans *Ramana*, Journal indien de physique).

P.-G. DE GENNES, *General features of lipid organization* (*Physics Letters*,
vol. 47 A, n^o 2, p. 123, 11 mars 1974).

III - COLLOIDES ET FILMS SUPERFICIELS

1) Couches monomoléculaires (M. Veyssié, C. Casagrande, A. Dubault)

Nous avons démontré, l'année précédente, la possibilité d'induire, par irra-
diation U.V., une polymérisation réticulante dans une couche monomolécu-
laire de diester divinylque. Nous avons étudié ce processus pour des molé-
cules monomères de deux types différents :

a) Les deux fonctions ester vinylique sont à la même extrémité de la
molécule. On obtient, par compression et avant polymérisation, une couche
condensée, de viscosité assez élevée, où les chaînes hydrocarbonées sont en
gros normales à la surface du substrat aqueux.

b) Les deux fonctions vinyliques sont à chaque bout de la chaîne. A tem-
pérature ambiante, les molécules sont dans un état « gazeux » comme le
montrent la compressibilité et la viscosité de surface. La valeur de l'aire
moyenne par molécule implique un certain repliement des chaînes, fixées à
leurs extrémités sur la surface de l'eau.

Les monocouches sont exposées aux U.V. sous atmosphère inerte et nous mesurons l'évolution de la compressibilité du système et de la viscosité de surface en fonction du temps d'irradiation. L'allure très particulière de la courbe de viscosité qui diverge à l'approche d'une valeur critique de la densité superficielle semble compatible avec un processus de percolation en cours de réticulation.

2) *Polymérisation réticulante dans des phases mésomorphes ou micellaires de lipides* (M. Brédimas, M. Veyssié en collaboration avec L. Strezlecki : Physique des Solides, Orsay)

Ce problème prolonge l'étude des monocouches décrite en 1). L'obtention de phases tridimensionnelles permet d'étudier la cinétique et le résultat de réactions de polymérisations par des méthodes physiques beaucoup plus variées et plus précises (rayons X, RPE, spectroscope IR) ; par ailleurs, la possibilité de stabiliser, par cette méthode, des phases colloïdales présente des intérêts certains dans la physicochimie des émulsions. Nous travaillons actuellement suivant deux directions :

— Synthèse chimique d'un savon divinylque.

— Etude de mélange ternaire eau - savon saturé - ester divinylque.

3) *Mesure de la viscosité superficielle des polymères* (R. Vilanove)

Nous préparons un montage viscosimétrique destiné en particulier à la mesure de la viscosité superficielle de polymères en fonction de la longueur de la chaîne et de la concentration.

4) *Colloïdes magnétiques bidimensionnels* (J.-C. Herpin et M. Veyssié)

On peut prévoir, pour un système bidimensionnel de petites particules ($\simeq 100 \text{ \AA}$) ferromagnétiques flottant sur un support liquide, des effets remarquables en présence de champ magnétique : apparition de transitions de phase nouvelles et changements de la viscosité. Au point de vue expérimental, la première étape de ce travail, entrepris depuis peu, consiste à étudier la stabilité des « monocouches » obtenues par étalement à partir de dispersions colloïdales dans un solvant volatil. Nos premiers résultats sont encourageants mais il s'avère nécessaire de séparer, dans les mesures, la contribution propre des grains magnétiques de celle due aux molécules de polymères enrobant les grains, et qui sont destinées à éviter leur coalescence.

5) *Publications*

A. DUBAULT, M. VEYSSIÉ, L. LIEBERT, L. STREZLECKI, *Cross linked polymerisation of 1-n-octadecyloxy-2-3-Diacryloyloxy propene* [*Nature (Physical Science)*, 245, p. 94, 1973].

IV - *MACROMOLECULES*

1) *Etudes de conformation par diffraction de neutrons* (M. R. Ober)

