

## Physique de la matière condensée

M. Pierre-Gilles DE GENNES, professeur

### A) ENSEIGNEMENT

#### *Cours « Percolation, gelation et transition vitreuse »*

Les phénomènes de *percolation* concernent la géométrie d'amas formés de façon aléatoire, et en particulier l'apparition d'un amas infini au delà d'un certain seuil. Dans la première partie du cours, on a rappelé les propriétés géométriques et statistiques des amas, en insistant sur le voisinage du seuil, où les amas sont grands et où leur comportement devient universel. En particulier, on a insisté sur la distribution en taille des amas, qui a été élucidée par D. Stauffer. Les applications de ces idées générales sont extrêmement nombreuses : on en a présenté ici quelques-unes qui ouvrent des possibilités nouvelles.

1) *Les écoulements de suspensions passives* jouent un rôle important dans le génie chimique et dans d'autres domaines appliqués. Nous avons proposé une interprétation des « écoulements bouchon », observés à assez forte concentration dans ces suspensions, par un phénomène analogue à la percolation. Le point essentiel est que (pour des sphères suffisamment grandes, où le mouvement brownien est négligeable) sous écoulement, deux sphères dures peuvent entrer en contact, et rester en contact, pendant un temps infini : ce processus engendre des amas, et au-dessus d'un certain seuil, il apparaît un amas infini. Dans ce régime on attend une hydrodynamique à deux fluides qui conduit très naturellement à des écoulements bouchon. Il reste de nombreux points à éclaircir, mais l'idée d'amas infinis peut éclairer ce domaine d'un jour nouveau.

2) *La conductivité de microémulsions* eau/huile varie très brutalement avec la concentration : elle a été étudiée expérimentalement et théoriquement par M. Laguës. Si les gouttelettes conductrices étaient immobiles, on pourrait penser à un comportement relativement banal de percolation. Mais Laguës a remarqué que si elles se déplacent suffisamment vite, une situation nouvelle

apparaît : c'est la « percolation brassée » qui conduit à de nouveaux exposants de transport, en assez bon accord avec les données sur le système eau/cyclohexane + détergent (SDS) + cosurfactant (alcool). Cette suggestion est encore assez conjecturale, mais elle ouvre un nouveau secteur d'études.

3) *La transition sol-gel* a été longtemps décrite par les classiques (Flory, Stockmayer, Gordon) au moyen d'une « approximation des arbres » qui ignore les effets de volume exclu et les cyclisations. Cette approximation suffit pour localiser le seuil de la phase gel, mais ne donne probablement pas les bons exposants près du seuil. Pour des systèmes très concentrés, un modèle de percolation peut être préférable, et cette notion commence à être admise par les physicochimistes. Mais il y a des cas plus subtils :

— réticulation de longues chaînes dures préformées : dans ce cas on attend les exposants classiques ;

— polycondensations ramifiées en présence de solvant. Ici le pontage chimique joue toujours le rôle d'une interaction attractive entre monomères, et peut induire une *précipitation* (avant la gélation) ou une *microphase* (après gélation). On a essayé de classer ici ces notions sur des exemples simples.

Enfin la dernière partie du cours a été consacrée à une revue sur l'état *vitreux*, qui est un état figé conceptuellement voisin d'un réticulat. On a présenté la situation des verres covalents, polymériques, métalliques... et aussi celle des verres de spin, qui permettent d'introduire simplement le concept de *frustration* dû à G. Toulouse. Le cours s'est terminé par un inventaire (tentatif) des variables pertinentes pour différents systèmes figés ; pour l'avenir on pourrait envisager la construction systématique d'équations cinétiques couplant ces variables — en particulier pour le cas des gels physiques ou l'association entre chaînes se fait par des portions d'hélices : nous espérons revenir à ces questions dans un cours futur.

P.-G. de G.

## B) TRAVAUX DU LABORATOIRE

### I. — *Polymères*

#### 1) *Dynamique des solutions semi-diluées*

(C. Destor, H. Hervet, L. Léger, F. Rondelez)

En solution semi-diluée les chaînes se recouvrent et forment un filet statistique de maille  $\xi$ , variable avec la concentration. Dans ce régime, nous

avons étudié d'une part la portée des interactions hydrodynamiques dites de back flow, d'autre part le temps de désenchevêtrement d'une chaîne. A chaque fois nos résultats expérimentaux obtenus par ultracentrifugation analytique et par diffusion de lumière en Rayleigh forcé ont permis de vérifier certaines lois d'échelle.

a) Les interactions hydrodynamiques sont écrantées au delà d'une distance qui est identique à la maille du réseau  $\xi$ .

b) L'auto diffusion d'une chaîne marquée se fait par un processus de reptation. La chaîne doit respecter les contraintes topologiques imposées par l'ensemble des autres (par exemple, 2 chaînes ne peuvent se couper). Pour se déplacer la chaîne doit se faufiler le long d'un tube défini par ses voisines.

Nous avons commencé à analyser l'influence du mouvement des chaînes du réseau (réorganisation du tube) sur la diffusion de la chaîne marquée en utilisant des mélanges de chaînes de longueur différente. Nous avons également démarré des expériences en mauvais solvant où les chaînes prennent des configurations plus compactes et où les enchevêtrements peuvent avoir des propriétés singulières (auto-enchevêtrement).

