

Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, professeur

Enseignement

Le cours a été consacré à l'hydrodynamique des fluides *peu visqueux* : effets inertiels et turbulence. La limite des écoulements sans friction est mathématiquement délicate, et associée en particulier à l'existence de *couches limites*. Mais les enseignements usuels de mécanique des fluides méconnaissent un autre aspect de la question, qui nous est fourni par les superfluides : notamment l'hélium liquide. On a insisté ici sur les propriétés générales des superfluides, la quantification des circulations et la matérialisation de lignes de vortex. On s'est efforcé de développer en parallèle dans l'introduction la description des fluides classiques et quantiques. Puis, dans une deuxième partie, on a étudié la physique des fluides en rotation, en insistant plus spécialement sur les modes d'oscillation collective des vortex, leur relation de dispersion, leurs propriétés de réflexion, les ondes évanescentes, etc. Cette description a de nombreuses applications en géophysique, en océanographie (ainsi qu'en physique des basses températures). En particulier un certain nombre de leçons ont été consacrées aux courants marins à grande échelle et à la météorologie ; entre autres on a donné une description comparative simple des instabilités « synoptiques » qui apparaissent aux latitudes moyennes sous l'effet du gradient thermique et de la force de Coriolis.

Dans une troisième partie, on a abordé l'étude des écoulements turbulents, en commençant par une discussion des méthodes de génération et de détection de la turbulence : en particulier on a fait un inventaire des méthodes optiques récentes, et du rôle de matériaux nouveaux comme les cristaux liquides. Deux instabilités mécaniques fondamentales ont été décrites : l'une (Kelvin Helmholtz) est l'instabilité d'une échelle de vortex. L'autre (« vortex stretching ») peut être présentée comme une instabilité des oscillations d'un vortex dans un écoulement de cisaillement. On a ensuite introduit la notion de turbulence homogène et isotrope, en insistant sur les postulats d'universalité qui y est implicitement inscrit. Puis les hypothèses anciennes (1941)

de Kolmogorov sur ce cas ont été décrites et appliquées à la discussion des phénomènes de transport — en insistant particulièrement sur les idées remarquablement précoces de Richardson.

Nous avons introduit, en annexe, certaines considérations simples sur les écoulements turbulents inhomogènes : près d'une paroi, un sillage ou à l'aval d'un réacteur par exemple. Ces considérations sont en effet du même niveau que les hypothèses de Kolmogorov, 1941, et fournissent une aide qualitative importante pour beaucoup d'applications pratiques. On a aussi discuté la réduction de traînée par adjonction de très faibles fractions de polymères flexibles dans un écoulement liquide (effet Toms). Cet effet est très complexe, mais les principes d'une interprétation peuvent être dégagés en superposant certaines remarques de Lumley à notre analyse (décrite l'an dernier) du comportement des chaînes sous cisaillement fort.

Enfin, dans une dernière partie revenant à la turbulence homogène isotrope, on a insisté sur les écarts aux hypothèses anciennes de Kolmogorov. On a présenté les lois d'échelles plus générales proposées par le même auteur en 1962, et justifiées dans une certaine mesure par des arguments qualitatifs ultérieurs de Gurvich et Yaglom. Des mesures géophysiques récentes permettent de vérifier dans une certaine mesure la validité de ces lois d'échelle, et de faire apparaître un exposant nouveau (μ).

A ce stade, des analogies intéressantes entre turbulence forte et transitions de phase commencent à apparaître — certaines ont été signalées notamment par P. Martin et par M. Nelkin. On a essayé ici de décrire les analogies, en insistant toutefois sur les ambiguïtés qui subsistent dans : a) le choix de variables qui correspondent à un paramètre d'ordre ; b) les hypothèses sur l'existence d'une limite observable pour telle ou telle fonction de corrélation à viscosité nulle. Enfin, on a présenté une *conjecture*, inspirée de l'argument de Ginsburg pour les phénomènes critiques, selon laquelle il existerait en turbulence une dimensionnalité critique $d_c = 8/3$. Toutefois cette conjecture n'est pas étayée par les arguments du type Gurvich-Yaglom, et sa validité reste bien douteuse.

A la fin de ces deux années consacrées à l'hydrodynamique, on peut dresser un bilan provisoire : sur certains points comme la rhéologie des polymères ou les écoulements des cristaux liquides, des progrès utiles ont été faits. L'attention des physiciens a été attirée sur un certain nombre de problèmes hydrodynamiques ouverts. Mais les échanges avec les mécaniciens des fluides sont restées encore trop fragmentaires ; un long effort de recherche et de coopération reste à faire.

SÉMINAIRES D'HYDRODYNAMIQUE PHYSIQUE

F. FISCHER (Westfälische Wilhelms-Universität, Munster, R.F.A.), *Torsional shear flow of nematics in magnetic and electric fields*, 15 novembre 1974.

C. FROIDEVAUX (Physique des Solides, Orsay), *Convection dans le manteau terrestre*, 29 novembre 1974.

ATTEN (Laboratoire d'Electrostatique, Grenoble), *Instabilités électrohydrodynamiques dans les liquides isolants ou faiblement conducteurs*, 6 décembre 1974.

M. HULIN (Laboratoire de Physique, E.N.S., Paris), *Etat actuel du problème des tourbillons dans l'hélium 4 superfluide*, 13 décembre 1974.

F. BROCHARD et J.-F. LENNON (Physique des Solides, Orsay), *Scintillation du globule rouge*, 24 janvier 1975.

R. MOREAU (Institut de Mécanique, Grenoble), *Introduction à la magnétohydrodynamique*, 28 février 1975.

C. DESLOUIS (Physique des Liquides et Electrochimie, C.N.R.S., Paris VI), *Sur une méthode d'étude locale de la turbulence et son application à la compréhension de l'effet de réduction du frottement hydrodynamique*, 7 mars 1975.

P. KELLER, G. DURAND, P. PIERANSKI (Physique des Solides, Orsay), *Les smectiques C ferroélectriques*, 25 avril 1975.

SÉMINAIRES DE CHIMIE PHYSIQUE

B. GALLOT (Centre de Biophysique moléculaire, C.N.R.S., Orléans), *Influence de la conformation des différentes séquences sur la structure des phases mésomorphes des copolymères bi et tri séquencés*, 13 septembre 1974.

A. DUBAULT (Physique de la Matière condensée, Collège de France), *Processus de polymérisation d'esters diacryliques en monocouches*, 14 novembre 1974.

G. J. T. TIDY (Unilever, Port Sunlight, Grande-Bretagne), *Lyotropic liquid crystals : phase structure and NMR studies*, 22 novembre 1974.

