



HAL
open science

Introduction à la Physique des Polymères

Mabrouk Benhamou

► **To cite this version:**

| Mabrouk Benhamou. Introduction à la Physique des Polymères. DEA. 2006. cel-00092963

HAL Id: cel-00092963

<https://cel.hal.science/cel-00092963>

Submitted on 12 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE HASSAN II-MOHAMMEDIA

FACULTE DES SCIENCES BEN M'SIK

CASABLANCA

INTRODUCTION A LA PHYSIQUE DES POLYMERES

MABROUK BENHAMOU

Casablanca, 1999-2004.

A l'usage des étudiants de troisième cycle.

Table des matières

Avant-propos.

Chapitre 1 : *Statistiques d'une chaîne idéale.*

- 1.1. Distance carrée moyenne bout-à-bout.
 - 1.2. Rayon de giration.
 - 1.3. Distribution de probabilité bout-à-bout.
 - 1.4. Facteur de structure.
- Bibliographie.

Chapitre 2 : *Conformations d'une chaîne réelle.*

- 2.1. Introduction.
 - 2.2. Théorie de Flory.
 - 2.3. Fonction de partition.
 - 2.4. Distribution de probabilité bout-à-bout.
 - 2.5. Facteur de forme d'une chaîne réelle.
- Bibliographie.

Chapitre 3 : *Structure fractale d'un polymère.*

- 3.1. Définition.
 - 3.2. Dimension fractale.
 - 3.3. Exemples de fractals.
 - 3.4. Structure fractale d'un polymère..
- Bibliographie.

Chapitre 4 : *Fonction de corrélation pour les fluides.*

- 4.1. Distribution à l'équilibre.

- 4.2. Fonction de corrélation.
 - 4.3. Relation avec la thermodynamique.
 - 4.4. Le facteur de structure.
 - 4.5. La théorie d'Ornstein-Zernike.
- Bibliographie.

Chapitre 5 : *Les effets de concentration.*

- 5.1. Concentration de recouvrement.
 - 5.2. Solutions diluées.
 - 5.3. Solutions semi-diluées.
- Bibliographie.

Chapitre 6 : *La transition sol-gel.*

- 6.1. La gélation.
 - 6.2. Le modèle de percolation.
- Bibliographie.

Avant propos.

Le présent manuel est destiné à une "introduction aux polymères en solution et aux processus de gélation". Ce cours est enseigné en troisième cycle de "physique des polymères", depuis plusieurs années, à la Faculté des Sciences Ben M'sik de Casablanca.

Le cours comporte six chapitres. Au chapitre 1, nous esquissons les statistiques d'une chaîne idéale, c'est-à-dire une chaîne sans volume exclu. Ensuite, au chapitre 2, nous présentons l'étude des conformations d'une chaîne réelle, c'est-à-dire une chaîne avec volume exclu (en bon solvant). Le chapitre 3 est destiné à la structure fractale des polymères. Nous présentons, au chapitre 4, la théorie d'Ornstein-Zernike. Ce chapitre est d'une certaine utilité pour comprendre le chapitre 5, qui concerne l'étude des effets de concentration. Au chapitre 6, nous présentons une étude détaillée de la transition sol-gel.

Casablanca, 2003.

Pr. Mabrouk Benhamou

Chapitre 1

Statistiques d'une chaîne idéale.

Le but de ce chapitre est l'étude des propriétés statistiques d'une chaîne idéale, c'est-à-dire une chaîne sans interactions (volume exclu *nul*). Une chaîne sans volume exclu est souvent appelée *marche au hasard*. Nous nous intéresserons au calcul de diverses quantités statistiques, à savoir la fonction de partition bout-à-bout, le rayon de giration, ainsi que le facteur de forme d'une chaîne idéale.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux ouvrages classiques [1 – 5].

1 Distance carrée moyenne bout-à-bout.

Considérons une chaîne idéale à N maillons (degré de polymérisation), donc à $N + 1$ monomères. Soit \vec{r}_j la position du j -ème monomère, le monomère de position \vec{r}_0 est supposé fixe dans l'espace (Fig. 1.1). Nous désignons par $\vec{u}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_{i-1}$ le vecteur décrivant la position du i -ème maillon dans l'espace. Une configuration de la chaîne, à origine fixée, est la donnée de N positions $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, ou d'une manière équivalente des N vecteurs $(\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N)$.