## 2) Chaînes en situation de confinement (D. Cannell, F. Rondelez)

Nous avons étudié la probabilité de passage d'une chaîne de rayon de gyration  $R_G$  à travers des pores microscopiques de taille  $d$  percés dans une membrane plastique. En solution diluée, nous avons observé que la membrane cesse d'être perméable aux chaînes, lorsque le rapport  $R_G/d$  est supérieur à l'unité. Toutefois la membrane redevient perméable en solution semi-diluée lorsque la concentration en chaînes est suffisante pour que la longueur caractéristique  $\xi$  devienne inférieure à  $d$ . Ce résultat remarquable est en bon accord avec une prédiction théorique récente de Brochard - Daoudi - De Gennes. Il devrait également être utile pour comprendre les mécanismes de la récupération assistée du pétrole lorsqu'on cherche à déplacer l'huile confinée dans des roches poreuses par une solution d'eau chargée en polymères.

## 3) Travaux théoriques

a) *Dynamique des chaînes flexibles en phase fondue*  
(M. Daoud, P.-G. de Gennes)

Après de longues hésitations, nous concluons que le processus de *reptation* l'emporte toujours sur le processus de *renouvellement du tube*. Pour le cas

d'une très longue chaîne en solution parmi d'autres plus courtes, il y a une compétition intéressante entre reptation et enchevêtrement hydrodynamique global.

b) *Ecoulements viscométriques de polymères enchevêtrés*

(P.-G. de Gennes)

Avec des parois lisses et non absorbantes, nous prévoyons qu'un polymère à une *vitesse de glissement* finie à la paroi, et que la loi de Poiseuille ne s'applique pas du tout aux capillaires de diamètre inférieur au millimètre. Il n'y a pas d'expériences complètes dans ce domaine, mais des résultats de Ouibrahim sur solutions suggèrent effectivement un glissement.

c) *Self diffusion dans un système en cours de gélation*

(P.-G. de Gennes)

On propose une loi pour la viscosité à différentes échelles spatiales et on analyse ses conséquences pour la self diffusion d'un amas près de la transition sol gel. Les mesures seront peut-être faisables par effet Rayleigh stimulé.

d) *Conformations de polymères fondus dans des pores*

(F. Brochard, P.-G. de Gennes)

Nous avons corrigé ici une erreur ancienne de De Gennes et Daoud et discuté les différents régimes présents selon que la chaîne est idéale ou non, confinée ou non, etc.

e) *Réticulation de mélanges peu compatibles* (P.-G. de Gennes)

Un mélange de deux types de chaînes A et B peut être stabilisé par réticulation. Ce problème, qui a un intérêt industriel, a été étudié ici au moyen d'un modèle très simple, fondé sur une analogie électrostatique.

f) *Gels gonflés par un solvant nématogène* (F. Brochard)

On prévoit ici deux propriétés intéressantes : 1) Forte biréfringence par traction près de la température de clarification du solvant pur. 2) Expulsion du solvant en dessous de cette température.

g) *Autres travaux de physique statistique*

M. FISHER, P.-G. DE GENNES, *Phénomènes aux parois dans un mélange binaire critique* (C.R. Acad. Sc. Paris, 287, octobre 1978).

P.-G. DE GENNES, *Ecoulements « bouchon » en physique de suspensions : modèle de percolation* (*Journal de Physique*, 40, 783, 1979).

PUBLICATIONS

D. LANGEVIN, F. RONDELEZ, *Sedimentation of large colloidal particles through semi-dilute polymer solutions* (*Polymer*, Londres, 19, 875, 1978).

C. DESTOR, F. RONDELEZ, *Sedimentation of Polymers in good solvents* (A paraître dans *Polymer Letters*, 1979).

H. HERVET, L. LÉGER, F. RONDELEZ, *Self diffusion in polymer solutions : a test for scaling and reptation* (A paraître dans *Phys. Rev. Lett.*, 1979).

C. DESTOR, F. RONDELEZ, *Sedimentation of polystyrene-cyclohexane solutions close to the theta temperature* (*Preprint*, 1979).

J. MAGUIRE, F. RONDELEZ, *Hindered rotational diffusion in solutions of rod-like viruses* (*Preprint*, 1979).

C. DESTOR, *Etude des propriétés dynamiques des polymères en solution par ultracentrifugation analytique* (Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, 21 mai 1979).

C. DESTOR, D. LANGEVIN, F. RONDELEZ, *Cross-over between semi-dilute and dilute solution behavior of flexible polymers as determined by ultraviolet spectrometry* (*Polymer Letters*, 16, 229, 1978).

P.-G. DE GENNES, *Effects of cross-links on a mixture of polymers* (*Journal de Physique - Lettres*, 40 L 69, 15 février 1979).

— *Incohérent scattering near a sol gel transition* (*Journal de Physique - Lettres*, 66, 10, 82-35, mars 1979).

— *Ecoulements viscométriques de polymères enchevêtrés* (*C.R. Acad. Sc. Paris*, 288, 9 avril 1979).