P. VIOUT (C.N.R.S., Thiais), *Effets micellaires sur la réactivité et les équilibres chimiques*, 28 novembre 1974.

P. LEVINSON et J. JOUFFROY (Physique de la Matière condensée, Collège de France), *Remarques sur l'ébullition locale dans l'hélium liquide*, 12 décembre 1974.

DEULING (Freie Universität, Berlin), *Elasticity of lipid bilayers and properties of red blood cell*, 17 janvier 1975.

F. POLDY (Physique de la Matière condensée, Collège de France), *Etude par marqueurs de spin de cristaux liquides*, 9 janvier 1975.

J.-P. CHANGEUX (Institut Pasteur), *Propriétés structurales du récepteur de l'acétylcholine*, 17 janvier 1975.

A. CHAPIRO (Laboratoire de Chimie des Radiations, C.N.R.S., Bellevue), *Polymérisations de monomères engagés dans des agrégats d'association moléculaire*, 14 février 1975.

J. REISS (Ecole supérieure de Chimie, Mulhouse), *Propriétés émulsifiantes des copolymères séquencés et greffés*, 21 février 1975.

D. THOMAS (Laboratoire de Technologie enzymatique, Université de Compiègne), *Membranes artificielles porteuses d'enzymes immobilisées : étude des phénomènes cinétiques et de transport*, 14 mars 1975.

CONFÉRENCES

J. BILLARD, J.-C. DUBOIS, A. ZAUN, *p.p'.disubstituted benzylidene-aniline. New series of mesogens with positive dielectric anisotropy* (présentée le 18 juin 1974, à la cinquième Liquid Crystal Conference, qui s'est tenue à Stockholm).

J. BILLARD, *Les mésophases smectiques : leur identification et la recherche de corps à propriétés optiques d'intérêt pratique* (Colloque Physique électronique de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, 30 janvier 1975).

M. DVOLAITZKY, C. TAUPIN, F. POLDY, *Un modèle simple de bicouche membranaire : un cristal liquide smectique B* (C.N.R.S., Toulouse, 18 juin 1974 ; Journée de la Société Chimique de France, Orsay, 18 septembre 1974).

M. DVOLAITZKY, C. TAUPIN, S. SAUTEREY, *Marqueurs nitroxydes en liaison avec l'étude de la dynamique des cristaux liquides* (C.E.N.G., Grenoble, 25 avril 1975).

P.-G. DE GENNES, *Diffusion thermique et diffusion turbulente de la lumière par les fluides nématiques* (Ecole de Portoroz, juillet 1974) ;

— *Superfluidité de l'hélium 3* (Ecole de Portoroz, juillet 1974) ;

— *Instabilités des smectiques* (Centre théorique de Trieste, juillet 1974) ;

— *Polymorphisme des cristaux liquides* (Université de Parme, septembre 1974) ;

— *Problèmes de physique des systèmes lipide-eau* (Deux conférences à l'Euratom, Ispra, septembre 1974) ;

— *Expériences nouvelles en diffusion de lumière* (Light scattering Conference, Verbier, décembre 1974) ;

— *Propriétés statistiques des solutions de polymères* (Batsheva Seminar, Haïfa, décembre 1974) ;

— *Turbulence et transitions de phase* (Ecole de Geilo, Norvège, avril 1975) ;

— *Groupes de renormalisation, polymères, hélium 3* (Conférences générales aux universités de Madrid, mai 1975) ;

— *Transition coil stretch d'une chaîne polymérique sous écoulement* (Strasbourg, avril 1975 ; Glasgow, mai 1975) ;

— *Fluides anisotropes* (Oxford, mai 1975) ;

— *Diffusion de neutrons par les solutions de polymères* (Oxford, Lyon, Bristol, mai 1975) ;

— *Comparaison entre solutions et gels polymériques* (Colloque de Strasbourg sur les Gels, juin 1975).

H. HERVET, *Quasi-elastic neutron scattering from the smectic H phase of T.B.B.A.* (Ecole d'été sur les cristaux liquides, Portoroz, 1^{er} juillet 1974) ;

— *Application of incoherent neutron quasi-elastic scattering to the study of liquid crystals* (Institut Laue Langevin, Grenoble, 8 octobre 1974).

P. LEVINSON, *Introduction aux problèmes du vide* (I.U.T. de Génie mécanique, Troyes, mai 1975).

C. TAUPIN, *La R.P.E. et ses applications aux membranes biologiques* (3 heures dans le cadre C₄ de Biophysique, Paris VI, 21 mars et 11 avril 1975) ;

— *Les études de membranes et de protéines par la méthode de marqueurs de spin* (Université de Compiègne, 16 avril 1975).

M. DVOLAITZKY, F. POLDY et C. TAUPIN, *Spin label studies of chain motion in a smectic liquid crystal* (Vth International Liquid Crystal Conference, Stockholm, juin 1974).

C. TAUPIN et P.-G. DE GENNES, Organisation d'une table ronde nationale sur les *colloïdes et interfaces* (C.N.R.S., 15, quai Anatole-France, Paris, 20 janvier 1975).

F. RONDELEZ, *Light scattering studies of the monomer-dimer states of Gramicidin A* (Light Scattering Conference, Verbier, Suisse, décembre 1974).

TRAVAUX DU LABORATOIRE

I - CRISTAUX LIQUIDES

1) *Synthèse et caractérisation de nouveaux mésomorphes* (J. Billard avec la collaboration technique de F. Brossard)

a) En collaboration avec J. Jacques et son équipe du Laboratoire de Chimie organique des hormones du Collège de France, nous avons poursuivi, dans le cadre d'une action concertée de la D.G.R.S.T., l'élaboration de substances chimiquement et photochimiquement stables possédant des phases mésomorphes thermodynamiquement stables. Dans la série des fluorènes, nous avons trouvé un nouvel exemple d'énantiomères qui forment des solutions liquide, smectique A et solide parfaites et trois exemples de corps dont les transitions entre les mésophases smectiques C et A semblent du second ordre.

b) En collaboration avec R. Coelho (Laboratoire de Génie électrique) nous avons mesuré les permittivités diélectriques principales des mésophases préparées.

c) L'étude d'une série nouvelle a été entreprise : celle des dérivés du phénanthrène.

Nous avons d'autre part pu montrer, en étudiant des dérivés du fluorène et du tolane, que les mésophases subsistent quand une chaîne aliphatique linéaire est remplacée par une chaîne ramifiée une ou deux fois, et ceci même quand ces ramifications sont longues (nos essais se sont étendus jusqu'à l'isotudécyl). D'autre part, contrairement à un postulat communément admis jusqu'ici, nous avons montré que des molécules de forme générale non linéaire peuvent posséder des phases nématique et smectique stables : c'est le cas pour des dérivés du tétranoptol à quatre chaînes identiques.