FIG. 1.1: Une chaîne idéale à 8 maillons.

Comme la chaîne est idéale, les monomères ou les maillons sont statistiquement indépendants. Soit $p(\vec{u})$ la probabilité associée à la variable aléatoire \vec{u} . On suppose qu'elle est isotrope, c'est-à-dire $p(\vec{u}) = p(-\vec{u})$, et que l'intégrale

$$\int d^d \vec{u} \vec{u}^2 p(\vec{u}) = \langle \vec{u}^2 \rangle \equiv a^2 \quad (1.1)$$

existe. La quantité a^2 est alors la longueur carrée moyenne d'un maillon (ou la taille du monomère). Nous avons trivialement

$$\langle \vec{u}_i \rangle = 0, \quad (1.2a)$$

pour tout i , et

$$\langle \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j \rangle = 0, \quad (1.2b)$$

si $i \neq j$.

Par définition, la distance carrée moyenne bout-à-bout est donnée par

$$R^2 = \left\langle (\vec{r}_N - \vec{r}_0)^2 \right\rangle . \quad (1.3a)$$

D'après la relation (1.2b), on a la loi de croissance de la distance carrée moyenne bout-à-bout avec le degré de polymérisation N

$$R^2 = \sum_{j=1}^N \langle \vec{u}_j^2 \rangle = a^2 N . \quad (1.3b)$$

On en déduit alors que l'exposant de gonflement d'une chaîne idéale est ¹: $\nu = 1/2$.

2 Rayon de giration.

Nous avons, par définition,

$$R_G^2 = \frac{1}{2(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \left\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right\rangle . \quad (1.5)$$

Notons que $\vec{r}_i - \vec{r}_j = \sum_{p=j+1}^i \vec{r}_p$ ($i > j$), et l'on écrit

$$\left\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \right\rangle = \sum_{p=j+1}^i \langle \vec{u}_p^2 \rangle = a^2 |i - j| . \quad (1.6)$$

Soit

$$R_G^2 = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i>j} a^2 |i - j| . \quad (1.7)$$

Il est facile de voir, en utilisant les formules : $\sum_{i=1}^N i = N(N+1)/2$, $\sum_{i=1}^N i^2 = N(N+1)(2N+1)/6$, que

$$R_G^2 = \frac{a^2 N(N-1)}{6(N+1)} , \quad (1.8)$$

¹On admet que R obéit à la même loi d'échelle que le rayon de giration R_G , c'est-à-dire: $R \sim aN^\nu$.

et pour $N \rightarrow \infty$

$$R_G^2 = \frac{a^2}{6} N . \quad (1.9)$$

Donc, pour une longue chaîne, nous avons

$$\frac{R_G^2}{R^2} = \frac{1}{6} . \quad (1.10)$$

Ce rapport est *universel*, indépendamment de la microstructure chimique de la chaîne, qui intervient à travers a^2 .

3 Distribution de probabilité bout-à-bout.

La probabilité de trouver les deux bouts de la chaîne à une distance $r = |\vec{r}|$ est donnée par

$$P(r) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_N + \vec{r}_0) \rangle , \quad (1.11)$$

La moyenne statistique $\langle \cdot \rangle$ étant prise par rapport à $p(\vec{u})$. L'équation (1.11) peut s'écrire sous la forme

$$P(r) = \int \frac{d^d \vec{k}}{(2\pi)^d} e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} \tilde{P}(\vec{k}) , \quad (1.12)$$

avec

$$\tilde{P}(k) = \left\langle \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot (\vec{r}_N - \vec{r}_0) \right\} \right\rangle , \quad (1.13)$$

qui n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de $P(r)$. D'ailleurs, \tilde{P} ne dépend que du module $k = |\vec{k}|$ du vecteur \vec{k} de l'espace réciproque. Nous écrivons alors

$$\tilde{P}(k) = \left\langle \prod_{j=1}^N \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u}_j \right\} \right\rangle , \quad (1.14)$$

et en vertu de la propriété d'indépendance statistique

$$\tilde{P}(k) = \prod_{j=1}^N \left\langle \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u}_j \right\} \right\rangle = \left[\left\langle \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u} \right\} \right\rangle \right]^N . \quad (1.15)$$

Or

$$\left\langle \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u} \right\} \right\rangle = \int d^d \vec{u} \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u} \right\} p(\vec{u}) = \tilde{p}(\vec{k}) . \quad (1.16)$$

$\tilde{p}(\vec{k})$ est alors la transformée de Fourier de $p(\vec{u})$. Soit,

$$\tilde{P}(k) = [\tilde{p}(k)]^N , \quad (1.17)$$

Notons que $\tilde{P}(k)$ n'a de valeurs appréciables que pour les petites valeurs de k , pour N grand.

