**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta
**Band:** 57 (1984)
**Heft:** 2

**Artikel:** Quelques états de la matière
**Autor:** Gennes, P.G. de
**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-115504

**Nutzungsbedingungen**
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

**Conditions d'utilisation**
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

**Terms of use**
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

**Download PDF:** 13.07.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch**

Helvetica Physica Acta, Vol. 57 (1984) 157–164 0018–0238/84/020157–08$1.50 + 0.20/0
© Birkhäuser Verlag Basel, 1984

# Quelques états de la matière

Par P. G. de Gennes, Collège de France, F–75231 Paris Cedex 05

(14. X. 1983)

Nous avons appris à l'école qu'il existe des solides, des liquides, et des gaz. Que, dans les solides cristallins, les molécules sont empilées de façon régulière. Que, dans un gaz, elles sont presque isolées et réparties au hasard. Le liquide, lui, pose déjà un problème plus complexe: son existence dépend des attractions à longue distnce entre molécules. Deux molécules peuvent former un état lié, assez stable à basse température. De la même façon, $10^{23}$ molécules peuvent former un état lié, que nous appelons liquide [1]. D'où cette classification en trois états de la matière, qui recouvre bien notre expérience courante.

Mais l'énorme effort de recherche des cent dernières années a fait éclater cette classification: le but du présent texte est de faire sentir, à un public interdisciplinaire, la richesse du nouveau panorama, en évitant toutefois certains discours classiques sur la relation physique-biologie, ou sur l'informatique à l'échelle moléculaire, ou sur les structures dissipatives.

## 1. Les structures 'incommensurables'

Tous les cristaux ne sont pas de simples empilements périodiques. Il peut arriver que deux types d'interaction soient simultanément présentes, et que à chaque type corresponde une période de répétition privilégiée: le conflit entre les deux interactions fait alors apparaître des objets plus complexes.

Le premier exemple de ce type, découvert par Yoshimori et Villain [2], concerne l'arrangement des moments magnétiques – par exemple dans certains métaux de la série des terres rares (Fig. 1). Une interaction entre seconds voisins favoriserait un arrangement 'antiferromagnétique' (alterné) des moments portés par les atomes $n, n+2, \ldots$ . Mais il existe en plus un faible couplage entre atomes premiers voisins qui peut, par exemple, encourager $n$ et $n+1$ à avoir des moments parallèles. Alors la disposition optimum revient à incliner un peu les moments $(n+1)$ et $(n-1)$ (qui sont presque opposés) dans la direction du moment $(n)$. Si l'angle d'inclinaison est $\varepsilon$ on engendre ainsi une structure en *hélice* avec des orientations successives

$$\theta_n = n\left(\frac{\pi}{2} - \varepsilon\right) + \text{constante}$$

La période spatiale de l'hélice $(L)$ est reliée à la distance entre atomes premiers

