

Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, professeur

Le cours a porté sur la physique des *polymères flexibles*. Il s'agit d'un sujet extrêmement riche mais insuffisamment développé dans la région parisienne. Il y a une dizaine d'années, avec quelques chercheurs d'Orsay, un premier effort théorique avait été initié dans ce domaine. Mais l'absence d'équipes expérimentales géographiquement proches nous avait progressivement découragés. Le fait nouveau a été l'implantation d'un groupe utilisant des méthodes fines de diffusion des neutrons à Saclay, et l'établissement d'une collaboration triangulaire entre ce groupe, le centre de recherches macromoléculaires de Strasbourg, et notre laboratoire de physique de la matière condensée. Dans ces conditions le travail théorique a repris, avec vigueur, et il a paru nécessaire de faire une mise au point détaillée sur les progrès récents en statistique des macromolécules.

Ces progrès ont été considérables pendant les quatre dernières années.

1) Sur le plan expérimental, la diffusion des neutrons par des molécules marquées (deutérees) a montré clairement les phénomènes de corrélation assez subtils qui existent dans une solution enchevêtrée de polymères. Il s'agit ici de corrélations à échelle spatiale relativement grande (100 Å) qui ont de ce fait une très grande *universalité* (lois indépendantes de la structure chimique détaillée du monomère).

2) Sur le plan théorique, un progrès considérable a été réalisé par J. Des Cloiseaux, qui a montré l'analogie entre une solution de polymères et un ferromagnétique sous champ. A partir de cette idée, la fédération Saclay-Strasbourg-Collège a pu mettre au point une description théorique détaillée des corrélations, de la taille des chaînes, etc., et prédire des *lois de similarité* remarquables. Ces lois ont été largement confirmées par les expériences de diffusion de neutrons — dont certaines étaient historiquement antérieures mais étaient restées mal comprises.

Le but du cours a été de présenter ces lois de similarité, en utilisant un langage qui soit accessible à la fois aux experts de la mécanique statistique ou de la théorie lagrangienne des champs, et aux physicochimistes traditionnels. On a trouvé notamment une façon d'introduire le concept de *groupe de renormalisation* qui soit moins abstraite que les approches usuelles. Dans notre description, le fait que la constante de couplage tende vers une valeur fixe se comprend naturellement par une propriété familière aux physicochimistes : deux pelotes dans un bon solvant se repoussent comme des sphères dures. On a ensuite discuté les propriétés des solutions, et étendu ensuite l'analyse dans plusieurs directions :

a) Les polymères incorporés dans un *matériau poreux* posent des problèmes intéressants en pratique : problèmes de filtration, de catalyse hétérogène, de chromatographie sur gel, de récupération du pétrole. Les lois de similarité correspondantes ont été établies dans le cours ; elles suggèrent des expériences intéressantes. Le cas de films polymériques bidimensionnels, pour lesquels les effets d'interaction sont forts, a aussi été discuté en relation avec des mesures faites par Ober et Vilanove dans notre groupe.

b) Les problèmes *d'adsorption* polymérique sur une surface solide sont encore mal compris, mais l'analyse a permis d'incorporer dans la discussion les effets de volume exclu qui doivent jouer un rôle important.

c) On a analysé la conformation de chaînes flexibles dissoutes dans un *mélange de deux solvants* pour le cas spécial où les deux solvants sont proches de la démixtion : il apparaît alors une interaction nouvelle à longue portée (formellement un peu analogue à une attraction gravitationnelle !) qui a des effets inhabituels.

d) Enfin on a abordé le problème difficile de la conformation des *polyélectrolytes flexibles*. Ce sujet a été jadis étudié en profondeur, notamment par l'équipe de Katchatsky ; mais après 30 ans d'efforts le problème des *conformations* reste encore très mystérieux. Les différents types d'ordre possibles pour un polyélectrolyte sans sel ont été classés, et les lois d'échelle pour le modèle « isotrope » ont été construites. De nombreuses expériences sont actuellement préparées en France pour vérifier ou infirmer ces hypothèses.

Au total (et comme d'habitude) on n'est parvenu à couvrir cette année qu'une faible fraction du programme initialement envisagé. Les propriétés des *gels*, des *caoutchoucs* et des *verres*, ainsi que toutes les propriétés *dynamiques* devront être analysées dans des cours ultérieurs. Mais ce premier enseignement de physique des polymères a semble-t-il joué un rôle assez efficace pour l'exploitation et la planification d'expériences nouvelles.

SÉMINAIRES DE CHIMIE PHYSIQUE

M. HANSS (Laboratoire de Biophysique de Bobigny) : *Etudes sur la sédimentation et la charge électrique des hématies* (3 octobre 1975) ;

P. BOTHOREL (Centre de Recherches Paul Pascal - Talence) : *De l'influence de la flexibilité des chaînes aliphatiques sur leur comportement en solution et à l'interface entre deux phases* (5 décembre 1975) ;

B. FARNOUX (Laboratoire Léon Brillouin - C.E.N., Saclay) : *Diffusion des neutrons aux petits angles. Etude des effets de concentration dans les solutions de polymères flexibles* (9 janvier 1976) ;

D. PANTALONI (Laboratoire d'Enzymologie - C.N.R.S., Gif-sur-Yvette) : *Auto-assemblage de la tubuline en microtubules* (16 janvier 1976) ;

C. PICOT (C.R.M., Strasbourg) : *Etude structurale de réseaux polymériques tridimensionnels par diffusion cohérente des neutrons* (23 janvier 1976) ;

S. CANDAU (Université Louis Pasteur, Strasbourg) : *Etude par diffusion Rayleigh inélastique des propriétés viscoélastiques de gels polymériques* (23 janvier 1976) ;

A. SANFELD et A. STEINCHEN (Université libre de Bruxelles) : *Déformation de membranes et de surfaces. Action des signaux électrochimiques* (6 janvier 1976) ;

DEULING (Berlin) : *Theoretical studies of red blood cell shapes* (13 février 1976) ;

M. DAOUD (C.E.A., Saclay) : *Concentration en monomères des solutions de polymères amorphes* (5 mars 1976) ;

C. TAUPIN (Collège de France) : *Etude de défauts : « Les pores » dans des vésicules phospholipidiques* (12 mars 1976) ;

S. A. COWEN (Michigan State University et E.N.S.) : *Dynamics of a bilipid membrane* (12 mars 1976) ;

C. LUSSAN (Centre de Recherches Paul Pascal, Talence) : *Interaction entre une protéine membranaire, le cytochrome d-b5, et des phospholipides* (12 mars 1976) ;