Revenons à la quantité $\tilde{p}(k)$, et écrivons

$$\begin{aligned} \tilde{p}(k) &= \int d^d \vec{u} \exp \left\{ -i \vec{k} \cdot \vec{u} \right\} p(\vec{u}) \\ &= 1 - \frac{1}{2} \left\langle \left(\vec{k} \cdot \vec{u} \right)^2 \right\rangle + \dots \\ &= 1 - \frac{1}{2d} a^2 k^2 + \dots , \end{aligned} \quad (1.18)$$

pour k petit. Nous pouvons écrire

$$\tilde{p}(k) \simeq \exp \left(-\frac{a^2 k^2}{2d} \right) , \quad (1.19)$$

et par suite

$$\tilde{P}(k) \simeq \exp \left(-\frac{N a^2 k^2}{2d} \right) . \quad (1.20)$$

Par inversion, nous trouvons

$$P(r) \simeq (2\pi N a^2 / d)^{-d/2} \exp \left(-d \frac{\vec{r}^2}{2N a^2} \right) . \quad (1.21)$$

C'est une probabilité Gaussienne, qui redonne bien la relation (1.3b), c'est-à-dire $R^2 = \int d^d \vec{r} \vec{r}^2 P(\vec{r}) = a^2 N$.

Nous trouvons, par le même procédé, que la probabilité de trouver deux monomères i et j à la distance r est

$$\begin{aligned} P_{ij}(r) &= \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \rangle \\ &= [2\pi |i-j| a^2/d]^{-d/2} \exp\left(-d \frac{\vec{r}^2}{2|i-j|a^2}\right). \end{aligned} \quad (1.22)$$

Il s'agit aussi d'une Gaussienne.

Faisons quelques commentaires à propos de la probabilité calculée $P(r)$, que nous écrivons d'abord sous la forme de loi d'échelle

$$P(r) = \frac{1}{R^d} f\left(\frac{r}{R}\right), \quad (1.23)$$

où la fonction d'échelle $f(x)$ est telle que

$$\int d^d \vec{x} f(x) = 1, \quad (1.24)$$

$$\int d^d \vec{x} \vec{x}^2 f(x) = 1. \quad (1.25)$$

L'expression (1.24) découle de la condition de normalisation de $P(r)$, et la relation (1.25) de la définition de R^2 .

Nous avons donc la loi d'échelle (en l'absence d'interactions)

$$P(r) = [2\pi R^2/d]^{-d/2} \exp\left\{-\frac{d}{2} \frac{\vec{r}^2}{R^2}\right\}, \quad (1.26)$$

avec

$$f\left(\frac{r}{R}\right) = (2\pi/d)^{-d/2} \exp\left\{-\frac{d}{2} \frac{\vec{r}^2}{R^2}\right\}. \quad (1.27)$$

Pour R fixé, la fonction d'échelle $f(x)$ exhibe un comportement universel, car elle ne dépend que de la dimension de l'espace d et non de la chimie de la chaîne. En plus, un changement d'échelle : $r \rightarrow \lambda r$ (donc $R \rightarrow \lambda R$) ne change pas cette fonction. L'on parle alors de l'invariance d'échelle.

4 Facteur de forme.

Ce facteur est défini par

$$P(q) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{j,k=0}^N \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)\} \rangle , \quad (1.28)$$

où \vec{q} est le vecteur d'onde de transfert, de module

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} . \quad (1.29)$$

Ici, λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ l'angle de diffusion.

Il est facile de voir, d'une façon générale, que pour q petit, l'on

$$P(q) = 1 - \frac{1}{d} q^2 R_G^2 + \dots . \quad (1.30)$$

Notons que ce développement n'a de sens que si $qR_G \ll 1$, qui est le régime de Guinier [5].