— *Remarques sur les contributions des Physiciens en biologie* (Colloque d'intérêt général du 3<sup>e</sup> cycle de la Physique en Suisse Romande, Nyon (VD), 9 décembre 1978, rapport non publié).

— *Sur le pouvoir torsadant des molécules chirales* (Rapport non publié).

— *La matière et ses artisans* (*La Recherche* n° 100, mai 1979).

F. BROCHARD et P.-G. DE GENNES, *Conformations de polymères fondus dans des pores très petits* (*Journal de Physique - Lettres*, à paraître).

M. DAUD et P.-G. DE GENNES, *Some remarks of the dynamics of polymer melts* (A paraître au *J. Polymer Science*).

J.F. JOANNY, L. LEIBLER, P.-G. DE GENNES, *Effects of polymer solutions on colloidal stability* (A paraître).

S. DAOUDI et F. BROCHARD, *Flows of flexible polymer solutions in pores* (*Macromolecules*, 11, 4, p. 751, août 1978).

F. BROCHARD, *Viscosities of dilute polymer solutions in nematic liquid crystals* (*J. of Polymer Physics Sc.*, juin 1979).

## II. — Amphiphiles et interfaces

### 1) *Etude de microémulsions concentrées (rapport eau/huile grand)* (M. Laguës, R. Ober, C. Taupin)

Rappelons que les microémulsions sont des systèmes de type « pseudo-ternaire » (eau, huile, 1 ensemble de tensioactifs : souvent 1 savon + 1 alcool du type  $C_4$  à  $C_6$ ). Ces liquides transparents, isotropes, peu visqueux ont la propriété d'exister dans un grand domaine de composition et en particulier de concentration relative eau/huile. On sait que les deux constituants non miscibles (eau/huile) sont très finement dispersés l'un dans l'autre mais l'organisation de la structure (gouttelettes, phase bicontinue) est mal connue.

L'étude des systèmes dilués effectuée précédemment a montré la validité du modèle de gouttelettes eau/huile pour les systèmes riches en huile et permis de préciser la répartition spatiale des divers constituants.

#### — *Inversion de structure :*

En utilisant la technique du contraste variable en diffusion des neutrons, nous avons ainsi observé qu'il était possible d'augmenter le nombre des gouttelettes jusqu'à ce qu'elles occupent une fraction volumique de 0.64 (ce qui correspond à l'empilement compact aléatoire) sans que leur structure soit modifiée. Ce comportement est très différent de celui des systèmes (amphiphile-eau) qui se caractérise par une grande variété de phases (du type micelle sphérique → micelle allongée → phase hexagonale → lamellaire → ...) lorsque l'on augmente le rapport savon/eau. Au delà de cette fraction volumique, la structure de la microémulsion s'inverse, l'eau devenant la phase extérieure. Notons qu'il n'y a pas de symétrie entre les systèmes eau/huile et huile/eau, le second semblant caractérisé par une plus grande polydispersité en taille des micelles constituantes.

#### — *Phénomène de percolation :*

Cette étude de la structure (avec R. Ober) a été effectuée simultanément à une étude de la conductivité basse fréquence de ces systèmes (par

M. Laguës au cours d'un séjour d'un an au laboratoire). La conductivité varie de 5 à 6 ordres de grandeurs lorsque la fraction volumique occupée par les gouttelettes passe de 0.01 à 0.6. En particulier, elle varie de 2 ordres de grandeurs au voisinage de 0.15. Ceci nous a conduit à comparer ces effets à ceux prédits par un modèle de percolation. L'accord est bon et met en évidence un mécanisme de conductivité par l'interface. Il est remarquable que le rayon qui correspond au contact des gouttelettes est le rayon « chimique ». Une analyse détaillée du comportement avant le seuil a mis en évidence un phénomène nouveau de « percolation brassée » (M. Laguës).

2) *Etude de la dynamique moléculaire dans les mélanges savon/eau par diffusion et diffraction des neutrons lents*

(J. Jouffroy, P. Levinson)

L'étude porte sur des échantillons de palmitate de potassium ou de stéarate de potassium en divers points du diagramme de phase savon/eau : gel, cristaux liquides de type smectique ou nématique, phase micellaire. La diffusion quasi-élastique des neutrons lents et leur diffraction donnent des renseignements complémentaires : la première est reliée à des paramètres tels que coefficient de diffusion, rayon de gyration, fréquence de rotation, la seconde permet d'évaluer le volume occupé par les divers groupements d'atomes. Pour séparer les contributions des divers groupements d'atomes aux diagrammes ou aux spectres obtenus nous avons préparé des molécules sélectivement deutérées : chaîne protonée à méthyle deutéré, chaîne deutérée protonée en  $\alpha$  de la tête polaire, etc. Et nous opérons tantôt avec de l'eau lourde tantôt avec de l'eau normale.

L'analyse des spectres de diffusion quasi-élastique est faite par ajustement avec des modèles dynamiques qui mettent en jeu pour les diverses parties de la molécule une diffusion de translation et une rotation.