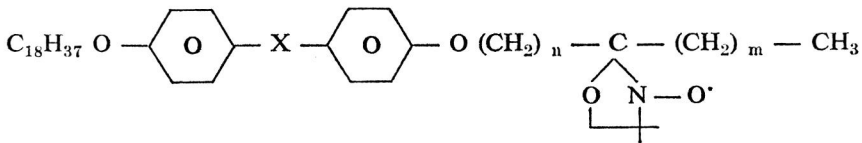
d) Nous avons aussi identifié les phases smectiques de trois bases de Schiff préparées par MM. Liébert (Laboratoire, associé au C.N.R.S., de Physique des Solides de l'Université de Paris-Sud) et Gasparoux (Centre Paul Pascal du C.N.R.S.). Ces corps présentent jusqu'à quatre phases smectiques

chacun, dont des phases S_F et S_G qui n'étaient, jusqu'alors, connues que dans un seul corps (dû à l'école de Halle). Les identifications ont été effectuées par isomorphie avec les mésophases de cette dernière substance. Les diagrammes de phase isobares obtenus montrent qu'il s'agit bien de mésophases smectiques. La phase S_F est optiquement uniaxe et la phase S_G biaxe.

2) *Cristaux liquides et sondes paramagnétiques* (M. Dvolaitzky)

— *Recherche de cristaux liquides paramagnétiques* (M. Dvolaitzky, J. Billard, F. Poldy)

L'étude par résonance électronique des phases d'un cristal liquide est rendue possible par l'utilisation de sondes paramagnétiques de structure moléculaire proche de celui-ci. Cette méthode a été utilisée pour l'étude d'un smectique B thermotrope : le 4,4'-dioctadécyloxyazoxybenzène. Les sondes étaient des azobenzènes ($X = N = N$) dont une des chaînes était substituée spécifiquement en $(n + 1)$ par un groupe marqueur oxazolidinyl-2-N-oxy :

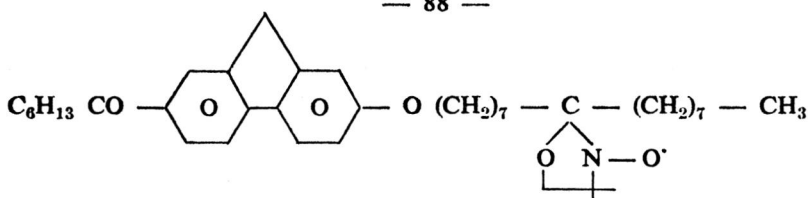


Il était tentant d'essayer d'obtenir des radicaux libres eux-mêmes mésomorphes. Nous avons obtenu les premiers exemples de ceux-ci en préparant

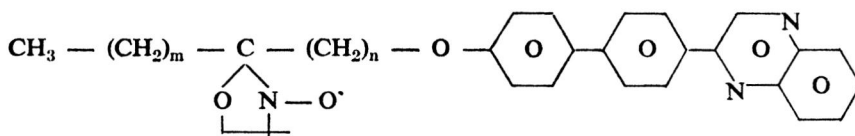
les aroxybenzènes correspondants ($X = \overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{N}} = \overset{\text{O}}{\underset{\uparrow}{N}}$) ; les mélanges d'isomères obtenus pour $n + m = 14$, $n = 4, 6$ et 7 présentent des mésophases miscibles aux phases smectiques C de composés connus. Le mélange $n = 5$ n'est pas mésomorphe.

L'adjonction sur la chaîne du groupe marqueur encombrant abaisse les températures de transition et favorise l'apparition de la phase smectique C moins ordonnée que la mésophase S_B .

Une méthode d'obtention de nouvelles mésophases paramagnétiques consiste donc à substituer par ce même groupe marqueur une substance mésomorphe sur un grand domaine et à température assez élevée. Les premiers essais ont porté sur un acyl-2 alcoxy-7 fluorène pour lequel le groupe J. Jacques du laboratoire de Chimie organique des hormones avait montré qu'il présentait une phase smectique A de 105 à 136 °C. Nous avons synthétisé l'analogie marqué en milieu de chaîne alcoxy qui ne présente plus qu'une phase S_A métastable à 67 °C :



Par contre, les p-alkoxy, p'-quinoxaline-biphenyle qui sont S_A sur 70°C fournissent par marquage des phases S_A stables pour $n + m = 14$, $n = 7$ et $n + m = 8$, $n = 8$:



Pour une chaîne en C_{10} ($n + m = 8$), quand le groupe marqueur est en milieu de chaîne ($n = m = 4$), c'est-à-dire proche du noyau, la substance ne présente plus qu'une mésophase métastable.

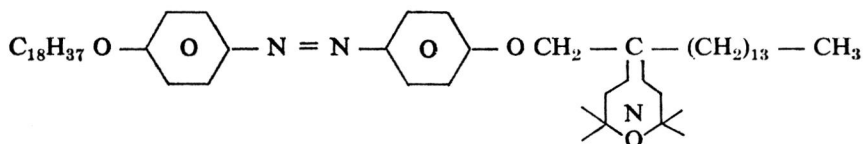
— *Observations préliminaires sur les cristaux-liquides smectiques paramagnétiques* (F. Poldy)

Les spectres de R.P.E. de ces échantillons présentent une seule raie large due à une forte interaction d'échange dans le système paramagnétique concentré. Dans les échantillons orientés cette raie a une largeur hautement anisotrope qui est donnée approximativement par $A + B (3 \cos^2 \theta - 1)^2$ où θ est l'angle entre le champ magnétique et la normale aux plans smectiques. A la valeur de « l'angle magique » ($3 \cos^2 \theta - 1 = 0$), la largeur de raie est minimum et sa forme est lorentzienne. Aux autres angles la forme de raie est distinctement non lorentzienne. Ces résultats peuvent s'interpréter à l'aide des théories développées pour rendre compte des effets d'interaction d'échange dans d'autres systèmes à pseudo deux dimensions. Il apparaît que ces smectiques paramagnétiques pourraient être le meilleur exemple de tels systèmes, l'interaction d'échange agissant à l'intérieur de la couche smectique, le découplage entre couches étant essentiellement total. Une étude détaillée de la forme de raie loin de l'angle magique est en cours et devrait fournir une information sur le mouvement moléculaire à l'intérieur des couches smectiques.