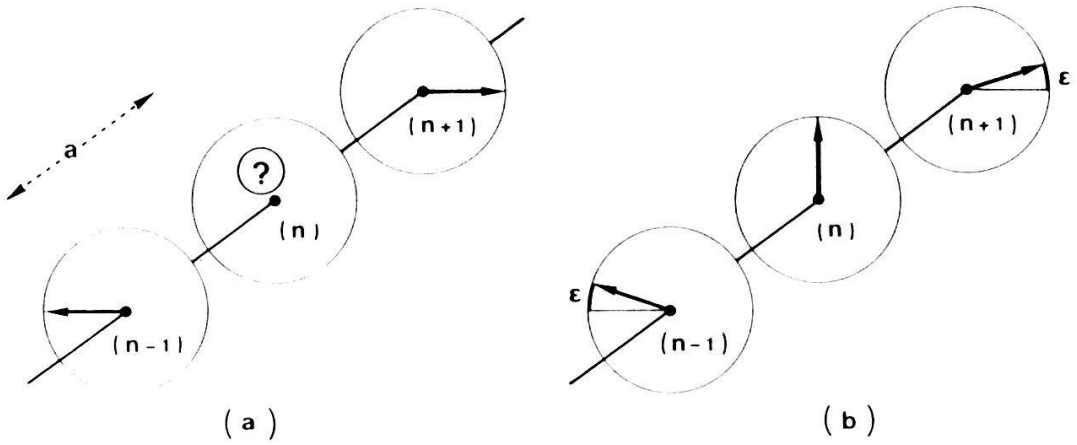


Figure 1
Origine de l'hélimagnétisme: a) les moments magnétiques seconds voisins comme $(n-1)$ et $(n+1)$ tendent à être antiparallèles; b) mais un faible couplage entre premiers voisins (avec l'atome $n$) incline leur orientation d'un angle $\varepsilon$. La construction est la même tout au long de la chaîne et conduit à une structure en hélice, de période $(L)$ en général incommensurable avec celle du réseau (a).

voisins $(a)$ par

$$L = a\frac{2\pi}{\frac{\pi}{2} - \varepsilon}$$

et elle est en général *incommensurable avec a*: dans une expérience de diffraction (par exemple avec des neutrons, qui sont sensibles aux atomes *et* aux moments magnétiques) on voit simultanément la période $a$ et la période $L$. Plus récemment, de nombreux solides incommensurables ont été découverts: dans la thiourée par example [3], il y a deux périodes (mais sans qu'il intervienne ici de moments magnétiques).

Ces structures posent d'ailleurs des problèmes théoriques subtils: la propagation des ondes (vibrations élastiques, électrons, ou autres) y est beaucoup plus complexe que dans un cristal usuel, puisque ces ondes subissent presque tout le temps des réflexions de Bragg sur une combinaison convenable des deux périodes.

## 2. Les verres

Tous les solides ne sont pas cristallins: le verre usuel, connu depuis une antiquité si reculée, est l'exemple de base de structures plus désordonnées, sans aucune période de répétition: 'amorphes'. Un verre s'obtient par refroidissement d'un liquide, et représente un *liquide figé*. Mais cet état figé est complexe:

a) il ne s'agit pas d'une phase en équilibre thermodynamique. L'état microscopique d'un verre dépend de l'histoire détaillée du spécimen (vitesse de refroidissement, cycles thermiques, etc.);

b) il n'y a pas de point de transition bien défini entre liquide et verre;

c) on peut essayer de décrire l'état microscopique par quelques paramètres simples (entropie, volume libre, . . .), mais toutes les descriptions

phénoménologiques de ce genre souffrent d'un défaut de base: il n'est pas sûr que *quelques* paramètres de ce type suffisent à caractériser l'état du système. Peut-être en faut-il vraiment une infinité (par exemple une distribution des angles de liaison. . .).

Sur le plan expérimental, la science des verres a considérablement progressé: on sait obtenir (par des procédurures de trempe ultra rapide) de très nombreuxmatériaux sous forme amorphe. Mais on manque d'un cadre conceptuel général pour décrire les verres [4]. Actuellement, certains tentent de leur associer un système (dense) de défauts topologiques [5], mais il n'est pas sûr que cette approche puisse aboutir.

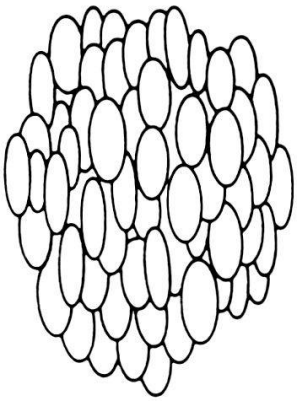

Figure 2
L'état liquid nématique, avec une orientation priviligiée des molécules, mais pas d'ordre des centres de gravité.

## 3. Les cristaux liquides

Revenons maintenant à des phases en équilibre thermodynamique. On sait maintenant, en particulier grâce à l'analyse lucide de G. Friedel [6] que, entre le cristal et le liquide, peuvent apparaître plusieurs phases intermédiaires ("mésomorphes", ou "cristaux liquides"):
- les nématiques, liquides anisotropes (Fig. 2);
- les smectiques, structures lamellaires à couches liquides (Fig. 3);
- les discotiques, structures à colonnes [7] (Fig. 4).