G. MARET (C.N.R.S., Grenoble) : *Etudes de structure dans un champ magnétique intense : acides nucléiques, polymères amorphes, membranes phospholipidiques* (7 mai 1976) ;

P. AVENAS (Ecole des Mines) : *Les applications industrielles des polymères* (11 juin 1976) ;

M. WIPPLER (Ecole d'application des hauts polymères, Strasbourg) : *Le problème du choix d'une matière plastique* (11 juin 1976) ;

K. BINDER (Univ. Saarbruck, R.F.A.) : *Computer simulations of phase transitions in spin glasses* (23 avril 1976).

SÉMINAIRES D'HYDRODYNAMIQUE PHYSIQUE

E. J. HINCH (University of Cambridge) : *Mechanical models for dilute polymer solutions in strong flow* (13 mai 1976) ;

P. BERGE (C.E.A., Saclay) : *Instabilités de convection* (26 mai 1976) ;

E. DUBOIS VIOLETTE (Orsay) : *Instabilités électrohydrodynamiques et thermiques dans les cristaux liquides* (26 mai 1976) ;

E. DULIEU (Univ. Paris VI) : *Instabilités convectives* (26 mai 1976) ;

Y. POMEAU (C.E.A., Saclay) : *Les attracteurs étranges. Intermittence* (31 mai 1976) ;

E. GUYON (Orsay) : *Transport et réactions chimiques sous écoulement* (31 mai 1976) ;

S. DAOUDI (Physique de la matière condensée) : *Suspensions* (25 février 1976) ;

M. DUBOIS (C.E.A., Saclay) : *Instrumentation nouvelle* (7 avril 1976) ;

HULIN (E.N.S., Paris) : *Fluides en rotation, vorticité, superfluides* (14 avril 1976) ;

D. QUEMADA (Université Paris VII) : *Rhéologie du sang* (21 avril 1976).

CONFÉRENCES

J. BILLARD : *Les mésophases* (Réunion d'hommage à A. R. Ubbelohde organisée à Paris le 11 décembre 1975 par la Société chimique de France, la Société de Chimie Physique et la Société des hautes Températures et des Réfractaires) ;

J. BILLARD avec la collaboration de M^{me} F. BROCHARD et M. G. DURAND : Organisation de la « Conférence européenne sur les smectiques thermotropes et leurs applications » qui s'est tenue du 15 au 17 décembre 1975. Placée sous le haut patronage du C.N.R.S. et avec les appuis financiers de cet organisme, du Comité de Physique électronique de la D.G.R.S.T. et de la D.R.M.E., ce colloque a réuni soixante et onze participants. Quatre conférences et trente-quatre communications y ont été présentées. Les actes en seront prochainement publiés sous forme d'un numéro spécial du Journal de Physique ;

J. BILLARD : *Les mésophases de la matière* (Dans le cadre de l'enseignement de la Chaire de Chimie organique des Hormones du Collège de France, 21 février 1976) ;

S. DAOUDI : *Régimes transitoires de fortes déformations d'une macromolécule* (Congrès de Dijon, 30 juin - 4 juillet 1975) ;

P.-G. DE GENNES :

— *Turbulence et transitions de phase : une introduction*, Geilo (Norvège), mai 1975 ;

— *Static correlations in polymer solutions*, Jérusalem, Congrès international de chimie I.U.P.A.C. (juillet 1975) ;

— Trois conférences sur *Les lois d'échelle dans les polymères*, General Electric Research laboratories, Schenectady, U.S.A. (août 1975) ;

— *Symétries brisées et singularités en matière condensée*, Cargèse : Réunion sur les « catastrophes » (septembre 1975) ;

— *Lois d'échelles dynamiques dans les solutions enchevêtrées*, Paris : Réunion sur la rhéologie des polymères (octobre 1975) ;

— Cours sur les *Polymères flexibles*, A. D. Little visiting professor, Massachusetts Institute of Technology (octobre 1975) ;

— *New concepts in polymer physics*, Boston Eastern theoretical conference, Boston (octobre 1975) ;

— *New percolation problems*, Harvard (octobre 1975) ;

— *Percolation : alliages, caoutchoucs, épidémies*, Séminaire interdisciplinaire au Collège de France (février 1976) ;

— *La notion de dimension fractionnaire : un exemple en physique des cristaux liquides*, Séminaire interdisciplinaire du campus d'Orsay (avril 1976) ;

— *Problèmes statistiques en chimie physique*, 3 conférences à Parme, Colloque sur les aspects interdisciplinaires de la physique (mai 1976) ;

— *Introduction à la physique des polymères*, Montpellier (mai 1976) ;

— *Unusual nematics*, « Bourke lectures » (Faraday Division of the Chemical Society), Conférences à Imperial College (Londres), Colchester, Exeter (mai 1976) ;

— *La notion de percolation*, Université de Namur (2 juin 1976) ;

— *Statistique des solutions de polymères*, Société belge de Physique, Louvain (3 juin 1976) ;

— *Static and dynamic scaling in polymer solutions*, Colloque sur les transitions de phase (Trieste) ;

— *La physique de la matière condensée : des aimants aux superfluides*, Séminaire physiciens-historiens, Paris (8 juin 1976) ;

J. JOUFFROY, P. LEVINSON : *Conical refraction and acoustical activity in quartz*, 2^d International Conference on Phonon scattering in solids Nottingham (du 25 au 31 août 1975) ;

C. TAUPIN : *Etude de défauts « Les pores » dans des vésicules phospholipidiques*, Collège de France (12 mars 1976) ;

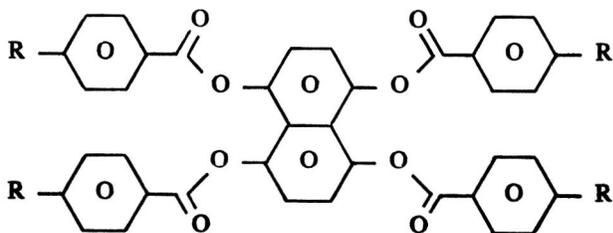
C. TAUPIN, M. DVOLAITSKY et C. SAUTEREY : *Fusion and pores in phospholipid vesicles : study of osmotic pressure induced pores*, V^e Congrès international de Biophysique à Copenhague (août 1975).