— *Synthèse de nouvelles « sondes paramagnétiques »* (M. Dvolaitzky, C. Tau-pin, F. Poldy)

Pour l'étude par R.P.E. des phases du 4,4'-dioctadécyloxyazoxybenzène (ODOAB) nous avons utilisé des sondes dans lesquelles l'axe de symétrie cylindrique z de l'interaction hyperfine entre le spin de l'électron et le noyau de l'azote est parallèle à l'axe de la chaîne. Une telle géométrie fournit des

renseignements sur les déviations angulaires d'un segment de chaîne par rapport à la direction moyenne de celle-ci. Pour détecter des rotations autour de l'axe de la chaîne, il faut utiliser un marqueur dans lequel l'axe z du nitroxyde est perpendiculaire à la chaîne. Dans ce but nous avons synthétisé un azobenzène dans lequel le plan moyen du nitroxyde est approximativement parallèle à la chaîne :



3) Conformations et mouvements moléculaires des mésomorphes

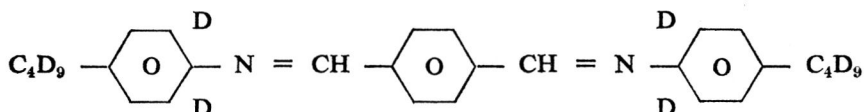
— Temps de corrélation des mouvements de chaîne dans un liquide isotrope (F. Poldy)

Dans une étude antérieure des phases solide et smectique du 4,4'-dioctadécylazoxybenzène (ODOAB), une série de sondes paramagnétiques de structure proche de ODOAB et marquées en diverses positions le long de la chaîne a été synthétisée. Nous avons utilisé la même série de marqueurs pour étudier la dynamique du mouvement des chaînes dans la phase isotrope de ODOAB ($> 115\text{ }^\circ\text{C}$). Dans le liquide isotrope, les largeurs de raie du spectre de RPE à trois raies fournissent des informations sur la nature et la vitesse du mouvement rotationnel du groupe marqueur paramagnétique. Les temps de corrélation rotationnelle révèlent une décroissance générale supérieure à un ordre de grandeur quand le groupe marqueur est déplacé le long de la chaîne vers l'extrémité libre, qui reflète la flexibilité de la chaîne par rapport au mouvement plus lent de la partie centrale de la molécule.

Superposé à cette décroissance générale on observe un effet de parité marqué, les sondes marquées sur un carbone pair ayant des temps de corrélation rotationnelle plus longs que celles marquées sur un carbone impair adjacent. Des effets de parité analogues avaient été observés sur les paramètres d'ordre et les angles de tilt dans les phases smectiques. La présence d'un tel effet dans le liquide isotrope pourrait indiquer l'existence d'un ordre smectique dans la phase isotrope.

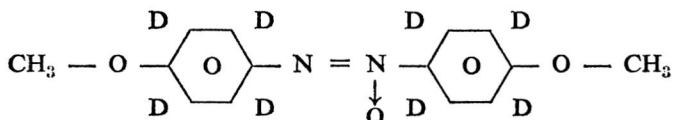
— Dynamique des molécules de T.B.B.A. et de P.A.A. deutérés étudiée dans différentes phases par diffusion des neutrons (H. Hervet) en collaboration avec M. Volino et Dianoux à l'Institut Laue Langevin (Grenoble).

Une étude systématique de la dynamique des molécules de T.B.B.A. (té-réphthalbis-butylaniline) deutéré :

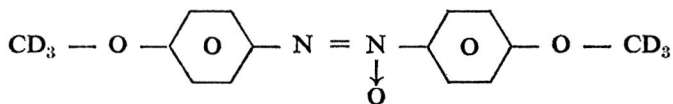


dans les différentes phases mésomorphes a été entreprise. Des expériences réalisées à 119 °C ont montré que la théorie de Meyer Mac-Millan, supposant une orientation préférentielle des noyaux benzéniques, ne s'appliquait pas à la phase smectique H du T.B.B.A. Le paramètre d'ordre orientationnel B' étant alors égal à 0. Des mesures effectuées dans la phase smectique H en surfusion (entre 114 °C et 86 °C) indiquent que, dans cet intervalle de température, le mouvement des noyaux benzéniques semble en accord avec les prévisions de Meyer et Mac-Millan. La mesure du facteur de structure élastique incohérent donne des valeurs de B' variant de 0 à 114 °C à 1.5 à 88 °C. La transition de la phase smectique H à la phase VI, décrite par A.-M. Levelut et J. Doucet, est caractérisée par un blocage des noyaux benzéniques. Une étude de la modification du mouvement des chaînes aliphatiques terminales lors de cette transition va être entreprise.

Des mesures de diffusion incohérente inélastique ont aussi été effectuées avec du P.A.A. (parazoxyanisole) deutéré sur les cycles benzéniques :



et avec du P.A.A. deutéré sur les groupes méthyl :



Une étude comparative des 2 composés montre que, en phase solide, seuls les groupes méthyl tournent, avec un temps de corrélation de : 5×10^{-12} s à 100 °C.

En phase nématique, l'étude du composé avec les groupes méthyl deutéré permet d'observer la rotation des molécules autour de leur grand axe. Le temps de corrélation de ce mouvement est de l'ordre de : 1.4×10^{-11} s.

Les mesures effectuées avec des échantillons orientés par un champ magnétique n'ont pas permis de déterminer sans ambiguïté les coefficients de diffusion

translationnels D_I et D_{II} . Les mesures vont être reprises avec un spectromètre à ultra haute résolution ($0.3 \mu eV$ - spectromètre IN10 du type « backscatte-ring ») qui, en éliminant la contribution due à la rotation, permettront la mesure directe des coefficients D_I et D_{II} .

4) *Recherches théoriques sur les cristaux liquides*

a) Instabilités et turbulence des nématiques (Pierre-Gilles de Gennes)

— Effet d'un écoulement transversal sur les instabilités sous champ électrique. Un calcul très simplifié suggère que les rouleaux diminuent en taille sous l'effet de l'écoulement ; il paraît confirmé dans ses grandes lignes par des mesures consécutives de E. Guyon à Orsay.

— Rôle des disclinations dans la « diffusion dynamique » en régime turbulent : un modèle schématisé (avec des disclinations non courbées) a été proposé. On manque encore d'expériences détaillées pour la tester.

b) Dynamique des systèmes stratifiés

— Applications du concept de couche limite à différentes situations expérimentales dans les smectiques A, mobilité des dislocations, problèmes d'écrasement, etc. (P.-G. de Gennes).

— Phénomènes de convection thermique dans un cholestérique (E. Dubois Violette et P.-G. de Gennes) : effets assez difficiles à voir, mais inhabituels.

— Discussion d'expériences (neutrons et Mossbauer) pouvant détecter les ondulations spontanées de grande amplitude des couches smectiques (P.-G. de Gennes).