Il reste, maintenant, à étudier le régime intermédiaire où $a \ll q^{-1} \ll R_G$. La condition $q^{-1} \ll R_G$ signifie qu'on explore l'intérieur de la chaîne, et la seconde $q^{-1} \gg a$ indique qu'on va au-delà d'une distance égale à la longueur moyenne d'un maillon, c'est-à-dire qu'on fait abstraction de la structure interne des monomères.

Revenons à l'expression (1.28) et remarquons que $\langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle$ n'est rien d'autre que la transformée de Fourier de la distribution $P_{ij}(r)$, définie par (1.22). Nous avons alors

$$P(q) = \frac{1}{(N+1)^2} \sum_{i,j=0}^N \exp \left\{ -\frac{|i-j| a^2 q^2}{2d} \right\} . \quad (1.31)$$

Introduisons la variable

$$s_i = ia^2/d , \quad 0 \leq i \leq N . \quad (1.32)$$

Plaçons-nous dans le cas où N est assez grand, et posons

$$S = Na^2/d = R^2/d . \quad (1.33)$$

Soit,

$$P(q) = \frac{N}{S^2} \sum_{s_i=0}^S \left(\frac{a^2}{d}\right) \sum_{s_j=0}^S \left(\frac{a^2}{d}\right) \exp \left\{ -\frac{|s_i - s_j| q^2}{2} \right\} . \quad (1.34)$$

Calculons le pas de variation de s_i

$$\Delta s = s_i - s_{i-1} = a^2/d \rightarrow 0 . \quad (1.35)$$

On peut donc approximer $\sum_{s_i=0}^S (a^2/d)$ par l'intégrale $\int_0^S ds$, par suite

$$P(q) = \frac{N}{S^2} \int_0^S ds \int_0^S ds' \exp \left\{ -\frac{|s - s'| q^2}{2} \right\} . \quad (1.36)$$

Posons $u = Sq^2/2$, et l'intégrale (1.36) vaut alors

$$P(q) = g_D(u) . \quad (1.37)$$

où

$$g_D(u) = \frac{1}{u^2} (e^{-u} - 1 + u) \quad (1.38)$$

est la fonction de Debye. L'expression du facteur de forme a été obtenue, pour la première fois, par Debye.

Dans le régime intermédiaire ou $u \gg 1$, nous avons le comportement asymptotique $P(q) \sim 2/u$ ($u \rightarrow \infty$), ou encore

$$P(q) \underset{q \rightarrow \infty}{\sim} \frac{d}{Nq^2 a^2} . \quad (1.37)$$

Remarquons que dans le régime intermédiaire, la loi de diffusion est indépendante de la taille du polymère. En fait, on sonde des régions de taille q^{-1} , plus petite que R_G , et à cette échelle le polymère semble être infini. ■

Bibliographie

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [2] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, 1971.
- [3] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [4] J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en Solution : Leur Modélisation et leur Structure*, Les Editions de Physique, Paris, 1987.
- [5] A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley and Sons, New York, 1955.

Chapitre 2

Conformations d'une chaîne réelle.

Le but de ce chapitre est d'étudier le comportement asymptotique d'une longue chaîne de polymère en solution très diluée, en présence d'un bon solvant ou d'un solvant- Θ . Plus exactement, nous chercherons à mettre en relief l'effet du solvant sur les propriétés statistiques de la chaîne, à savoir le rayon de giration, le nombre de configurations, la distribution bout-à-bout et le facteur de structure. Pour le calcul du rayon de giration (ou de Flory), nous ferons usage de la théorie de Flory.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références classiques [1 – 4].

1 Introduction.

La dissolution d'un polymère dans un solvant est gouvernée essentiellement par trois paramètres:

- la température ;
- la nature chimique du polymère ;
- la qualité du solvant.

En première approximation, l'énergie du mélange polymère-solvant est donnée par

$$U = U_{PS} - \frac{1}{2}(U_{SS} + U_{PP}) , \quad (2.1)$$

où U_{PS} , U_{SS} et U_{PP} sont respectivement les énergies d'interaction polymère-solvant, solvant-solvant et polymère-polymère.

En fait, le potentiel $U(T)$ dépend de la température, et il décrit la qualité du solvant.