TRAVAUX DU LABORATOIRE

I - CRISTAUX LIQUIDES

1) *Synthèse de matériaux mésomorphogènes et caractérisation de leurs mésophases* (J. Billard)

En collaboration avec M. J. Jacques et son équipe (Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France), dans le cadre d'un contrat conclu avec la D.G.R.S.T., a été poursuivie la « préparation et la caractérisation de matériaux smectiques en vue d'applications à l'affichage et au stockage de données ». Il était communément admis que seules les molécules de forme générale linéaire peuvent être mésomorphogènes. En fait, les recherches expérimentales effectuées pour vérifier cette règle étaient très peu nombreuses. Nous avons étudié des produits résultant de l'accolement de parties centrales de molécules linéaires : tétrabenzoates de naphthalènes tétrol.



Pour $R = C_5H_{11}$, C_4H_9O , $C_6H_{13}O$ et $C_8H_{17}O$ il existe des phases nématiques et une phase smectique pour le dernier corps cité. L'existence de quatre chaînes latérales convenablement disposées est donc compatible avec l'existence de mésophases stables. Il en est de même pour les ramifications des chaînes latérales alkyl ou alcoyle. Nous l'avons montré avec des dérivées du fluorène et du dihydro -9, 10- phénanthrènes préparés à cet effet. La ramification d'une chaîne abaisse certes la température de clarification mais elle peut diminuer encore plus le point de fusion et, ainsi, étendre le domaine de mésomorphie.

Toujours dans le but d'accroître nos capacités de prévision du caractère mésomorphogène et nos connaissances sur les relations entre structure chimique et caractère mésomorphe nous avons comparé entre eux des substances qui comportent la même partie centrale et des chaînes dont le nombre total d'atomes de carbones est constant : isomères. Ainsi les comparaisons portent sur des molécules dont le nombre de possibilités conformationnelles, les proportions des parties aliphatiques par rapport aux parties aromatiques et dont les moments électriques par unité de volume sont égaux ou sensiblement égaux. Ceci nous a amené à compléter des séries de bases de Schiff, de biphenyls, de benzoates, de fluorènes, de dihydro -9, 10- phénanthrènes et de terphenyls. Dans une série isomère le domaine d'existence d'une phase nématique varie peu d'un terme à un autre. Il n'en est pas de même pour la phase smectique A. Les phases smectiques C sont d'autant plus stables que les molécules sont plus symétriques.

En collaboration avec le Laboratoire d'Hyperfréquences et semi-conducteurs (équipe associée au C.N.R.S.) dirigé par M. E. Constant, nous avons entrepris l'étude expérimentale de la contribution des moments dipolaires moléculaires à la stabilité des mésophases.

Poursuivant la recherche de mésophases présentant des propriétés physiques intéressantes nous avons, en collaboration avec M^{lle} M. Dvolaitzky, élaboré cinq radicaux libres dérivés du fluorène ou du quinoxaline biphenyl qui, à l'état pur, présentent des mésophases stables smectiques des types A, C et E. L'une de ces substances est le premier exemple de corps où, d'une part, les phases S_E et S_C coexistent et, d'autre part, se succèdent directement.

En collaboration avec M^{lle} A. Tardieu du Centre de Génétique moléculaire du C.N.R.S., nous avons étudié, par diffraction des rayons X, la structure de la phase appelée smectique de type D. Jusqu'ici seulement, deux acides présentent ce type de mésophase. Contrairement aux autres phases smectiques la structure n'est pas stratifiée. Le réseau est cubique centré et le groupe de symétrie est Ia3d. Les molécules formeraient des polymères par liaisons hydrogène. Les têtes acides sont en effet disposées à proximité de segments de droite parallèles aux axes binaires. Les tiges ainsi formées se lient trois par trois à leurs extrémités. Elles forment ainsi deux réseaux tridimensionnels imbriqués l'un dans l'autre mais non connectés. Aucun ordre des chaînes paraffiniques n'a été détecté, elles seraient désordonnées et rempliraient l'espace entre les tiges.

M. B. Soulestin a poursuivi la détermination des sens de torsion de mésophases cholestériques par la méthode de microdiagnostic que nous avons préconisée en 1972. Il l'a étendue à l'étude des phases torsées smectiques de type C. Il a montré que deux solutés qui induisent des torsions opposées dans la phase nématique d'un solvant induisent aussi des torsions opposées dans sa phase smectique C.

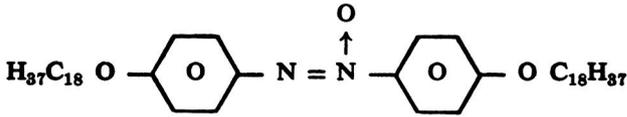
En collaboration avec M. J. P. Berthault du Laboratoire de Chimie organique des Hormones et dans le cadre de l'Action thématique programmée « Relation entre structure et propriétés des espèces chimiques », nous mesurons le pouvoir rotatoire apparent induit par une substance chirale dissoute dans un solvant nématique. Ce solvant présente une anisotropie diélectrique négative, ce qui permet d'orienter la solution par application d'un champ électrique alternatif. Les rotations de plan de polarisation à mesurer sont considérables. Pour déterminer cette rotation à un demi-tour près sans se livrer à des mesures délicates d'épaisseur, nous opérons sur une préparation en forme de coin d'angle très faible. Des solutions de divers acides naphtoxy alcanoniques ont des pouvoirs rotatoires apparents inversement proportionnels à la concentration en corps chiral.

L'ensemble des travaux rapportés ici a été effectué avec les collaborations techniques de M^{lle} F. Brossard et de M. B. Soulestin.

2) Résonance paramagnétique (C. Taupin)

a) Cristaux liquides thermotropes (avec Franzi Poldy et Maya Dvolaitzky)

Nos précédents rapports comportaient des résultats relatifs aux phases smectiques d'un cristal liquide thermotrope pourvu de 2 longues chaînes : le 4, 4'-dioctadécyloxyazoxybenzène (ODOAB)



Il avait alors été noté, pour divers types de mesures (paramètre d'ordre, angle de « tilt » des molécules) effectuées le long de la chaîne paraffinique, une alternance en fonction de la position paire ou impaire du carbone marqué. Cet effet pouvait a priori être attribué à la perturbation due à l'encombrement du marqueur dans l'environnement smectique.