La forme des spectres attendus (avec invection d'onde normal aux couches) est singulière. Il y a une analogie remarquable avec le spectre correspondant pour un interface unique (par exemple eau-air avec un film superficiel marqué).

c) Effet des forces de Van der Waals à longue distance sur l'ancrage à un interface solide/nématique (E.-D. Violette et P.-G. de Gennes)

On a construit des solutions self-consistantes pour le directeur nématique à différentes distances de la surface (de 10 à 1 000 Å typiquement). Le cas le plus remarquable est celui d'un ancrage faible au contact, plus un effet Van der Waals (à plus longue portée) favorisant une *autre* direction : on attend alors (selon le rapport des deux couples) une « transition de Fredericks locale » entre les deux orientations qui correspond peut-être à certaines observations récentes de Kleman et Ryschenkow à Orsay.

Publications

L. TANGUY, M. LECLERCQ, J. BILLARD, J. JACQUES, *Recherches sur les substances mésomorphes. IV. Dérivés du trans stillène et du trans hexasubstitué* (Bull. Soc. Chim., p. 640, 1974).

J. MALTHÈTE, J. BILLARD, J. JACQUES, *Recherches sur les substances mésomorphes. V. Nouveaux esters stéroïdes présentant des propriétés cholestériques* (Bull. Soc. chim., p. 1199-1200, 1974).

J. BILLARD, J.-C. DUBOIS, A. ZANN, *Benzylidènes anilines p. p' disubstituées. Nouvelles séries de mésomorphes à anisotropie diélectrique positive* (J. de Phys., 36 C 1, p. 355-363, 1975).

A. BLUMSTEIN, R. BLUMSTEIN, G. J. MURPHY, C. WILSON, J. BILLARD, *Polymerization of p. methacryloyloxybenzoic acid and methacrylic acid in mesomorphic n. alkoxy-benzoic acids. — Liquid crystals and ordered fluids* (Edited by J. F. Johnson and R. S. Porter, vol. 2, Plenum Press, p. 277-291, 1974).

A. BLUMSTEIN, J. BILLARD, R. BLUMSTEIN, *Polymerization of p. methacryloyloxybenzoic acid in liquid crystalline solvents ; phase diagrams of some model systems* (Molec. Cryst., 25, p. 83-88, 1974).

J. CANCEILL, J. BILLARD, J. JACQUES, *New series of thermotropic liquid crystals with smectic A phase at low temperature* (Pramana, suppl. n° 1, 1975, à paraître).

J. BILLARD, *Sur l'existence des phases smectiques des types F et G* (C.R., à paraître).

J. CANCEILL, J. GABARD, J. JACQUES, J. BILLARD, *Recherches sur les substances mésomorphes. VII. Nouveaux matériaux smectiques dérivés du fluorène* (soumis à Bull. Soc. Chim.).

F. POLDY, M. DVOLAITSKY and C. TAUPIN, *Spin Label Studies of chain organization in a smectic liquid crystal* (Journal de Physique, colloque C 1, suppl. au n° 3, 36, p. 27, 1975).

M. DVOLAITSKY, J. BILLARD, F. POLDY, *Radicaux libres mésomorphogènes* (C. R. Acad. Sci., 279 C, p. 533, 1974).

M. DVOLAITSKY, C. TAUPIN, F. POLDY, *Nitroxydes pipéridiniques - Synthèse de nouvelles « sondes paramagnétiques »* (Tetrahedron Letters, 1469, 1975).

P.-G. DE GENNES, *Light scattering from random disclinations in a nematic fluid* (*Journ. de phys.*, 35, L 217, 1974).

— *Gravitational instabilities of liquid crystals* (Cooperative Phenomena H. Haken, éd. 1974, North Holland publishing company).

— *Viscous flow in smectic A liquid crystal* (*Physics of Fluids*, 17, p. 1645, 1974).

— *Fluctuations géantes et phénomènes critiques* (*La Recherche*, 5, p. 1022, 1974).

— *Effet d'un écoulement sur les domaines de Williams* (*C. R. Acad. Sc.*, 280, B 9, 6-1-1975).

— *Sur une éventuelle application à l'étude des interfaces fluides et des smectiques* (*Journ. de Phys.*, à paraître).

P.-G. DE GENNES, E. DUBOIS VIOLETTE, *Convection and permeation in cholesteric fluid* (*Phys. Sol.*, 42, 1974).

— *Effects of long range Van der Waals forces on the anchoring of a nematic fluid at an interface* (*Phys. Sol.*, 29, 1975).

H. HERVET, F. VOLINO, A. J. DIANOUX et R. E. LECHNER, *Nature of the molecular alignment in a smectic H phase* (*Phys. Rev. Lett.*, 34, 8, p. 451, 1975).

F. VOLINO, A. J. DIANOUX, R. E. LECHNER et H. HERVET, *End chain motion in the solid phase of T.B.B.A.* (*Journ. de Phys.*, colloque C 1, suppl. au n° 3, tome 36, pages C 1-13, 1975).

A. J. DIANOUX, F. VOLINO et H. HERVET, *Incoherent scattering lax calculation for quasielastic neutron scattering in liquid crystals* (à paraître dans *Molecular Physics*).

II - SYSTÈMES COLLOIDAUX

1) Polymérisation bidimensionnelle

a) Expériences sur les films monomoléculaires (A. Dubault, Ch. Casagrande, M. Veysié)

Nous avons étudié la polymérisation, induite par rayonnement U.V., de films monomoléculaires d'esters monoacryliques et diacryliques ; dans le premier cas, on obtient la formation de chaînes linéaires, dans le second d'un gel bidimensionnel réticulé. Des mesures de compressibilité isotherme et de

viscosité de surface ont permis de faire une analyse quantitative du processus de polymérisation. Nous en avons déduit la cinétique de ces photo-réactions, qui fournit des indications sur le mécanisme de création des radicaux initiateurs de polymérisation ; l'évolution dans le temps des isothermes de compressibilité met en évidence un hystérésis que nous attribuons à l'existence de points d'enchevêtrement mécanique entre chaînes. Cet effet a été étudié théoriquement par R. M. Velasco (cf. paragraphe 2). Enfin, dans le cas de la polymérisation réticulante de composés diacryliques, il apparaît une anomalie de la viscosité superficielle dont l'interprétation n'est pas encore définitive ; elle pourrait correspondre, soit à un point de gélation, au sens de Flory, soit à une transition vitreuse. Une étude, actuellement en cours de l'évolution de cette anomalie en fonction de la température et de la composition du film de monomère devrait permettre d'élucider ce point.

b) Etude théorique sur l'équation d'état de films polymérisés (R. M. Velasco)