Les expériences sont faites à l'Institut Laue-Langevin de Grenoble (spectromètre I.N. 5, diffractomètre D 16). Une première série de résultats a été obtenue en septembre 1978. Une deuxième série de mesures a été faite en mai 1979. Toutes ces données sont encore en cours d'interprétations. Cependant on peut faire déjà un certain nombre de remarques :

— à 30 °C (gel) : Dans les phases très concentrées en savon (78 %) la contribution du mouvement du méthyle est dominante dans le spectre observé : la chaîne semble immobile.

Pour une concentration en savon de 70 % à 30 %, un mouvement de rotation rapide ( $\tau \sim 10^{-11}$  s) apparaît qui intéresse une partie plus grande

de la chaîne. On n'observe pas de translation même pour une concentration de 30 % seulement.

— à 70 °C (cristal liquide) : Dans les phases concentrées qui sont alors lamellaires à chaîne liquide, la rotation de la chaîne apparaît sans translation. Dans les phases médianes (de type nématique) on observe une diffusion de translation très rapide.

Le mouvement de l'eau révèle partout l'existence d'eau liée :

— dans les phases concentrées en savon à 30 °C (le seul mouvement de l'eau qui apparaît à basse température est de type rotation) ;

— dans les phases de concentrations en savon moyennes, la translation de l'eau qui apparaît à basse température est de type rotation) ;

— dans les phases micellaires, on observe très nettement un certain pourcentage d'eau liée à la micelle.

Nous avons fait également des mesures sur l'hexadécane et sur des mélanges stéarate de potassium - octadécanol - eau qui nous permettront, espérons-nous, de comparer les mouvements observés à ceux des chaînes libres de même longueur et d'évaluer l'influence de la répulsion entre tête polaire sur cette dynamique.

### 3) *Protection des émulsions par films polymériques*

(M. Bredimas et M. Veysie)

Nous avons poursuivi l'étude d'émulsions d'alcane dans l'eau, stabilisées par polymérisation réticulante de composés diacryliques absorbés à l'interface eau-huile ; nous avons en particulier essayé de préciser les mécanismes réactionnels par une analyse de l'évolution des spectres d'adsorption UV au cours de la polymérisation (bandes  $c = c$  et  $c = o$ ) ; nous avons ainsi déterminé la cinétique de polymérisation linéaire, ainsi que la fraction de monomère engagée dans le « gel » en fonction du temps de réaction.

Nous avons mesuré la résistance interfaciale de la membrane en utilisant deux diesters adsorbés de formule chimique et de conformation différentes. Il est apparu que la résistance interfaciale dépend sensiblement de la polarité de la molécule, pour les émulsions initiales (non polymérisées) ; par contre, nous avons obtenu la même loi de comportement en fonction du taux de polymérisation, ce qui confirmerait un modèle essentiellement géométrique pour la perméabilité du réseau interfacial.

L'étude des propriétés rhéologiques de ces suspensions a été faite en écoulements stationnaires, de type Couette et Poiseuille. Pour l'essentiel, nous avons mis en évidence des effets non Newtoniens, corrélés à la déformation des particules et caractérisés par une valeur critique du taux de



cisaillement  $\dot{\gamma}_C$ . Cette valeur varie comme l'inverse de la viscosité de la phase continue, et comme le carré du rayon des globules ; elle dépend enfin exponentiellement du temps de polymérisation de l'interface.

#### 4) *Interface des composites* (M. Dvolaitzky, C. Taupin)

On a vérifié sur des noirs de carbone contenant environ 140  $\mu\text{E}$  par gramme de fonctions oxygénées acides de surface qu'il était possible de greffer une chaîne organique par estérification des groupes carboxyliques. Les expériences ont été conduites avec deux types d'alcool de longueur différente, possédant par ailleurs un groupement nitroxyde paramagnétique afin de suivre la réaction par R.P.E. Les spectres des noirs obtenus après estérification révèlent, à côté du signal de carbone, les 3 raies caractéristiques du radical nitroxyde. Leur comparaison indique une plus grande mobilité du groupe nitroxyde, lorsque celui-ci est le plus éloigné de la surface du carbone support.

Ces expériences confirment que l'échec du greffage sur des fibres de carbone ou de graphite est dû au très faible taux de fonctions oxygénées de surface de ces dernières.

Pour cette raison, d'autres méthodes de greffage ont été tentées sur des fibres : libération des oxydes de surface par pyrolyse sous vide et cyclo-addition de substrats oléfiniques sur la surface « nettoyée ». Les fibres ont été chauffées à 1 000° sous  $10^{-3}$  Torr puis soumises aux vapeurs de chlorure d'acryloyle. Après une tentative d'estérification par des alcools nitroxydes, on n'a pas observé de spectre caractéristique des fibres greffées par R.P.E.

#### 5) *Publications*

C. TAUPIN, J.-P. COTTON, R. OBER, *Structure of Microemulsions : Use of the Variable Contrast Method Applied to Neutron Scattering* (*J. Appl. Cryst.*, 11, 613, 1978).

A.M. CAZABAT, M. LAGUËS, D. LANGEVIN, R. OBER, C. TAUPIN, *Etude, par diffusion de la lumière, d'une microémulsion eau-cyclohexane-dodécyl-sulfate de sodium-pentano 1* (*C.R. Acad. Sc. Paris, série B* 25, t. 287, 10 juillet 1978).