Or l'étude des largeurs de raie du spectre RPE dans un liquide isotrope permet d'accéder aux temps de corrélation des rotations de la molécule. L'étude des mouvements moléculaires, mesurés sur divers carbones de la chaîne, dans un environnement isotrope et pour des solvants variés, peut permettre de distinguer les causes intrinsèques de l'alternance de celles des effets d'association moléculaire.

Les mesures ont été faites :

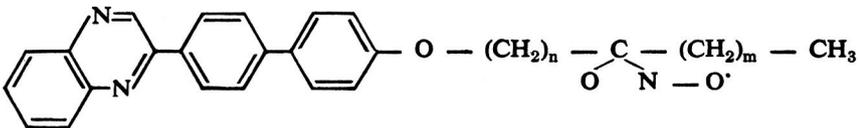
- dans la phase isotrope de l'ODOAB ;
- dans le chloroforme et l'octacosane (carbure saturé linéaire à 28 carbones).

Elles mettent en évidence la flexibilité de la chaîne. L'analyse de la décroissance du temps de corrélation le long de la chaîne est en cours. L'un des faits les plus marquants est l'alternance pair-impair du temps de corrélation. Cette alternance est importante pour l'ODOAB dans la phase isotrope et l'octacosane est beaucoup plus faible pour le chloroforme (bien que les temps de corrélation soient du même ordre de grandeur). Ceci suggère un ordre moléculaire de type nématique entre chaînes même dans ces phases isotropes.

b) *Radicaux - libres smectiques* (Maya Dvolaitzky, J. Billard, F. Poldy)

Pour éviter l'introduction d'une sonde paramagnétique étrangère dans une mésophase lors de son étude par RPE, nous avons poursuivi la recherche et l'identification de cristaux liquides paramagnétiques.

Dans la série du p-alcoxy, p'quinoxaline - biphenyle dont la chaîne est substituée par un groupe paramagnétique oxazolidinyl-N-oxyl :



- 1 n = 8, m = 0
- 2 n = m = 4
- 3 n = m = 7

nous avons pu mettre en évidence des phases smectiques E, C et A. Les phases ont été identifiées en établissant leur isomorphie avec des phases connues d'autres substances. La forme des diagrammes de phase isobares des mélanges de composés de phases connues et inconnues a été déterminée par la méthode de contact. Il a été ainsi établi que le composé 1 ($n = 8, m = 0$) présente des phases S_A et S_E stables ($K \xrightleftharpoons{97-113^\circ C} S_E \xrightleftharpoons{118-123^\circ} S_A \xrightleftharpoons{155-158,5^\circ} I$), tandis que le composé 3 ($n = m = 7$) présente des phases S_E, S_C et S_A stables ($K \xrightleftharpoons{66-79^\circ} S_E \xrightleftharpoons{92-99^\circ} S_C \xrightleftharpoons{117-119^\circ} S_A \xrightleftharpoons{130-134^\circ} I$).

Dans ce dernier composé, la transition $S_A \rightleftharpoons S_C$ a été confirmée au moyen des spectres de RPE. Pour cela on utilise la variation de la largeur de raie, en fonction de la température, pour des mélanges de 3 avec un composé connu, orientés entre lames de verre, et avec le champ magnétique perpendiculaire aux lames. En portant la largeur de raie en fonction de la température, les transitions de phases apparaissent comme des discontinuités.

Ainsi, bien que la substitution par un groupe paramagnétique oxazolidinyl-N-oxo réduise considérablement le domaine d'existence des mésophases, il est possible par cette méthode d'obtenir des radicaux libres possédant des mésophases S_E, S_C et S_A qui sont thermodynamiquement stables à pression atmosphérique. Ces mésophases peuvent ainsi être étudiées *directement* par RPE.

Par ailleurs, le composé 3 est le premier exemple d'une phase S_E directement suivie d'une phase S_C et de la coexistence dans un produit pur de phases S_E et S_C stables.

3) Mesures physiques nouvelles (F. Rondelez)

a) Mesure de l'anisotropie de conductivité thermique dans un cristal liquide nématique, M.B.B.A. (W. Urbach, H. Hervet, R. Rondelez)

On a utilisé une technique très récente d'interférométrie laser qui permet des mesures thermiques sous contact mécanique et sur des échantillons de très faible dimension, de l'ordre de 1 mm^2 .

Une lame mince de M.B.B.A. nématique (p-méthoxy benzylidène p-butyl aniline), d'orientation homogène, est placée dans le volume d'intersection de 2 faisceaux optiques issus d'un même laser de puissance. L'interférence entre les 2 faisceaux donne lieu à une modulation périodique d'intensité lumineuse (réseau de franges) et donc à une modulation correspondante de température ΔT si l'échantillon est absorbant pour la longueur d'onde utilisée ($\text{Ar}^+, \lambda = 5145 \text{ \AA}$), $\Delta T \sim 10 \text{ mK}$ pour une énergie incidente de 40 mJ

si l'on coupe brutalement le faisceau d'excitation, le temps de relaxation vers une situation à température uniforme sera lié directement à la diffusivité thermique de l'échantillon K , et à la distance entre franges.

Cette relaxation est observée par l'intermédiaire d'un deuxième laser, dit d'analyse (He-Ne, $\lambda = 6325 \text{ \AA}$) et qui est diffracté par le réseau de phase induit dans l'échantillon par l'échauffement. Les temps caractéristiques sont de l'ordre de $500 \mu\text{s}$ à 22°C . Par simple rotation du réseau de franges optiques par rapport à l'orientation de l'axe optique du cristal liquide nématique, il est possible de mesurer la conductivité thermique dans toutes directions de l'espace. Le rapport $K_{//}/K_{\perp}$ est égal à 1.5 à 22°C et tombe à 1.0 en phase isotrope. Les valeurs absolues de K sont en bon accord avec celles obtenues par les techniques standard de flux de chaleur.

Ces mesures seront poursuivies dans les phases smectiques pour lesquelles on attend une inversion du signe de l'anisotropie.

b) *Interaction entre un gradient thermique et l'orientation moléculaire dans un cristal liquide nématique en goutte libre* (W Urbach, F. Rondelez)

Nous avons pu mettre en évidence une désorientation de l'axe optique d'un cristal liquide nématique, à une interface cristal liquide-air, induite par un échauffement localisé de l'ordre de 1°C . L'effet de désorientation est provoqué par un écoulement hydrodynamique dû à une variation locale de la tension superficielle (effet Mahogany).