Les résultats expérimentaux de Dubault et al. ont été interprétés par une généralisation d'un modèle proposé par Flory et Huggins. La généralisation que l'on a construite tient compte des enchevêtrements entre les chaînes, formés à cause des groupes latéraux hydrophobes qui bloquent le nombre de croisements ; dans ce cas, le système a le comportement d'un gel bidimensionnel. En faisant l'étude statistique, on obtient l'équation d'état soit à l'équilibre, soit dans une situation où le nombre des enchevêtrements est constant ; ces deux cas sont tout à fait différents, et c'est le dernier qui correspond aux conditions expérimentales étudiées. Un calcul numérique a donné les valeurs des paramètres du modèle, et fait apparaître un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux.

c) Stabilisation d'émulsions huile/eau par polymérisation réticulante à l'interface (M. Brédimas, M. Veyssié)

Nous nous sommes intéressés à des émulsions d'alcane dispersés dans l'eau. Des composés diacryliques à caractère amphipatique (chaîne lipophile, tête polaire), sont solubilisés dans la phase lipidique.

Une étude systématique de la variation de tension interfaciale alcane-eau en fonction de la nature et de la concentration du composé diacrylique, permet de déterminer les propriétés tensio-actives de ces produits. L'abaissement de tension interfaciale est notable, mais insuffisant, pour que les émulsions, obtenues par sonication, soient stables. Toutefois, si l'émulsion fraîchement préparée est soumise à un rayonnement U.V., ou traitée par des

catalyseurs de polymérisation, on observe un effet de stabilisation. Nous avons montré, en mesurant la taille des globules et en analysant les différentes phases après réaction, qu'il n'y a pas d'effet de volume, mais qu'il s'agit bien d'un phénomène de surface, correspondant à la formation d'un réseau réticulé aux interfaces huile-eau.

En corrélation avec les mesures de tension interfaciales, nous avons déterminé les conditions optimales d'obtention et de stabilisation de ces systèmes.

2) *Polymères linéaires à une interface fluide/fluide*

a) Construction d'un appareil de mesure de la pression et de la viscosité superficielle (R. Vilanove, P. Bichon)

La pression superficielle est mesurée par l'intermédiaire d'une lame de platine reliée à un capteur de microforce. La résolution est égale à 1.10^{-2} dyne cm^{-1} .

La viscosité superficielle est mesurée par l'intermédiaire d'un pendule de torsion. La gamme de mesure s'étend de 1.10^{-4} à 5.10^{-2} avec une résolution de 5.10^{-5} poises de surface.

b) Pression superficielle (R. Vilanove, R. Ober)

Les progrès récents dans la théorie des transitions de phase appliquée aux polymères (des Cloiseaux) ont montré qu'il était instructif de considérer non seulement le cas usuel $d = 3$, mais aussi d'autres dimensions, $d = 2$ par exemple. L'exposant de volume exclu s'exprime par la relation $\nu = 3/(d + 2)$. En régime semi-dilué, la pression osmotique s'écrit $\pi = c^{te} T.c^\alpha$ où c est la concentration et $\alpha = \nu d / (\nu d - 1)$. Donc, pour un polymère à 2 dimensions, la théorie prévoit : $\alpha = 3$ et $\nu = 3/4$.

Les mesures de pression superficielle ont été effectuées sur des échantillons d'Acétate de Polyvinyle étalés à l'interface eau-air. A la température $T = 25,0$ °C, pour un pH du support d'étalement égal à 7, pour 2 échantillons de masses moléculaires respectives 4.10^3 et $4,5 \cdot 10^5$, on a trouvé : $\alpha = 3 \pm 0,1$ dans le régime semi-dilué. Les expressions théoriques de la pression osmotique et du coefficient de volume exclu sont donc vérifiées expérimentalement.

Les mesures en cours, dans le régime dilué, en fonction de la température et du pH, vont nous permettre de déterminer la variation du 2° coefficient du viriel et la température de Flory superficielle.

c) Viscosité superficielle (R. Vilanove)

Les mesures de la viscosité superficielle η ont été effectuées sur 12 échantillons d'acétate de polyvinyle de masse moléculaire M bien définie comprise entre 4.10^3 et $4,5 \cdot 10^5$, en solution concentrée (une fraction des monomères n'est pas en contact avec l'interface). On a trouvé que $\eta = c^{te} M^\beta$ avec $\beta = 1 \pm 0,1$.

Ce résultat pourrait peut-être être interprété en disant qu'à 2 dimensions, à la fréquence de la mesure, les enchevêtrements ne sont pas effectifs et que les molécules se comportent individuellement.

d) Copolymères séquencés (R. Ober, P.-G. de Gennes)

On a entrepris des mesures de pression de surface sur des copolymères biséquencés polystyrène-polyoxyéthylène, étalés en couche monomoléculaire à l'interface eau-air. On a utilisé des échantillons de différentes masses et avec des proportions différentes pour les deux homopolymères constituant la molécule. Les courbes de la pression de surface π en fonction de l'aire par molécule A ont été obtenues avec des vitesses de compression très faibles pour minimiser les effets dus au temps de relaxation $\tau(\bar{u})$ nécessaire pour atteindre un état d'équilibre de la pression pour une aire donnée.

Les courbes obtenues présentent deux régions. La première (I) pour A grand Π varie lentement avec A et le temps de relaxation $\tau(\bar{u})$ est petit. Dans cette région, c'est la partie polyoxyéthylène qui contribue à la pression. La deuxième (II) pour A petit, π varie rapidement avec A et le temps de relaxation est plus grand. L'aire A° , extrapolée à pression nulle, est plus faible que l'aire occupée par une chaîne gaussienne et la dépendance de A° en fonction de la masse moléculaire M^{ps} de la partie polystyrène est de la forme M^α où α est compris entre 0,4 et 0,6. Pour obtenir plus de précisions il sera nécessaire de poursuivre les mesures sur une gamme d'échantillons plus étendue.

Les mesures sur un film situé à une interface entre 2 liquides où les 2 homopolymères sont solubles respectivement dans les deux phases, semblent plus intéressantes ; les temps de mise en équilibre sont plus courts, et les complications dues à d'éventuelles transitions vitreuses sont diminuées. Actuellement, est mise au point avec P. Pichon une cuve à aire variable avec mesure de la tension interfaciale par la méthode de Langmuir. Cette méthode présente l'avantage d'être insensible au problème d'angle de raccordement de l'interface sur le détecteur de pression. Un modèle théorique avec chaînes flexibles a été construit pour décrire cette situation (P.-G. de Gennes) et nous espérons le confronter prochainement avec l'expérience.