M. Ober participe à des expériences faites dans le groupe de M. G. Jannink autour du réacteur EL3 (Saclay) et du RHF (Grenoble). Ces études portent sur la conformation de polymères en solution et à l'état solide et sont faites en collaboration avec le Centre de Recherches des Macromolécules de Strasbourg. Sur le polystyrène, dans le domaine des petits transferts de moment, il a été montré que le rayon de giration R_g dans le solide a la même valeur que celui dans un solvant où la chaîne est idéale. Il a été trouvé en outre que R_g varie comme M^ν où M est la masse moléculaire et où $\nu = 0,5$ comme pour une chaîne idéale. Le deuxième coefficient du viriel du solide amorphe, à la précision des mesures près, a été trouvé nul comme dans la configuration en solvant H. L'exposant ν caractérisant le volume exclu a aussi été déterminé dans le domaine « intermédiaire des transferts de moment. Pour cette expérience trois environnements ont été considérés : chaîne dans un bon solvant, dans un solvant H et dans le solide amorphe. Pour une chaîne en bon solvant il a été trouvé que $\nu^{-1} = 1,68 \pm 0,06$; en solvant H $\nu^{-1} = 2,06 \pm 0,08$ et pour le solide amorphe $\nu^{-1} = 2,01 \pm 0,08$. La valeur de ν obtenue dans le solide amorphe prouve, comme en solvant H, l'absence d'interaction de volume exclu.

Des mesures dans les deux régions de transferts de moment ont aussi été effectuées sur des échantillons de polystyrène étirés au-dessus de la température de vitrification T_G et refroidis brusquement.

Enfin des mesures du rayon de gyration d'une chaîne de polystyrène dans un bon solvant, pour lequel la chaîne est gonflée, ont été commencées. Il s'agit de déterminer le rayon de gyration et le deuxième coefficient du viriel quand la concentration en polystyrène varie de 0 à 100 %.

2) *Recherches théoriques* (P.-G. de Gennes)

a) Comportement d'une chaîne flexible en présence d'un écoulement de cisaillement fort : plus la chaîne est déformée, plus elle s'allonge et plus elle est exposée à l'écoulement : cet effet amplificateur peut donner lieu à

une transition abrupte entre une forme pelote et une forme étirée, qui devrait être observable par biréfringence d'écoulement.

b) Effets d'enchevêtrement dans les polymères concentrés ou semi dilués. Le travail fondamental dans ce domaine est dû à S. F. Edwards. Toutefois, son résultat pour l'élasticité d'un réseau enchevêtré est anormal. Une reformulation différente du problème fait apparaître une faiblesse dans le raisonnement d'Edwards : le calcul est essentiellement ramené à l'étude du niveau fondamental d'une particule quantique dans un certain potentiel aléatoire (« potentiel de tube »). Edwards calcule le fondamental du potentiel moyen. Il faut en fait trouver la moyenne du niveau fondamental sur les potentiels possibles : cette interversion des opérations conduit à un résultat différent, et moins anormal.

3) Publications

J.-P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINCK et R. OBER, *Screening length and semi dilute polymer solutions (Physics A, 6, p. 951, 1973).*

H. BENOIT, J.-P. COTTON, D. DECKER, B. FARNOUX, J.-S. HIGGINS, G. JANNINCK, R. OBER, C. PICOT, *Dimension of flexible polymer chain in the bulk and in solution [Nature (Phys. Sc.), 245, p. 13, 1973].*

J.-P. COTTON, D. DECKER, B. FARNOUX, G. JANNINCK, R. OBER, C. PICOT, *Experimental determinations of the excluded volume exponent in different environments (Phys. Rev. Letters, p. 1170, vol. 32, 1974).*

H. BENOIT, J.-P. COTTON, D. DECKER, B. FARNOUX, J.-S. HIGGINS, G. JANNINCK, R. OBER, C. PICOT, *On the behaviour of polymers in the amorphous state (Macromolécule, à paraître).*

P.-G. DE GENNES, *Remarks on entanglements and rubber elasticity (Lettres au Journal de Physique, à paraître).*

— *Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients (J. Chemical Physics, 60, p. 5030, 1974).*

V - IMPULSIONS DE CHALEUR (J. Jouffroy, P. Levinson)

L'étude de la propagation des ondes acoustiques à l'aide d'impulsions de chaleur a été poursuivie. Les mesures effectuées dans le quartz au voisinage de l'axe de haute symétrie ont permis de mettre en évidence :

Pour les phonons transversaux de vecteur d'onde parallèle à l'axe optique, le rabattement sur cet axe de l'énergie des hautes fréquences ainsi que la levée de dégénérescence de ces modes (existence d'un mode avancé et d'un mode retardé). On a observé que ce phénomène a une certaine largeur angulaire de l'ordre de 5° . On a constaté aussi une variation avec la température de l'émetteur de l'intensité de ces pics ; en revanche on n'a pas observé de variation du temps d'arrivée de ces phonons, ce qui confirme les études théoriques du spectre qui prévoient une vitesse maximale pour des vecteurs d'ondes assez petits, de sorte que les fréquences correspondantes sont présentes dès que le pic est visible.