C. SAUTEREY, C. TAUPIN, M. DVOLAITZKY, *Effet de charge sur le pouvoir solubilisant et la structure de microémulsions à tensioactif anionique* (*C.R. Acad. Sc. Paris, série C*, t. 287, 11 septembre 1978, 77, 1978).

M. DVOLAITZKY, M. GUYOT, M. LAGUËS, J.-P. LE PESANT, R. OBER, C. SAUTEREY, C. TAUPIN, *A Structural Description of liquid particles dispersions : Ultracentrifugation and small angle neutron scattering studies of microemulsions* (J. Chem. Phys., 69, 7, 3279, 1978).

M. LAGUËS, R. OBER, C. TAUPIN, *Study of Structure and Electrical Conductivity in Microemulsions : Evidence for Percolation Mechanism and Phase Inversion* (J. de Physique - Lettres, 39 L 487, 1978).

### III. — Cristaux liquides

#### 1) *Solution de polymères dans les nématiques*

(A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssie)

Une première étape de cette étude avait permis de déterminer expérimentalement les conditions de solubilisation de chaînes flexibles en solvant nématique. Les résultats nouveaux concernent d'une part les diagrammes de phase de tels systèmes, d'autre part des mesures physiques permettant de déterminer l'anisotropie des chaînes solubilisées.

##### a) *Diagrammes de phase*

Nous avons mis en évidence un processus de démixtion qui apparaît à partir d'une phase nématique homogène, quand on baisse la température. On aboutit ainsi à un diagramme de phase assez complexe, le domaine biphasique isotrope-nématique venant intercepter la courbe de coexistence de démixtion.

##### b) *Influence du polymère sur les contacts physiques du nématique*

L'étude de la dynamique d'une transition de Fredericks nous permet de déterminer un coefficient d'élasticité et un coefficient de friction du nématique. Alors que le premier reste constant, le second est très sensible à la présence des chaînes, conformément à un modèle de F. Brochard. Une étude par plusieurs couples nématique-polymère, en fonction de la concentration et de la masse moléculaire  $M$  suggère que le coefficient de friction croît comme  $c M^{0.5}$ .

##### c) *Etude des dimensions de la chaîne par diffusion des neutrons*

(en collaboration avec R. Ober)

Nous avons fait une expérience à l'I.L.L. sur le faisceau D 17 ; l'échantillon (PS hydrogéné dans un nématique deutéré) est orienté par un champ

magnétique  $H$ , et on mesure la diffusion aux petits angles des deux directions, parallèles et perpendiculaires à  $H$ .

Malgré une assez grande dispersion des points expérimentaux dus à la faiblesse du rapport signal/bruit, nous avons pu évaluer le rayon de gyration en phase isotrope, et mettre en évidence une anisotropie en phase nématique.

d) *RMN haute résolution* (en collaboration avec B. Cabane)

Nous avons observé le spectre des deutons à 44 MHz, dans un système PS deutéré-nématique hydrogéné. La situation est assez complexe du fait de l'existence de plusieurs types de deutons dans la chaîne. On observe toutefois un élargissement du spectre de résonance à la transition isotrope-nématique ; dans la phase nématique, la largeur du spectre varie, en fonction de la température comme le paramètre d'ordre du cristal limpide. Ces expériences au RMN semblent donc prometteuses pour déterminer le degré d'orientation de la chaîne, en utilisant des chaînes deutérées sélectivement.

2) *Phénomène de transport dans les cristaux liquides*

(W. Urbach, H. Hervet, F. Rondelez)

Nous avons interprété nos mesures antérieures de conductivité thermique en utilisant une extension de la théorie d'Eyring aux milieux anisotropes. Cette théorie est basée sur la notion de volume libre. Dans les phases mésomorphes, nous avons supposé de plus que le volume libre est différent suivant les directions parallèle ou perpendiculaire à l'axe d'alignement moléculaire. Nous avons pu retrouver nos résultats expérimentaux avec une bonne précision et expliquer notamment pourquoi l'anisotropie thermique augmente avec le rapport de forme géométrique des molécules. Ce travail a été fait en collaboration avec L. Benguigui du Technicon Institute, Haïfa, Israël.

Nous avons poursuivi nos mesures de diffusion massique dans les phases nématiques par la méthode du Rayleigh forcé. Nous avons en particulier mis en évidence l'influence du laser d'analyse sur le temps de vie du marqueur photochrome. Il faut utiliser des puissances inférieures à  $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  pour ne pas perturber les mesures.

3) *Nouveaux matériaux* (J. Billard)

a) *Structure mésogène polyvalente*

Pour préparer un cristal liquide ayant une propriété donnée, il est nécessaire parfois d'introduire dans la molécule des groupements atomiques, qui pris

isolément, sont incompatibles avec l'état mésomorphe. Nous savons maintenant, sur la base de nos expériences des années précédentes, qu'il suffit d'adjoindre à un tel groupement un autre groupement à caractère mésogène suffisamment marqué pour obtenir un cristal liquide qui présente la propriété cherchée.

#### b) *Mélanges de mésogènes*

Dans de nombreux cas simples les propriétés des mélanges de deux substances mésogènes à molécules de forme allongée peuvent être prévues à partir des propriétés des constituants, leur comportement est qualifié d'« idéal ». Nous avons montré que ces règles s'appliquent aussi à des mélanges de substances mésogènes dont les molécules ont la forme de disques plats.