L'apparition de l'effet nécessite que l'orientation initiale des molécules du cristal liquide considéré fasse un angle non nul avec la surface, ce qui est confirmé par la théorie.

c) *Effet d'alignement des molécules du nématique haute fréquence associé au rayonnement laser* (W. Urbach, H. Hervet, F. Rondelez)

Des expériences préliminaires nous ont montré que, pour des puissances laser 200 mW et plus, le champ électrique associé devenait suffisamment intense pour modifier l'orientation initiale des molécules du cristal liquide dans ces cellules d'épaisseur $150 \mu\text{m}$.

A cause de leur plus grande susceptibilité parallèlement au grand axe moléculaire, l'axe optique tend à s'orienter suivant le champ électrique. Dans le cas d'une situation antagoniste on peut prévoir deux possibilités.

1) Lorsque E_{laser} est perpendiculaire à l'axe optique, la rotation de l'axe optique n'intervient que au-dessus d'un champ électrique seuil et croît comme la racine carré de l'écart au champ seuil.

2) Lorsque l'angle est quelconque ($\neq 0$, $\neq \pi/2$), la rotation démarre dès l'application du champ.

Des mesures quantitatives sont en cours pour vérifier ces prédictions.

4) *Théorie* [P.-G. de Gennes, P. Pincus (*)]

a) *Instabilité sous tension mécanique dans un cylindre smectique*

On calcule le seuil d'instabilité de Helfrich-Hurault pour un smectique en géométrie cylindrique (couches disposées en cylindre révolution coaxiaux). Lorsque les couches sont mises sous *tensions*, par exemple par un pulse thermique de signe convenable, il apparaît une instabilité d'ondulation avec un vecteur d'onde optimal q^* . Mais la variation radiale de la distorsion est bien plus complexe que dans le cas habituel d'un spécimen plan. Il se peut que q^* soit révélé par la « texture en perles » observée sur CBOOA par Cladis et White.

b) *Transition hélice pelote couplée à une transition nématique isotrope*

Certaines polyamides aromatiques présentent, semble-t-il, en présence d'un solvant, une phase nématique, dans laquelle les chaînes sont rigides et parallèles. Or une chaîne isolée serait, elle, plutôt flexible. Il semble donc qu'il existe un effet corporatif, où les chaînes s'encouragent les unes les autres à adopter une conformation rigide. On a commencé ici à construire une théorie de champ moléculaire de ces effets, qui montre des régimes très différents selon l'étroitesse de la transition hélice pelote. Le problème a une certaine importance pratique, car la phase réputée nématique permet de fabriquer des fibres textiles dont la résistance mécanique est extraordinairement élevée.

Publications

J. BILLARD, *Sur l'existence des phases smectiques des types F et G* (C. R. Acad. Sci., 280 B, 1975, p. 573-575).

J. MALTHETE (1), J. BILLARD, J. JACQUES (1), *Tétrabenzooates de naphthalène tétrol mésomorphes* (C. R. Acad. Sci., 281 C, 1975, p. 333-335).

(*) Alfred Guggenheim Fellow supported in part by the C.N.R.S., the N.S.F., and O.N.R. Permanent address : Department of Physics, Univ. of California, Los Angeles.

(1) Laboratoire de Chimie organique des Hormones.

(2) Centre de Génétique moléculaire du C.N.R.S.

J. CANCEILL (1), J. GABARD (1), J. JACQUES (1), J. BILLARD, *Recherche sur les substances mésomorphes ; VII. Nouveaux matériaux smectiques dérivés du fluorène* (Bull. Soc. Chim. France, 1975, p. 2066-2072).

M. DOMON, J. BILLARD, *Prediction of phase diagrams for certain liquid crystalline mixtures* (Pramana, suppl. n° 1, 1975, p. 131-154).

J. CANCEILL (1), C. GROS (1), J. BILLARD, J. JACQUES (1), *New series of thermotropic liquid crystals with low temperature smectic A phase* (Pramana, suppl. n° 1, 1975, p. 397-414).

M. DVOLAITZKY (1), J. BILLARD, F. POLDY, *Smectic E, C and A free radicals* (Tetrahedron, à paraître).

J. MALTHETE (1), J. BILLARD, J. CANCEILL (1), J. GABARD (1), J. JACQUES (1), *Structure moléculaire et propriétés smectiques* (J. de Phys., C, 1976, à paraître).

A. TARDIEU (2), J. BILLARD, *On the structure of the « smectic D modification »* (J. de Phys., C 1976, à paraître).

P.-G. DE GENNES, *Sur une éventuelle application de l'effet Mössbauer ou des neutrons à l'étude des interfaces fluides et des smectiques* (Journal de Phys., 36, p. 603, 1975).

— *Réflexions sur un type de polymères nématiques* (C. R. Acad. Sc., 281, p. 101, 1975).

E. DUBOIS VIOLETTE et P.-G. DE GENNES, *Effects of long range Van der Waals forces on the anchoring of a nematic fluid at an interface* (à paraître).

— *Local Frederiks transitions near a solid/nematic interface* (Journal de Physique, 36, L. 255, 1975).

F. BROCHARD, P.-G. DE GENNES et P. PFEUTY, *Surface tension and deformations of membrane structures* (à paraître).

P.-G. DE GENNES, *Liquid crystals* (Encyclopedia of Physics, à paraître).

P.-G. DE GENNES et P. PINCUS, *Instabilities under mechanical tension in a smectic cylinder* (Journal de Phys., à paraître).

W. URBACH, H. HERVET et F. RONDELEZ, *Experimental study of thermal diffusivity in nematic and smectic phases* (à paraître dans les comptes rendus de la Conférence Internationale sur les cristaux liquides, Kent, Ohio, 1976).

A. MIRCEA ROUSSEL, L. LEGER, F. RONDELEZ, W. H. DE JEU, *Transport properties measurements in the nematic and smectic phases* (J. Physique, Paris, C 1, p. 93, 1975).

A. MIRCEA ROUSSEL et F. RONDELEZ, *Pretensional Behavior of conductivity and dielectric properties above a smectic C. nematic transition in 4-4' di-n alhoxy azoxy benzenes* (*J. Chem. Phys.*, 63, p. 2311, 1975).