Du point de vue pratique, les cristaux liquides ont conduit à deux applications importantes: a) les dispositifs d'affichage (dont le principle est résumé dans la ref. 6b); b) la préparation de fibres textiles à haut module (Kevlar), par alignment de macromolécules allongées rigides en phase nématique [8].

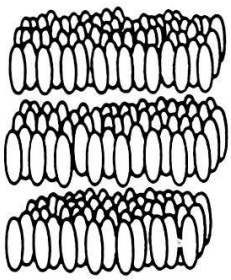

Figure 3
L'exemple le plus simple de l'état smectique ('smectique *A*') formé de couches liquides, avec une orientation privilégiée perpendiculaire aux couches.

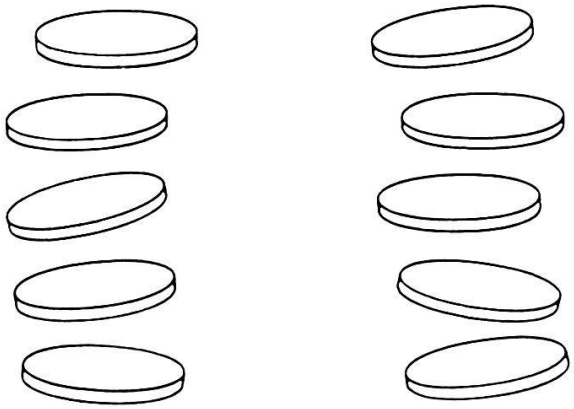

Figure 4
Un exemple simple de cristal liquide discotique: molécules plates empilées en colonnes.

## 4. Les systèmes amphiphiles

Les amphiphiles sont des molécules comportant une tête hydrophile et une queue hydrophobe (Fig. 5). Ils ont des propriétés exceptionnelles:

a) ils s'adsorbent sélectivement à un interface eau/air ou eau/huile et abaissent considérablement la tension interfaciale (d'où le nom de tensioactifs) (Fig. 5a).

b) ils forment des associations remarquables: micelles (Fig. 5b), phases lamellaires (Fig. 5c), etc. Les bicouches de la Fig. 5c apparaissent aussi dans les membranes biologiques. Jadis, on a pensé que le polymorphisme étonnamment varié des amphiphiles pouvait jouer un rôle dans les phénomènes coopératifs de membrane – mais cet espoir ne tient plus actuellement.

c) les mélanges eau-huile sont normalement très instables mais sont rendus possibles par l'addition d'amphiphiles. Ceci a une grosse importance pratique (détergents, génie chimique, pétrole, industries alimentaires) et peut être réalisé de deux façons très différentes:

– de grosses gouttes (10 microns) d'huile peuvent subsister à l'état *métastable* dans l'eau sous forme d'*émulsion* si la tension interfaciale a été suffisamment abaissée par un additif amphiphile.