Certains auteurs, en se fondant sur quelques exemples avaient conclu que la mésophase de type smectique est favorisée dans les mélanges au détriment de la mésophase de type nématique si la molécule de l'un des deux constituants comporte un groupement fortement dipolaire à l'une de ses extrémités. Des observations plus nombreuses nous ont permis de montrer qu'il n'en est rien et que ce facteur n'est pas déterminant.

#### 4) *Propagation de rayonnements électromagnétiques dans les mésophases torses*

Certaines mésophases, comportant des molécules non superposables à leur image dans un miroir, présentent spontanément une structure torsadée. Ces milieux possèdent des propriétés optiques inhabituelles, en particulier un pouvoir rotatoire apparent. Nous avons établi que les calculs antérieurs fournissent seulement une valeur moyenne de ce pouvoir rotatoire apparent et que la rotation n'est pas proportionnelle à l'épaisseur du milieu traversé : à la valeur moyenne se superposent des fluctuations périodiques. Il était connu que le pouvoir rotatoire moyen change de signe quand la longueur d'onde du rayonnement est égale au pas de torsion. Nous avons prévu et mis en évidence une seconde inversion de signe qui nous a permis de réinterpréter des observations antérieures.

La compréhension de ces propriétés optiques nous a conduit à une polarimétrie en solvant nématique. Un corps chiral dissout dans une mésophase nématique torsadée la structure. La mesure du pas de cette torsion fournit une information comparable à celle donnée par la polarimétrie en solvant liquide, les chiralités ainsi mesurées sont distinctes.

L'ensemble de ces travaux a été effectué avec les collaborations techniques de M<sup>me</sup> F. Bonamy et de M. B. Soulestin.

### 5) Publications

J. BILLARD et L. MAMLOK (a), *Mésophases de dérivés du cyclohexane* (*Molec. Cryst. Let.*, 41, 217-222, 1978).

C. NOEL (b) et J. BILLARD, *Identification de la mésophase nématique d'une copolyazométhine par isomorphisme* (*Molec. Cryst. Let.*, 41, 269-274, 1978).

J. BILLARD, J.-C. DUBOIS (c), NGUYEN HUU TINH (c) et A. ZANN (c), *Une mésophase disquotique* (*Nouv. J. de Chi.*, 2, 535-540, 1978).

J.-C. DUBOIS (c), NGUYEN HUU TINH (c), A. ZANN (c) et J. BILLARD, *Sur la synthèse de (alcoyl ou alcoxy-4'' benzoloxy) 4-stilbènes para substitués mésogènes* (*Nouv. J. de Chi.*, 2, 647-651, 1978).

NGUYEN HUU TINH (c), A. ZANN (c), J.-C. DUBOIS (c) et J. BILLARD, *Nouvelle série de mésogènes à phase smectique F. Ordre de succession des phases smectiques* (*J. de Phys.*, 39, 1283-1286, 1978).

J. BILLARD, *Les états intermédiaires de la matière* (*Rev. Palais de la Découverte*, 66, 19-38, 1979).

A. BEGUIN (c), J. BILLARD, J.-C. DUBOIS (c), NGUYEN HUU TINH (c) et A. ZANN (c), *Discotic mesophases potentialities* (*J. de Phys.*, 40 C 3, 15-16, 1979).

M. DOMON (d) et J. BILLARD, *Ecarts à l'idéalité de solutions smectiques binaires* (*J. de Phys.*, 40 C 3, 413-418, 1979).

B. FAYOLLE (e), C. NOEL (b) et J. BILLARD, *Investigation of polymer mesophases by optical microscopy* (*J. de Phys.*, 40 C 3, 485-489, 1979).

M. WARENGHEM (d) et J. BILLARD, *Orientation mutuelle de mésophases nématiques et smectiques* (*B. Molec. Cryst. Let.*, 49, 211-216, 1979).

N. ISAERT (d), J.-P. BERTHAULT (a) et J. BILLARD, *Pouvoir rotatoire apparent des cholestériques* (*J. Optics*, à paraître).

J. MALTHETE (a) et J. BILLARD, *Une structure mésogène polyvalente* (Soumis à *Molec. Cryst.*).

S.N. PRASAD (f), S. VENUGOPALAN (f) et J. BILLARD, *Anomalous smectic mesomorphism of 4,4'-di-n-pentyloxyazoxybenzene* (Soumis à *Molec. Cryst.*).

---

(a) Laboratoire de Chimie organique des Hormones du Collège de France.

(b) Laboratoire de Physicochimie structurale et macromoléculaire, Ecole de Physique et Chimie, Paris.

(c) Laboratoire central de Recherches, Compagnie Thomson-C.S.F.

(d) Université de Lille.

(e) Centre de Recherches Rhône-Poulenc, Lyon.

(f) Raman Research Institute, Bangalore, Inde.

J. BILLARD, S. CHANDRASEKHAR (f) et B.K. SADASHIVA (f), *Miscibility studies of disc-like molecules* (Soumis à *Pramana*).