H. BIRECKI, R. M. SCHOETZING, F. RONDELEZ, J. D. LISTER, *Light scattering study of director fluctuations in the smectic phase of CBOOA in light scattering in solids* (Proceedings of IIIrd international conference on light scattering in solids, Campinas, Bresil, 1975, M. Balkanski, éd. Flammarion, Paris, 1975).

H. BIRECKI, R. M. SCHOETZING, F. RONDELEZ, J. D. LISTER, *Light scattering study of a smectic A phase near the A - nematic transition* (Présenté à la conférence européenne sur les smectiques, Les Arcs, France, décembre 1975, à paraître dans *Journ. de Phys.*, 1976).

F. POLDY, M. DVOLAITZKY et C. TAUPIN, *Chain dynamics and residual order in the isotropic phase of a smectic Liquid Crystal* (Submitted to *Chemical Physics Letters*).

— *ESR Studies of Smectic phase* (Conférence européenne sur les cristaux liquides, Les Arcs, 15-18 décembre 1975, sous presse au *Journ. de Phys.*).

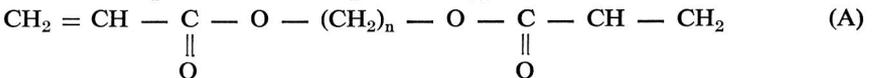
M. DVOLAITZKY, J. BILLARD et F. POLDY, *Smectic E, C and A free radicals* (*Tetrahedron*, sous presse).

II - SYSTEMES COLLOIDAUX

1) Etudes sur les films monomoléculaires

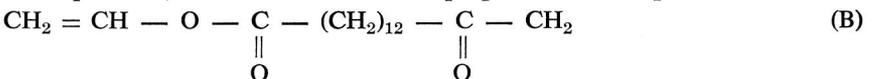
a) *Etude de la conformation de diesters en monocouches à une interface eau-air* (A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssié)

Ce travail porte sur les composés du type :



où n = 8, 12, 16.

En parallèle, nous avons étudié les propriétés du composé de formule :



en collaboration avec A. Caillé (Université de Sherbrookes, Canada). Ces deux types de molécules présentent, à l'état de monocouche, certaines propriétés communes : pour des aires de l'ordre de 100 Å² par molécule,

il apparaît sur les isothermes de compression $\pi(A)$ un « accident » qui évolue avec la température. Toutefois, dans le cas des molécules de type (A), il s'agit d'une inflexion sur le nombre de compressibilité ; dans le cas (B) il apparaît nettement un palier de pression.

On peut se demander s'il s'agit, dans l'un ou l'autre cas, d'une transition de phase qui pourrait correspondre au redressement des molécules, qui, dans l'état comprimé, ne seraient plus ancrées que par une tête polaire à l'interface. Une étude des propriétés de ces fibres sous l'effet d'irradiation U.V. donne des informations sur la conformation des molécules. A cette date, elle a été développée essentiellement pour les molécules (A). Les valeurs des aires limites obtenues après polymérisation indiquent un passage progressif d'une conformation en arc à une conformation droite, suivie d'un « collapse » intervenant avant la transition à la phase condensée. Pour les molécules (B), on peut noter un ralentissement considérable des cinétiques de polymérisation, vraisemblablement dû à la moindre réactivité des doubles liaisons non conjuguées.

b) *Polymères linéaires à deux dimensions*

Etude de la pression superficielle en régime semi-dilué (P.-G. de Gennes, R. Ober, R. Vilanove)

A faible concentration c , dans une solution de polymère les pelotes sont séparées : c'est le régime dilué. Au-dessus d'une concentration critique c^* , les pelotes s'entremêlent : c'est le régime semi-dilué.

Nous avons effectué des mesures de pression superficielle π sur des échantillons d'acétate de polyvinyle étalés à l'interface eau-air. Nous avons vérifié que, dans le régime semi-dilué, la pression π est indépendante de la longueur de la chaîne. Nous avons montré que la théorie de champ moyen de Flory-Huggins ne rendait compte des résultats expérimentaux que par l'intermédiaire de paramètres ajustables difficiles à justifier. Nous avons montré que les lois d'échelle qui fournissent une loi $\pi = c^3$ expliquent correctement le comportement des chaînes à 2 dimensions. Il faut toutefois tenir compte du fait que la solution n'est pas purement bidimensionnelle. En effet une certaine proportion de monomères n'est plus à l'interface eau/air quand la concentration augmente. Notre modèle de polymère à 2 couches fournit une loi $\pi = c^3 (1 - \beta c^2)$ qui est en très bon accord avec les points expérimentaux.

Une étude actuellement en cours doit nous permettre de vérifier la variation de c^* en fonction de la longueur de la chaîne N .

2) Polymérisation aux interfaces

a) *Processus de polymérisation en monocouche* (A. Dubault, C. Casagrande, M. Veysié)

Nous avons étudié l'anomalie de la viscosité superficielle qui apparaît quand on polymérise, sous l'effet d'un rayonnement U.V., un film monomoléculaire d'ester diacrylique, et qui peut s'interpréter, a priori, soit comme un point de gélation, au sens de Flory, soit comme une transition vitreuse. Une étude en fonction de la température (de 3°C à 55°C) et de la concentration du composé diacrylique dans son analogue monoacrylique, associée à des tests de solubilité, semble écarter l'éventualité d'une transition vitreuse, la divergence de viscosité ne se manifestant, quelque soit la température, qu'en présence d'une teneur de 10 % au moins de composé multifonctionnel.

b) *Perméabilité des émulsions huile/eau stabilisées par polymérisation réticulante* (M. Brédimas, C. Sauterey, C. Taupin, M. Veysié)

Nous avons précédemment montré que des émulsions d'alcanes dans l'eau peuvent être stabilisées par réticulation de composé diacrylique, à caractère amphipathique, localisé à l'interface. Les conditions optimales (concentration, temps de polymérisation) pour obtenir un système stable avaient été déterminées à partir des mesures microscopiques sur l'émulsion.

Dans une deuxième étape, une étude microscopique de l'état du film polymérisé a été effectuée, en mesurant ses propriétés de perméabilité. Nous avons pour cela étudié la cinétique de diffusion à travers l'interface de molécules marquées (marqueurs de spin détectés par résonance électronique), en fonction notamment du temps d'irradiation U.V. des émulsions ; on montre que les temps caractéristiques de la cinétique de pénétration dépendent fortement de l'état de réticulation du film, ainsi que de la taille de la molécule marquée utilisée. On met en évidence, en particulier, que le processus de polymérisation interfacial se poursuit largement après la durée optimale déterminée dans l'étude microscopique pour la stabilisation du système. Une étude systématique de l'effet détaillé devrait permettre une meilleure compréhension de la structure du film réticulé.