– dans certains cas, les phases denses (comme celles de la fig. 5c, enrichie en

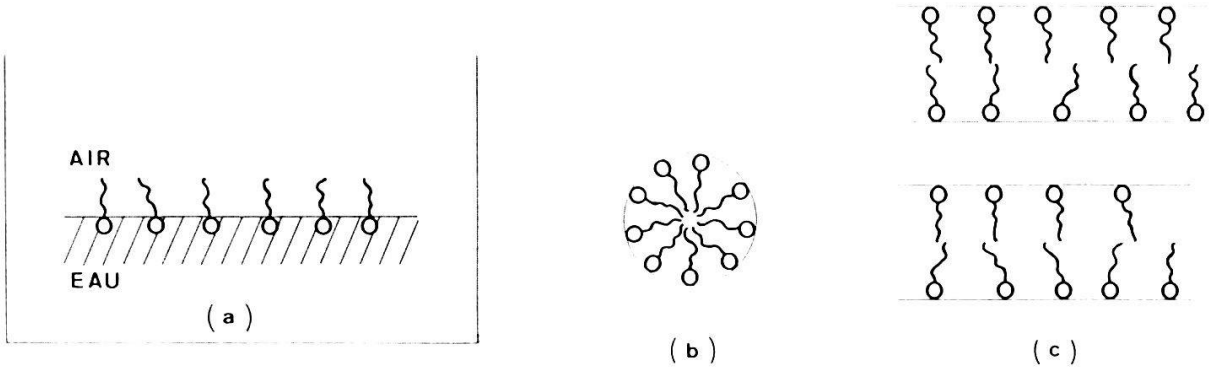


Figure 5
Quelques arrangements typiques de molécules amphiphiles: a) à l'interface eau-air; b) sous forme de micelles; c) en phase lamellaire.

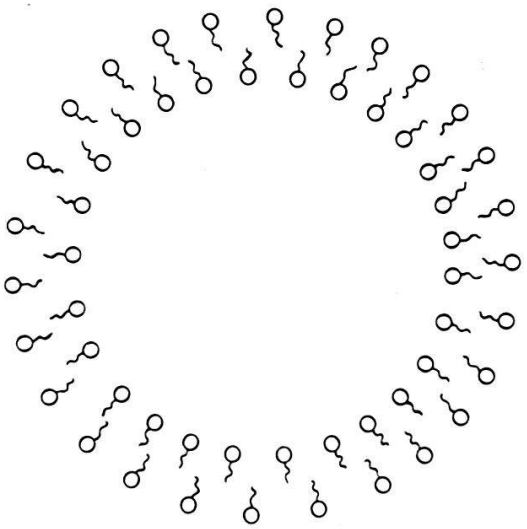

Figure 6
Une vésicule (bicouche amphiphile fermée). Les diamètres sont de quelques centaines à quelques milliers d'angströms.

huile dans la région hydrophobe) peuvent *fondre* et donner un liquide où l'eau, l'huile, et les tensioactifs sont à l'état très divisé (échelle 100 Å). Les '*microémulsions*' ainsi obtenues sont, elles, des phases en équilibre thermodynamique. Elles font l'objet d'études actives en ce moment, mais certains aspects de leurs diagrammes de phase sont encore très mystérieux [9].

Un défi ouvert pour l'avenir est l'invention d'*amphiphiles pour la métallurgie*: c'est-à-dire de molécules à deux moitiés, dont l'une préférerait s'entourer de métal fondu, et l'autre d'oxyde fondu (ou d'un autre métal). Il faudrait évidemment réaliser des molécules (ou des grains un peu plus gros) de grande stabilité chimique et thermique. Ce programme est peut-être irréalisable, mais, si il pouvait aboutir, il aurait un impact industriel considérable.

d) il faut aussi mentionner certaines structures hors d'équilibre comme les *vésicules* (Fig. 6) (obtenues par exemple par sonication d'une phase lamellaire): ce sont des boîtes assez étanches contenant un volume aqueux contrôlé: certains espèrent qu'elles pourront servir à améliorer le transport sélectif d'agents pharmacologiques vers un organe spécifique [10].

## 5. Les macromolécules flexibles

De nos jours, il est possible de synthétiser de nombreuses chaînes linéaires flexibles comme le polystyrène, le p. chlorure de vinyle, ou le polyéthylène, qui sont les trois produits de base [11] de l'industrie des plastiques:

a) à l'état fondu, ces chaînes forment un système enchevêtré avec des propriétés viscoélastiques remarquables [12];

b) au refroidissement, la plupart de ces polymères deviennent vitreux. Mais certains, dont le motif stéréochimique est suffisamment simple et régulier (comme le polyéthylène), acceptent de cristalliser (au moins partiellement). Les chaînes ont, en phase cristallisée, une conformation repliée assez étrange (Fig. 7). Le mécanisme de la cristallisation fait encore l'objet de polémiques ardentes [13].