W. URBACH, H. HERVET, F. RONDELEZ, *Thermal diffusivity measurements in nematic and smectic phases by forced Rayleigh scattering* (*Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 46, 209, 1978).

F. RONDELEZ, H. HERVET, W. URBACH, *On the origin of thermal conductivity anisotropy in liquid crystalline phases* (*Phys. Rev. Lett.*, 41, 1058, 1978).

F. RONDELEZ, H. HERVET, W. URBACH, *A sensitive optical grating for flash photolysis : application to the cis-trans photochemical isomerization of azo dyes* (*Chem. Phys. Lett.*, 53, 138, 1978).

H. HERVET, W. URBACH, F. RONDELEZ, *Mass diffusion measurements in liquid crystals by a novel optical method* (*J. of Chem. Phys.*, 68, 2725, 1978).

#### SÉMINAIRES

A. SILBERBERG (Institut Weizman, Rehovot, Israël) : « Phase separation in polymer systems » (13 octobre 1978).

R.S. SCHECHTER (University of Texas, Austin) : « Surfactant adsorption and oil recovery » (17 novembre 1978).

W.H. WADE (University of Texas, Austin) : « Systematic studies of the low interfacial tension state » (17 novembre 1978).

E.T. SAMULSKI (University of Connecticut) : « Polypeptide liquid crystals ; molecular and supramolecular structural aspects » (24 novembre 1978).

S. CANDAU (Université de Strasbourg) : « Diffusion de lumière dans les gels polymériques » (27 novembre 1978).

M. BARET (Laboratoire Interfaces et Signes Biologiques, Marseille) : « Transition de phase à une interface eau/huile » (30 novembre 1978).

M. GIGLIO (C.I.S.E., Milan) : « Buoyancy driven instability in a polymer solution » (8 décembre 1978).

T. ODIJK (Université de Leiden, Pays-Bas) : « Theory of polyelectrolyte solutions » (5 janvier 1978).

B. BERKOVSKII (Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, U.R.S.S., U.N.E.S.C.O.) : « Some aspects of theoretical modeling of thermomechanics of magnetic fluids » (12 janvier 1979).

L. LEIBLER (C.E.A., Service de Physique des Solides et Résonance Magnétique, L'Orme des Merisiers) : « Séparation des microphases dans les copolymères » (2 février 1979).

D.S. CANNELL (Département de Physique, Université de Santa Barbara, Californie) : « A two dimensional gas-liquid phase transition » (2 mars 1979).

P. REMPP (C.R.M. Strasbourg) : « Synthèse de macromolécules-modèle de structure, de composition et de masse moléculaire bien définies » (16 mars 1979).

J. LIVAGE (Spectrochimie du Solide, Université P.-et-M.-Curie) : « Gels semiconducteurs d'oxyde de vanadium » (26 avril 1979).

M. LAGUËS (E.S.P.C.I., Paris) : « Structure et conductivité de micro-émulsions » (27 avril 1979).

T. TANAKA (M.I.T. Cambridge, U.S.A.) : « Gels polymériques » (2 mai 1979).

J.D. LITSTER (M.I.T. Cambridge, U.S.A.) : « The smetic A  $\leftrightarrow$  Nematic transition » (4 mai 1979).

R.J. GAYLORD (Metallurgy and Mining Engineering, University of Illinois, Urbana) : « Confined chain problems in polymer physics » (4 mai 1979).

H. GULDEN (Hoechst A.G.) : « Récupération assistée du pétrole par polymères et tensioactifs. Méthodologie et développement actuel » (10 mai 1979).

J.S. HIGGINS (Imperial College, Londres) : « Dynamics of polymer molecules studied by neutron scattering » (11 mai 1979).

G. DEUTSCHER (Université de Tel-Aviv) : « Percolation dans les couches minces de mélanges entectiques metal-semiconducteur à l'état normal et à l'état supraconducteur » (25 mai 1979).

#### MISSIONS ET CONFÉRENCES

J. BILLARD :

— « Vue actuelle des états mésomorphes ». Au séminaire général du groupe de Physique des Solides de l'Ecole Normale Supérieure (13 juin 1978).

J. Billard a participé à la Conférence internationale sur les cristaux liquides qui s'est tenue à Bordeaux du 1<sup>er</sup> au 5 juillet 1978 par sept communications :

— « Mésophases disquotiques » (A. Béguin (c), J. Billard, J.-C. Dubois (c), Nguyen Huu Tinh (c) et A. Zann (c)).

— « Structure d'une mésophase disquotique » (A.M. Levelut (g), J. Billard, J.-C. Dubois (c) et Nguyen Huu Tinh (c)).

— « Pouvoir rotatoire des cholestériques » (N. Isaert (d), J.-P. Berthault (a) et J. Billard).

— « Nouvelle série de corps à mésophases smectiques de type F. Ordre de succession des mésophases (Nguyen Huu Tinh (c), A. Zann (c), J.-C. Dubois (c) et J. Billard).

— « Identification par isomorphisme de mésophases d'une copolyazométhane et d'un copolyester » (C. Noël (b) et J. Billard).

— « Ecart à l'idéalité dans les mélanges smectiques » (M. Domon (d) et J. Billard).