3) *Mécanisme des perméabilités dans des vésicules phospholipidiques 250 Å*
(C. Taupin, C. Sauterey)

Ces vésicules sont constituées d'une bicouche de molécules délimitant un compartiment aqueux clos et comportent 3 000 molécules environ (diamètre 250 Å). Il a été antérieurement prouvé que les vésicules formées avec de la lécithine d'œuf sont stables au cours du temps, alors que celles formées avec une lécithine synthétique (dipalmitoyl lécithine : D.P.L.) fusionnent en donnant naissance à des vésicules plus grosses lorsqu'elles sont gardées à une température légèrement supérieure à la température de transition (« fusion ») des chaînes paraffiniques.

Cette différence de comportement entre les 2 phospholipides ainsi que d'autres, relatives à la cinétique de flip-flop et aux fuites des solutés hydro-solubles, peut être expliquée par l'existence, dans le cas de la D.P.L., de pores dans la bicouche.

Il a été vérifié qu'il s'agissait bien de pores à nucléation statistique en étudiant la vitesse de fuite lorsqu'une tension est appliquée à la membrane par l'intermédiaire d'une différence de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur des vésicules.

Des calculs relatifs à l'hémolyse des globules rouges et ne dépendant que d'une seule constante permettent de prévoir 2 régimes :

— un régime ⁽¹⁾ de pores dilatés sans rupture de la membrane pour les faibles différences de pression osmotique où l'accroissement de perméabilité est proportionnel à la concentration saline intérieure ;

— un régime ⁽²⁾ de pores instables, avec éclatement des vésicules pour les grandes tensions où le temps de demi-fuite varie en $\log t = A + \frac{K}{\sigma}$.

Ces deux régimes ont été mis en évidence expérimentalement. L'expérience est en bon accord avec ce modèle puisque le régime ⁽²⁾ permet d'évaluer le bon ordre de grandeur pour le rayon des vésicules et le régime ⁽¹⁾ se raccorde au point observé sans tension.

L'utilisation de différents marqueurs a permis d'observer un effet de taille des pores. Les courbes permettent de déterminer la constante introduite dans le calcul homogène à une énergie de coupure ; la valeur ainsi trouvée correspond à celle des cristaux liquides thermotropes. Cette constante est sensiblement la même pour la lécithine d'œuf et la D.P.L.

Par contre, le nombre de sites de nucléation des pores varie d'un facteur 200, ce qui explique la différence de comportement observé.

Publications

P.-G. DE GENNES, W. HELFRICH, *Remarks on hemolysis induced by mechanical tension* (à paraître).

P.-G. DE GENNES, *Molecular films of block copolymers : theoretical equation of states* (à paraître).

J. L. RIGAUD, C. M. GARY BOBO et C. TAUPIN, *Effet of chemical modifiers of passive permeability on the conformation of spin-labeled erythrocyte membranes* (*Biochimica et Biophysica Acta*, 373, p. 211-223, 1974).

C. TAUPIN, M. DVOLAITZKY and C. SAUTEREY, *Osmotic pressure induced pores in phospholipid vesicles* (soumis à *Biochemistry*).

R. M. VELASCO, *Effect of permanent entanglements on the equation of state of polymer films* (en cours de parution).

A. DUBAULT, C. CASAGRANDE et M. VEYSSIE, *Two dimensionnal polymerisation processes in mono and diacrylic esters* (en cours de publication).

III - STATISTIQUE ET DYNAMIQUE DES POLYMÈRES

1) *Diffusion des neutrons par des solutions semi-diluées* (P.-G. de Gennes)

Ces expériences sont menées par le groupe Janninck à Saclay, en collaboration avec le C.R.M. Strasbourg et avec le Collège de France. Elles ont mis en évidence, par quatre déterminations différentes, un écart qualitatif par rapport aux anciennes théories de champ moyen (Flory, Huggins). Nous avons participé à l'interprétation de ces résultats, en hybridant des concepts dus à Edwards (effet d'écran) et à Des Cloiseaux (analogie avec un système magnétique sous champ) : les « exposants anormaux » trouvés *expérimentalement et théoriquement sont en bon accord*.

Ces expériences ont été faites jusqu'à présent surtout en régime répulsif, mais on peut espérer que le cas attractif sera aussi étudié d'ici peu. Une remarque théorique récente permet de relier la zone de raccord à un *point tricritique* dans le système magnétique associé. Les comportements résultant sont actuellement étudiés du point de vue théorique par plusieurs groupes.

2) *Transition « coil-stretch » d'une chaîne unique sous écoulement* (S. Daoudi)

Dans la première étude théorique (1974) on avait seulement envisagé les distorsions d'une chaîne par un écoulement permanent. Mais dans de nom-

breuses applications, la molécule subit des gradients de vitesse modulés ou de durée finie : dans un convergent, ou dans un canal à striction périodique par exemple. On a étudié ici — sur un modèle très rustique — la réponse de la chaîne à des perturbations en créneau : pratiquement, pour avoir un effet fort, il faut que :

a) le gradient de vitesse S ait une amplitude qui dépasse un certain seuil,

b) que le produit $S\theta$ de l'amplitude par la durée de l'impulsion soit grand.

Cette discussion pourra servir à certaines études sur la transition coil-stretch étudiée par biréfringence d'écoulement dans des strictions. Mais elle a peut-être aussi un certain intérêt pour l'écoulement des solutions diluées de polymères dans des matériaux poreux — situation importante pour la récupération assistée du pétrole.

3) *Fusion irréversible d'un acide nucléique hétérogène* (P.-G. de Gennes)

Une macromolécule en hélice peut « fondre à une température assez bien définie si tous les chaînons sont identiques. Si par contre elle est faite de deux types de monomères A et B, avec des températures de fusion différente, et réparties de façon aléatoire le long de la séquence chimique, la situation est plus complexe ». (Elle se rencontre en particulier avec les acides nucléiques naturels, ou deux types de paires de bases AT et GC sont présents). On a étudié ici un problème particulier, ou une frontière unique (séparant les régimes hélice et pelote) se déplace dans la séquence chimique (par exemple après un saut de température) et rencontre donc une succession de barrières aléatoires. Selon l'amplitude du saut, on trouve soit une progression lente (logarithmique) soit une avancée à vitesse moyenne uniforme. Ce comportement est sans doute assez peu intéressant pour les études actuelles sur la fusion des acides nucléiques, mais il est assez remarquable du point de vue statistique et susceptible de se retrouver ailleurs en physique.