3) *Biréfringence magnétique des lécithines* (R. Rondelez, S. Micciancio)

Fabrication d'échantillons orientés de mélanges lécithine + eau dans la phase lamellaire.

En utilisant les techniques mises au point dans les cristaux liquides pour la fabrication d'échantillons orientés de grande dimension, nous avons pu préparer des systèmes multicouches alternées lécithine-eau sur des surfaces

de l'ordre de 1 cm^2 et avec des épaisseurs allant jusqu'à $200 \text{ }\mu\text{m}$. L'observation au microscope polarisant montre une densité de défauts extrêmement faible et une orientation macroscopique des chaînes hydro-carbonées perpendiculaire aux larmes de verre.

De tels échantillons seront très utiles en particulier, pour les mesures de diffusion de solutés suivant une méthode déjà développée par F. Rondelez dans le cas des cristaux liquides.

On a réalisé des mesures fines de biréfringence induite par un champ magnétique appliqué dans le plan des couches. Les résultats sont encore préliminaires mais suggèrent une inclinaison coopérative des chaînes aliphatiques dans la lécithine d'œuf.

4) *Microémulsions* (C. Taupin)

Dans certaines conditions, on peut « solubiliser » un liquide dans un liquide non miscible et obtenir des phases homogènes, transparentes, parfois visqueuses : les « microémulsions ». Ces solutions sont constituées d'une phase continue contenant des « globules » de 50 à 400 \AA de rayon) formés avec la (ou les) molécule(s) émulsifiante(s) et la phase non miscible. L'état des molécules dans ces « micelles » est mal connu ainsi que le rôle exact des divers constituants.

Plusieurs types d'études de ces systèmes ont débuté :

a) études de structures (diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles) qui permettent d'accéder à la structure des gouttelettes et à leurs interactions dans le milieu continu ;

b) études par sondes moléculaires (marqueurs de spin).

Plusieurs types de molécules (carbure saturé, détergent, alcool) marquées ont été synthétisées et nous cherchons à déterminer leur coefficient de partage entre les divers milieux ainsi que leur état de mouvement. De plus nous essayons en nous déplaçant dans le diagramme de phase de ces systèmes de repérer les discontinuités qui se produisent près de la zone de stabilité des microémulsions.

Publications

M. BREDIMAS, M. VEYSSIE, L. STREZLECKI et L. LIEBERT, *Interfacial cross-linking polymerisation process in oil/water emulsion (Colloïd and Polymer Science*, en cours de publication).

M. VEYSSIE et M. BREDIMAS, *Procédé de préparation d'émulsions stables* (dépôt de Brevet, Anvar).

R. OBER, R. VILANOVE, *Surface pressure of polyvinylacetate monolayers at the air/water interface : new data and comparison with the scaling theory* (A paraître dans *Colloid and Polymer Science*).

III - POLYMERES

1) Propriétés statiques des solutions de polymères

a) *Polyélectrolytes* (P. Pincus, R. M. Velasco, P.-G. de Gennes en collaboration avec F. Brochard et P. Pfeuty)

Les chaînes flexibles chargées ont des conformations remarquables — étirées en solutions très diluées, et plus compactes en solutions semi-diluées. Le détail des arrangements est encore mal compris. On a travaillé ici dans les directions suivantes :

- structure de la chaîne. Calculs par son groupe de renormalisation ;
- existence possible d'un réseau périodique en solution très diluée, observable seulement avec des chaînes assez courtes ;
- comparaison des différents modèles en solution semi-diluée : empilement de tiges, phase « β tungstène » de tiges, phase nématique, phase isotrope.

b) *Systèmes confinés dans des pores* (P.-G. de Gennes en collaboration avec M. Daoud)

On a analysé les lois d'échelle et la transition entre régime tridimensionnel et régime unidimensionnel pour des chaînes emprisonnées dans des tubes très fins. Les résultats peuvent peut-être servir à certaines études sur la filtration et la chromatographie.

c) *Chaînes absorbées en surface* (P.-G. de Gennes)

On a à peu près éclairci les lois d'échelle attendues pour des polymères faiblement attirés par la surface, et trouvé des résultats assez différents de ceux des théories classiques : la raison est liée au caractère surtout bidimensionnel du problème, qui fait que l'approximation de champ moyen est inacceptable.

Du point de vue expérimental, la situation est encore assez floue, mais le calcul a permis de justifier une loi empirique intéressante établie par Vincent et Tadros.

2) *Dynamique des solutions de polymères*

a) *Lois d'échelle dynamique* (P.-G. de Gennes)

On a proposé certaines lois simples pour les solutions semi-diluées quand la friction monomère solvant est dominante, qui ont été soumises tout récemment à des tests expérimentaux : diffusion de lumière (Saclay) et diffusion de neutrons (Grenoble). Il semble que les exposants anormaux prédits ne soient pas trop éloignés de ceux qui sont mesurés ; mais la discussion théorique devra à l'avenir être raffinée pour inclure les effets de friction monomère/monomère.

b) *Déformation des chaînes sous écoulement* (S. Daoudi)

L'étude précédente (1975) de la déformation d'une chaîne en gradient de vitesse longitudinal alternatif a été appliquée pour interpréter des expériences d'écoulement de solutions diluées des polymères en milieu poreux. D'autre part, des expériences d'écoulement de solutions aqueuses de polyacrylamide à travers un capillaire de section variable périodiquement sont actuellement en cours à l'Institut Français du Pétrole en collaboration avec G. Chauveteau, et devraient nous permettre une autre comparaison avec la théorie.