— « A thermodynamic treatment based on regular solution theory for calculating binary mesogenic phase diagrams exhibiting azeotrope-like behavior » (G.R. Van Hecke (h), T.S. Canter (h), M. Domon (d) et J. Billard).

En outre, J. Billard était membre du Comité scientifique.

— « Flüssigkeitskristalle ». A la Technische Universität de Berlin (16 octobre 1978).

— « Über die nematischen, smektischen und diskotischen Phasen der Materie ». A la Gesamthochschule de Paderborn (R.F.A.) (17 octobre 1978).

— « Les états intermédiaires de la matière ». Au Palais de la Découverte (21 octobre 1978).

— « Des états de la matière partiellement ordonnés (cristaux liquides) ». A l'Ecole Supérieure de Chimie de Paris (22 mars 1979).

— J. Billard est membre du Comité des programmes du Colloque optique hertzienne et diélectriques (Lille, du 27 au 29 juin 1979).

P.-G. DE GENNES :

— Cours « Statistique des polymères flexibles ». Les Houches (août 1978).

— « The percolation concept » - « Scaling laws in polymer physics » - « Phase transitions in polymer systems » - « Confined polymers ». Exposés à l'Université Cornell (septembre 1978).

— « Effets interfaciaux et couches de déplétion dans les solutions de polymères flexibles ». C.R.M. Strasbourg (septembre 1978).

— Exposés à différents centres allemands de recherche (Heidelberg, Jülich, Köln, Braunschwig) (octobre 1978 - janvier 1979) sur la physique des polymères.

---

(g) Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud.

(h) Harvey Mudd College, Claremont, Californie.



— « Lois d'échelle en physique des polymères ». Société de Physique de Marseille. « Physique des gels » (décembre 1978).

— « Mouvement brownien des polymères flexibles ». Séminaire Louis de Broglie (mars 1979).

— « Interfacial properties of polymer solutions ». Unilever Research Center (avril 1979).

— « Phase transitions of polymers ». Conférence de Bristol sur les phénomènes critiques (avril 1979).

— « Ecoulements de polymères enchevêtrés ». Colloque de rhéologie des polymères ». Les Houches (avril 1979).

— « Progrès récents en physique des polymères flexibles ». Journées Magat, Société de Chimie Physique (avril 1979).

— « Problèmes récents en mécanique statistique ». Trois exposés à l'Université de Lisbonne (mai 1979).

— Exposés sur la physique des macromolécules aux Universités de Linz et Vienne (Autriche) et au Centre nucléaire de Vinča (Yougoslavie) (mai 1979).

— Hommage à l'œuvre d'Einstein : le problème des marches aléatoires (Colloque Einstein, Collège de France, juin 1979).

L. LÉGER :

— « Quelques propriétés de systèmes polymériques enchevêtrés ». Colloque sur les propriétés dynamiques des polymères amorphes. Les Houches (avril 1979).

— « Recent development in the description of polymer solutions : scaling approach and some related experiments ». 3d International Symposium on continuum models of discrete systems. Freudenstadt, Allemagne (juin 1979).

F. RONDELEZ :

— « Les cristaux liquides ». Institut Supérieur d'Electronique du Nord (mars 1978).

— « Reptation in polymers ». Gordon Research Conference on polymer physics. New London, U.S.A. (juin 1978).

— « Recent developments in polymer physics ». Cours d'été au département de physique de l'Université de Boston, U.S.A. (juin 1978).

— Séjour dans le département de Physique de l'Université de Californie, Los Angeles, U.S.A. (juillet-septembre 1978).

— « Forced Rayleigh light scattering ». Bell telephone laboratories, M.I.T., Berkeley (août 1978).

— « Nouvelles méthodes en physico-chimie des macromolécules ». Ecole d'été. Les Embiez (septembre 1978).

— « Polymères en situation de confinement ». Institut français du Pétrole (mars 1979).

— « The capabilities of the forced Rayleigh light scattering ». Workshop on quasi elastic light scattering studies of fluid and macromolecular solutions. Milan, Italie (juin 1979).

H. HERVET et W. URBACH :

— « Transport properties in liquid crystals ». 7<sup>e</sup> conférence internationale sur les cristaux liquides. Bordeaux (juillet 1978).

C. TAUPIN :

— « Neutron Scattering Study of Microemulsions Neutrons and Colloids. Meeting de la Fadaray Division of the Chemical Society. Oxford, U.K. (30 mars 1979).

— « A Structural study of Microemulsions ». 53rd Colloid and Surface Symposium. American Chemical Society. Missouri Rolla, U.S.A. (13 juin 1979).

A. DUBAULT, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIE :

— « Polymères in nematic solvents ; effect on twist viscosity (Poster) ». 8<sup>e</sup> Congrès International des cristaux liquides. Bordeaux (1978).

M. VEYSSIE :

— « Molécules amphipathiques et interfaces ». Réunion A.T.P. « Interfaces » (1978).

— « Processus de polymérisation bidimensionnelle aux interfaces. Séminaire du laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université P.-et-M.-Curie (1978).

#### DISTINCTIONS

P.-G. DE GENNES a été élu à l'Académie des Sciences (Paris) et également à l'Académie des Sciences des Pays-Bas.