4) *Problèmes de gélification*

a) Enchevêtrements bloqués et comportements de gels dans des films polymériques bidimensionnels (R. M. Velasco)

Le calcul est décrit dans la section 2 - 1 b.

b) Théorie formelle et transition de percolation (P.-G. de Gennes)

On répartit des chaînes au hasard sur un réseau et on étudie le seuil de percolation au-dessus duquel certaines chaînes sont en contact avec d'autres et ainsi de suite, jusqu'à former un amas infini. Par analogie avec les tran-

sitions de phase, on a été conduit à envisager cette question dans un espace de dimensionnalité d quelconque. On a montré en particulier que pour $d > 4$ le problème se simplifie et suggéré que le comportement devient alors (pour des chaînes longues) du type champ moyen. Ces remarques sont encore très éloignées de l'expérience ; mais elle pourront peut-être servir à engendrer plus tard des méthodes de calcul approchées à trois dimensions pour comprendre les mécanismes de gélification en solution diluée.

Publications

P. G. DE GENNES, *Browian motion of a classical particle through potential barriers. Application to the helix coil transitions of heteropolymers* (*Journ. of Statistical physics*, 12, p. 1975, à paraître).

— *Collapse of a polymer chain in poor solvents* (*Journ. de Phys.*, 36, L 55, 1975).

— *Critical dimensionality for a special percolation problem* (à paraître).

M. DAUD, J.-P. COTTON, B. FARNOUX, G. JANNINK, G. SARMA, H. BENOIT, C. DUPLESSIX, C. PICOT, P.-G. DE GENNES, *Solutions of flexible polymers : neutron experiments and interpretation* (à paraître dans *Macromolécule*).

IV - AUTRES ACTIVITÉS

1) *Création d'une unité d'optique* (F. Rondelez)

Expériences de diffusion laser (F. Rondelez avec la collaboration de W. Urbach).

Cette équipe a démarré au début de l'année 1975. Elle étudiera, par les techniques laser, les systèmes décrits précédemment (colloïdes, suspensions de polymères, monocouches, cristaux liquides).

Il a été fait acquisition d'un laser Argon ionisé de 4 W qui devrait être bientôt complété par l'achat d'un corrélateur digital en temps réel de 50 nanosecondes de résolution.

a) On a commencé l'étude de la conductivité thermique dans des échantillons orientés de cristaux liquides par interférométrie laser. L'avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite que des échantillons de très faibles dimensions ($1 \times 1 \times 0.1$ mm).

b) Un montage expérimental de mesure de birefringence optique en champ fort ($H \simeq 30$ kG) est en cours d'installation.

Il devrait permettre l'étude des systèmes lamellaires lipides-eau en présence d'un champ magnétique dans le plan des couches. En effet, un article récent de H. Mc Connell et B. J. Gaffney semble indiquer qu'il est possible d'induire dans ces conditions une birefringence optique par ailleurs extrêmement faible. Ce système pourrait constituer un candidat possible analogue aux nématiques à 2 dimensions.

c) L'étude des suspensions de globules rouges par diffusion quasi-élastique de lumière ainsi que celle de monocouches d'acides gras avec marqueurs fluorescents est envisagée.

2) *Propagation des impulsions de chaleur à basse température* (P. Levinson, J. Jouffroy, avec la collaboration technique de O. Pascal)

a) Activité acoustique dans le quartz

Nous avons réussi à améliorer le rapport signal sur bruit de la détection des impulsions de chaleur de telle sorte que nous observons maintenant le « départ » de la levée de dégénérescence des phonons transversaux dont le vecteur d'onde est situé sur l'axe optique :

— pour les très faibles températures d'émission, seule la propagation sans dispersion est décelable (réfraction conique interne) ;

— pour les températures d'émission voisines de 2,5 K (avec un bain d'hélium à 1,5 K) on voit un « signal avancé » se déplacer vers les grandes vitesses ;

— lorsque la température d'émission dépasse 5 K le pic cesse d'avancer (on a atteint le point d'inflexion de la courbe de dispersion) ;

— en remplaçant le détecteur bolométrique par une jonction tunnel on confirme que le spectre des fréquences qui constituent le signal avancé et diffère de celui des signaux normaux et que les faibles fréquences n'y contribuent pas.

b) Echos de phonons

Dans un cristal de sulfure de cadmium qui ne possède pas de centre de symétrie, on peut observer une interaction quadrupolaire entre les phonons d'une onde électromagnétique de fréquence 2ω et les phonons de fréquence ω et de vecteurs q et $-q$ se traduisant par un effet d'écho analogue à celui qui a été observé au moyen d'ondes ultra-sonores (une seconde impulsion tenant lieu de l'onde électromagnétique) à partir d'une population cohérente qui est « réfléchi » par interaction avec une onde ultra-sonore.

La méthode des impulsions de chaleur permet l'observation de ce phénomène pour des fréquences de 20 GHz (domaine que les ondes ultra-sonores ne peuvent pas atteindre).

Cependant le signal est faible ; on cherche à en améliorer la détection en limitant la longueur du cristal pour éviter l'absorption, mais on est limité par des problèmes liés aux parasites de l'émission que l'on s'efforce de réduire.

c) Ebullition locale dans l'hélium liquide

En cherchant à déterminer la quantité d'énergie cédée à l'hélium dans les dispositifs précédents, nous avons observé par un détecteur placé dans l'hélium à deux millimètres de l'émetteur, un signal sonore de six à dix échos que nous avons interprété comme une onde de compression car il s'inverse lorsque l'on atteint la température où le coefficient de dilatation de l'hélium devient négatif. Lorsque la géométrie du système est telle que les courants de convection ne peuvent s'établir (émetteur situé au-dessus du détecteur, écrans...) nous observons une dilatation du « chemin apparent » correspondant au premier écho et une contraction des chemins apparents correspondant aux échos suivants. Lorsque la différence entre la température d'émission et celle du bain augmente, un régime instable s'établit, les « chemins » précédents semblent osciller.

Ces diverses observations peuvent être interprétées par analogie avec les études faites sur les divers régimes d'ébullition de l'eau au voisinage d'une plaque chauffante.

L'ensemble de ces expériences a été fait avec la collaboration de Odile Pascal qui s'est chargée de la mise au point de l'évaporation des couches minces et de la réalisation des porte-échantillons.

Publications

J. JOUFFROY et P. LEVINSON, *Réfraction conique et activité acoustique dans le quartz* (*Journ. de Phys.*, 36, p. 119-126, 1975).

P. LEVINSON et J. JOUFFROY, *Activité acoustique dans le quartz — Méthode des impulsions de chaleur* (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 280, séance du 7 avril 1975, n° 16).

F. RONDELEZ et J. D. LITSTER, *Light scattering studies of the monomer-dimer states of Gramicidin A* (submitted to *Science*).