Pratiquement, on a le plus souvent des solutions semi-diluées où les molécules sont enchevêtrées. On examine actuellement les déformations de ces systèmes en cisaillement simple et en écoulement élongationnel.

c) *Comportement dynamique d'une chaîne déformée* (Ph. Pincus)

Nous avons étudié les modes internes d'une chaîne fortement étirée (cas où la distance bout à bout est plus grande que le rayon de la pelote libre), en tenant compte à la fois des interactions de volume exclu et des interactions hydrodynamiques. On peut démontrer qu'il y a une seule longueur d'écran pour les deux types d'interactions, ce qui permet d'utiliser des arguments de lois d'échelle pour en déduire la dépendance de la largeur du pic en diffusion quasi élastique incohérente de neutrons.

d) *Chaîne dissoute dans un mélange de solvant* (P.-G. de Gennes)

On a prédit un effet remarquable lorsque les deux solutions sont proches d'un point de démixtion : il existe alors une attraction entre monomères de la chaîne solutée, qui décroît en gros comme l'inverse de la distance (attraction analogue à un couplage gravitationnel !). Des expériences sont en cours à Strasbourg pour renforcer ou infirmer ces idées.

Publications

S. DAOUDI, *Régimes transitoires simples de fortes déformations d'une macromolécule (J. de Phys., 36, p. 1285, 1975).*

— *Interprétation d'expériences sur des solutions diluées de polymère en milieu poreux (J. de Physique, 37, L-41, 1976).*

P.-G. DE GENNES, *Reptation of stars (Journal de Phys., 36, p. 1199, 1975).*

— *On a relation between percolation theory and the elasticity of gels (Journal de Phys., 37, L-1, 1976).*

— *Conformation of a polymer chain in certain mixed solvents (Journal de Phys., 37, L-59, 1976).*

— *Large scale organisation of flexible polymers (Israël J. Chem., 14, p. 154, 1975).*

— *Molecular films of block copolymers : theoretical equation of state (à paraître).*

— *Dynamics of entangled polymer solution : I - The Rouse model ; II - Inclusion of hydrodynamic interactions (à paraître).*

— *Scaling theory of polymer adsorption (à paraître).*

P.-G. DE GENNES, P. PINCUS, R. M. VELASCO et F. BROCHARD, *Scaling theory of polyelectrolyte conformation (Journal de Physique, à paraître).*

IV - AUTRES ACTIVITES

1) *Etude du mécanisme de transport actif du calcium dans une membrane musculaire (C. Taupin avec P. Champeil, F. Bastide et C. M. Gary-Bobo du laboratoire de Physiologie cellulaire)*

Nous avons choisi d'étudier une membrane musculaire, le « réticulum sarcoplasmique » qui est particulièrement riche en une protéine de transport de Ca^{2+} , appelée ATPase car simultanément au transport elle hydrolyse de l'ATP.

Au cours de cette année il a été montré que le Ca^{2+} induisait un changement du spectre d'un marqueur fixé aux protéines de la membrane lorsque sa concentration dépassait une certaine concentration critique. Cette concentration en Ca^{2+} correspond justement à celle qui déclenche l'hydrolyse de l'ATP couplée au transport.

Or, il est intéressant de noter que l'ATPase peut, suivant les conditions, hydrolyser ou synthétiser de l'ATP et que certaines expériences semblent montrer que c'est la nature de l'ion présent (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) qui détermine le sens de la réaction. L'effet des ions serait, suivant nos résultats, un changement de conformation de la protéine.

2) *Propriétés thermiques des solides diélectriques amorphes à très basse température* (P. Levinson et J. Jouffroy)

Pour les températures de l'ordre de 1°K , la chaleur spécifique des amorphes diélectriques croît linéairement avec la température, et la conductibilité thermique croît comme le carré de la température, alors que, dans les solides cristallins de même nature chimique, ces grandeurs varient comme T^3 . Cependant les expériences récentes de Lasjaunias ont montré que ce sont bien les phonons qui sont responsables de la conductibilité thermique dans les amorphes.

Le modèle d'Anderson rend compte de ces propriétés spécifiques des amorphes en considérant que les phonons y sont couplés avec une population de spins fictifs (systèmes à deux niveaux). L'atténuation des ondes ultrasonores confirme la valeur de représentation de ce modèle qui rend compte de l'effet de saturation observé. Il prévoit en outre de longs temps de relaxation pour certains de ces couplages. Si ce modèle est valable, les mesures de chaleurs spécifiques en temps très court (de l'ordre de $10 \mu\text{s}$) doivent donner des valeurs de la chaleur spécifique d'autant plus faibles que la mesure a une durée plus courte.

Nous cherchons à mettre en évidence ce phénomène par la méthode des impulsions de chaleur appliquée précédemment aux cristaux. D'autre part, la saturation de l'atténuation ultrasonore a été mise en évidence par Joffrin et Levelut pour une fréquence maximum de 160 Hz ; nous cherchons à prolonger cette observation pour les fréquences de 100 à 1 000 GHz qui composent les impulsions de chaleur.

Nous avons étudié la possibilité de produire des impulsions balistiques avec un laser éclairant une couche mince métallique normale ou supraconductrice. Ne disposant pas d'un laser déclenché nous avons étudié les possibilités offertes par les diodes-laser à l'arséniure de gallium, la mise en œuvre en a été assez rapide : on a obtenu un signal caractéristique des phonons sur un détecteur bolométrique. Malheureusement ce signal est noyé sous des parasites dont l'élimination requiert des moyens électroniques dont nous ne disposons pas. C'est pourquoi nous nous orientons vers un couplage par fibres optiques et lentilles beaucoup moins coûteux : un générateur de courant qui peut être construit au laboratoire et des éléments optiques simples.

A l'aide de ce dispositif on pourrait étudier le spectre des phonons émis par une couche supraconductrice mince, et, si les prévisions de la littérature sont correctes, on disposerait d'une source de phonons dont le spectre présente un pic au voisinage du gap du supraconducteur illuminé. Ainsi, les défauts situés dans une bande d'énergie donnée pourraient être saturés plus sélectivement que par une simple impulsion de chaleur créée dans un film résistant.

Publications

J. JOUFFROY et P. LEVINSON, *Conical refraction and acoustical activity in quartz* (in *Phonon Scattering in Solids*, p. 389, Challis ed. Nottingham University, 1975).

C. TAUPIN, M. DVOLAITZKY and C. SAUTEREY, *Osmotic pressure induced pores in phospholipid vesicles* (*Biochemistry*, 14, p. 4771, 1975).

P. CHAMPEIL, F. BASTIDE, C. M. GARY-BOBO and C. TAUPIN, *Spin-labelled Sacroplasmic reticulum vesicles : Ca^{2+} induced spectral changes* (*F.E.B.S. lett.*, 63, p. 270, 1976).

DISTINCTIONS

P.-G. DE GENNES a été élu membre étranger de la « American Academy of Arts and Sciences » (1976).