c) on peut modifier dramatiquement les propriétés mécaniques d'un fondu en

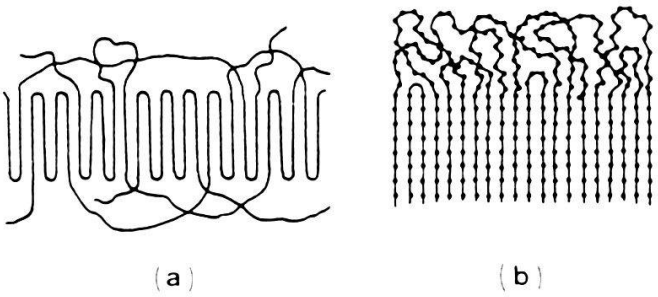


Figure 7
Deux modèles de cristallisation des polymères flexibles à partir de la phase fondue: (a) 'retour adjacent'; (b) 'switchboard'. Le choix entre (a) et (b) est encore indécis à l'heure actuelle.

*réticulant*, c'est-à-dire en attachant chimiquement (par quelques points) les chaînes entre elles: c'est l'opération de vulcanisation découverte au siècle dernier, qui est à la base de la fabrication du caoutchouc. La mécanique statistique des caoutchoucs est, elle aussi, l'objet de débats théoriques animés.

d) un système réticulé peut être gonflé par un solvent, et devient alors un *gel*, avec des propriétés physiques remarquables: à l'échelon local (5 Å) un gel se comporte comme un liquide mais, macroscopiquement, c'est un solide élastique. Les gels sont importants pour les industries alimentaires, et aussi pour la fabrication des lentilles de contact souples [14].

## 6. Les macromolécules hydrosolubles

Elles ont une importance spéciale, et aussi l'intérêt particulier de pouvoir porter des groupes ionisables (polyélectrolytes). On en trouve de rigides (les ADN, les protéines globulaires, certains dérivés de la cellulose) et de flexibles (ex.: le polystyrène sulfonate, les ARN...).

### *a) Systèmes rigides*

J'éviterai de parler des acides nucléiques, si souvent décrits, mais je ne résiste pas à la tentation d'évoquer les protéines 'globulaires' et notamment les enzymes, dont la fonction est de catalyser une réaction chimique sur un récepteur spécifique. Le récepteur lui-même est formé par un nombre relativement petit ($p$) d'acides aminés ($p \sim 6$). Ces acides aminés particuliers $A_1 \cdots A_p$ sont connectés par des 'boucles' de la chaîne peptidique (Fig. 8). On peut se demander pourquoi la longueur totale des boucles est si grande: il y a plusieurs centaines d'acides aminés dans une protéine globulaire simple! Il y a au moins deux raisons pur celà:

a) il faut réaliser un 'coeur hydrophobe' qui soitassez stable mécaniquement, pour que le récepteur soit bien tenu, et sélectif;

b) si l'on veut positionner les aminoacides du récepteur avec une certaine précision ($\Delta x$ sur les distances, $\Delta\theta$ sur les orientations), et les inscrire sur une séquence peptidique linéaire, il faut des boucles de longueur finie N. Chaque acide aminé a en effet une ou quelques conformations privilégiées, et même en utilisant le pool des 20 acides aminés, une boucle trop courte ne permettrait pas de revenir depuis $A_n$ jusqu'à $A_{n+1}$ en satisfaisant aux conditions requises d'angle

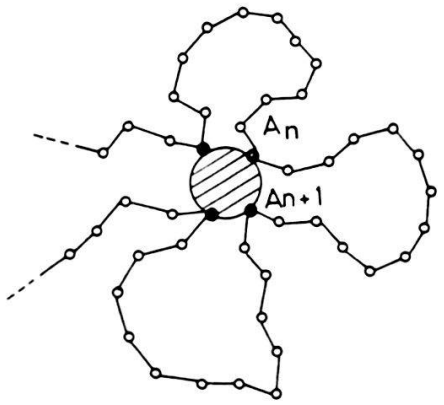


Figure 8
Représentation schématique d'une protéine globuliare: chaîne de ~100 acides aminés construisant un site actif. Le site n'utilise directement que quelques chaînons $A_1 \cdots A_p$. Les autres chaînons sont répartis sur des boucles, qui, au total, forment une petite boule compacte. Pour arriver à bien positionner les chaînons actifs $A_1 \cdots A_p$ il faut que chaque boucle ait une certaine longueur ($\geqslant$14 Chaînons).

et de position pour $A_{n+1}$. Un calcul statistique assez simple [15] montre que chaque boucle doit comporter au minimum 14 acides aminés (le chiffre 14 est assez précis, car il ne dépend des incertitudes acceptées $\Delta x$ et $\Delta\theta$ que de façon logarithmique). Effectivement, dans les protéines globulaires usuelles, la masse moléculaire est 15 à 20 fois plus grande que celle qui provient de la région du récepteur.