On a confirmé et précisé les observations déjà faites sur :

— La réfraction conique des phonons de basse fréquence ;

— La focalisation des phonons acoustiques dispersés ou non ; La mise en œuvre d'une jonction tunnel qui sélectionne les fréquences supérieures à 2.7×10^{12} a confirmé les indications déjà obtenues au moyen des bolomètres supraconducteurs. Cette expérience a été faite à l'Ecole normale supérieure avec MM. Maneval et Huet.

Afin de faciliter la fabrication des couches minces évaporées une balance à quartz a été construite. Elle permettra de commander automatiquement les évaporations (M. Poupinet) ; le changeur de masque d'évaporation a été amélioré (M. Bichon) ; M^{lle} O. Pascal réalise la plupart des préparations d'échantillons.

COURS ET CONFÉRENCES

R. BLUMSTEIN, A. BLUMSTEIN, G.-J. MURPHY, C. WILSON, J. BILLARD, *Polymerization of p.methacryloxybenzoïc acid and methacrylic acid in mesomorphic n-alkoxy-benzoïc acids* (Présentée au Symposium on ordered Fluids qui s'est tenu à Chicago, 26 août 1973) ;

J. CANCEILL, M. DOMON, J. BILLARD, J. JACQUES, *Obtention de phases mésomorphes stables à la température ambiante : synthèses de corps nouveaux et prévision des diagrammes de phases isobares des mélanges* (Colloque de l'Action thématique programmée « Physique des fluides moléculaires » — Les Houches, 4 septembre 1973) ;

M. DOMON, J. BILLARD, *Prevision of phase diagrams for certain liquid crystalline mixtures* (International Conference on liquid crystals, Institut Raman, Bangalore, décembre 1973) ;

J. CANCEILL, C. GROS, J. BILLARD, J. JACQUES, *New series of thermotropic liquid crystals with smectic A phase at low temperature* (International Conference on liquid crystals, Institut Raman, Bangalore, décembre 1973) ;

P.-G. DE GENNES, *Symétries brisées en physique de la matière condensée* (Conférence invitée au Colloque de Mexico sur la symétrie, juin 1973) ;

— *Transitions de phase des cristaux liquides* (Cours à l'école d'été de Varenna, juillet 1973) ;

— *Nernatodynamics* (Cours à l'école l'été des Houches, août 1973) ;

— *Liquid crystals* (Douze conférences à l'Université Cornell, Ithaca, U.S.A., octobre 1973) ;

— *The Apollonian problem in smectics* (Cornell University, octobre 1973) ;

— *Properties of superfluid helium 3* (Cornell, Rochester, Rutgers, octobre 1973) ;

— *Convective instabilities in liquid crystals* (Rochester, octobre 1973) ;

— *Field effects on liquid crystals* (Cours à l'école d'hiver de Bangalore, novembre 1973) ;

— *Revue sur l'état smectique* (Conférence de Bangalore sur les cristaux liquides, décembre 1973) ;

— *Flow patterns of smectics* (Berlin, mars 1974) ;

— *Groupes de renormalisation et transitions de phase* (Société de Physique, Nice, avril 1974) ;

— Organisation du colloque franco-anglais sur *les cristaux liquides* (Gif-sur-Yvette, avril 1974) ;

— *Instabilities of liquid crystals* (Cours à l'école d'été « Quantum Electronics », Erice, mai 1974) ;

J.-P. COTTON, B. FARNOUX, J.-S. HIGGINS, G. JANNINK and R. OBER, *Neutron diffraction patterns of labelled polymer chains in the bulk* (Third international small angles scattering conference, Grenoble, 4-8 septembre 1973) ;

M. DVOLAĚTZKY, F. POLDY, C. TAUPIN, *Spin - label studies of a smectic liquid crystal* (Spring Meeting of the British Radiofrequency Spectroscopy Group Norwich, avril 1974) ;

C. TAUPIN, *Une méthode spectroscopique, la résonance électronique, appliquée aux membranes biologiques* (Société française de Physique, Lille, 13 mars 1974) ;

— *La méthode des marqueurs de spin* (Conférence au C₄ de Biophysique à Paris VI, 7 mars 1974).