### *b) Chaînes flexibles*

Lorsque un polystyrène (flexible) est sulfoné, la conformation d'une chaîne unique en solution dans l'eau pure est très modifiée: à cause des répulsions coulombiennes entre charges, on passe d'un système en pelote à une chaîne étirée. Mais si l'on écrante les charges en ajoutant du sel, on retourne à la forme pelote [16]. Si ce problème à une chaîne est assez bien compris, il n'en est pas de même pour une solution de chaînes (sans sel) qui se recouvrent. Certains pensent que l'on garde une conformation étirée, et que les chaînes (à cause des répulsions coulombiennes) forment un réseau périodique (un cristal). D'autres pensent que les chaînes sont localement rigides, mais flexibles à grande échelle, et qu'elles forment une solution isotrope (un liquide). Des cas intermédiaires (nématiques) seraient aussi possibles. Actuellement, les expériences de diffraction de neutrons favorisent plutôt le modèle isotrope, mais la question reste encore ouverte [17]. Après 30 ans d'études physiocochimiques sur les polyélectrolytes flexibles, nous ne sommes pas encore tout à fait sûrs de la symétrie de la phase qu'ils réalisent en solution! Cet exemple est bon à citer en conclusion, comme une leçon de modestie: la nature a encore en réserve des objets, et des arrangements dont nous n'avons aucune idée. A nous (ou à nos enfants) de les imaginer.

REFERENCES

[1] Pour une bonne introduction à l'état liquide, voir J. P. Hansen et I. R. McDonald, '*Theory of Simple Liquids*', Academic Press (1976).
[2] A. Herpin, *Théorie du Magnétisme*, Presses Univ. France (1968).

[3] M. LAMBERT, *Exposés sur la Physique*, Comptes Rend. Acad. Sci. Paris, (section Vie Académique) Séance du ler juin 1981.
[4] J. PHILLIPS, *Physics Today*, Février 1982, p. 27.
[5] Voir p. ex. D. NELSON, Phys. Rev. Lett. *50*, 982 (1983).
[6] G. FRIEDEL, *Annales de Physique 18*, 273 (1922). Voir aussi P. G. de Gennes, *The physics of Liquid Crystals*, (Oxford, 1974, 1979), et l'ensemble du numéro spécial de Physics Today (Mai 1982).
[7] J. BILLARD, Chem. Phys. Ser. *11* Springer (1980).
[8] *Polymer Liquid Crystals*, (A Ciferri, W. Krigbaum, R. Meyer eds.), Academic Press (1982).
[9] Pour une revue récente, voir C. TAUPIN et P. G. DE GENNES, J. Phys. Chem. *86*, 2294 (1982).
[10] *Agents de surface et émulsions*, (F. Puisieux, M. Seiller eds.), Galenica n° 5, Lavoisier (1983).
[11] P. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca (NY) (1971).
[12] Voir par exemple, P. G. DE GENNES, Physics Today, Juin 1983, p. 33.
[13] *Organization of molecules in the condensed phase*, Faraday Disc. n° 68 (1979).
[14] Voir par ex. *Gels and gelling processes*, Dics. Faraday Soc. 57 (1974).
[15] P. G. DE GENNES, Conférence de l'Institut de la Vie, Versailles 1969.
[16] Une bonne introduction est F. OOSAWA, *Polyelectrolytes*, M. Dekker (NY) 1971.
[17] F. NALLET, G. JANNINK, J. B. HAYTER, R. OBERTHÜR et C. PICOT, J. de Physique *44*, 87 (1983).