A haute température, $U(T) < 0$ ou $U_{PS} < \frac{1}{2}(U_{SS} + U_{PP})$; ce qui favorise le contact polymère-solvant, la chaîne se répand alors dans tout le solvant et l'on parle du *gonflement* de la chaîne. On dit qu'on est en *bon solvant*. En réalité, chaque monomère se trouve entouré d'un cortège de molécules du solvant. Ce qui donne naissance à un volume inaccessible aux autres monomères, appelée *volume exclu*. On parle donc de l'effet du volume exclu, qui se traduit par une répulsion effective entre monomères (Fig. 2.1).

A basse température, $U(T) > 0$ ou $U_{PS} > \frac{1}{2}(U_{SS} + U_{PP})$, les contacts solvant-solvant et polymère-polymère sont alors favorisés, et la chaîne s'effondre sur elle-même. On dit qu'on est en *mauvais solvant*.

On voit qu'il y a une situation intermédiaire où $U = 0$; ceci se passe à une certaine température Θ , appelée température de *compensation* ou de Flory. L'on parle d'un *solvant- Θ* , pour lequel la chaîne est quasiment idéale.

Sur le plan microscopique, la forme typique du potentiel d'interaction, $u(r)$, entre deux monomères, en fonction de leur distance r , est celui décrit sur la Fig. 2.2, où (1) représente la partie répulsive ou cœur dur (de *courte* portée), et (2) la partie attractive (de *longue* portée). Le cœur dur domine à haute température ; dans ce cas la chaîne est répulsive. C'est la situation *bon solvant* où la chaîne



FIG. 2.1: Une chaîne réelle où chaque monomère occupe un volume v .

est en état de gonflement. En revanche, à basse température, la partie attractive l'emporte, et l'on constate un effondrement de la chaîne sur elle-même, provoquant ainsi une séparation nette entre le solvant et le polymère. Si la situation *mauvais solvant*. Au point Θ , les forces répulsive et attractive se compensent.

Si l'interaction à deux corps est supposée ponctuelle, on montre que le potentiel $u(r)$ peut être remplacé par l'introduction d'un seul paramètre¹

$$v = \int d\vec{r} \left(1 - \exp \left\{ -\frac{u(r)}{k_B T} \right\} \right) . \quad (2.2)$$

Cette intégrale porte sur l'espace euclidien à d dimensions. Ici, $\beta = 1/k_B T$, et v est le *volume exclu*, qui joue le rôle du *covolume* pour les systèmes gazeux. Le paramètre

¹Ici, on applique la technique standard de perturbation d'Ursell-Mayer-von Yvon, utilisée avec succès pour l'étude des propriétés statistiques des gaz réels.

v s'annule à la température Θ^2 . Remarquer que l'intégrant dans la relation (2.2) est le facteur de perturbation d'Ursell-Mayer-von Yvon [5]. On montre aisément que le paramètre volume exclu v s'écrit comme

$$v = a^d \frac{T - \Theta}{T} . \quad (2.2a)$$

Nous avons alors les situations

$$\begin{aligned} T > \Theta , & \quad v > 0 \quad (\text{bon solvant}) ; \\ T = \Theta , & \quad v = 0 \quad (\text{solvant-}\Theta) ; \\ T < \Theta , & \quad v < 0 \quad (\text{mauvais solvant}) . \end{aligned}$$

Ceci montre clairement l'impact de la température sur la qualité du solvant. En effet, si l'on considère le rayon de giration d'une chaîne isolée, il se comporte comme

$$R_G \sim aN^\nu , \quad N \rightarrow +\infty , \quad (2.3)$$

où a est la taille du monomère et ν est un exposant critique (de gonflement), à caractère universel, c'est-à-dire qu'il ne dépend que de la dimension de l'espace d et non de la microstructure chimique.

L'exposant ν fut découvert par Kuhn, vers 1934, qui lui donna la valeur 0,61, à $d = 3$. Flory [1], à qui on doit une bonne compréhension de l'effet de volume exclu, a obtenu la valeur $\nu = 0,60$, à $d = 3$; cette valeur est conforme à l'expérience. Beaucoup plus tard, Fisher [2] a obtenu pour ν , à toute dimension d , et en utilisant la théorie de Flory : $\nu = 3/(d+2)$, pour $d < 4$, $\nu = 1/2$, pour $d \geq 4$. Ce qui redonne la valeur de Flory à $d = 3$. Par ailleurs, la théorie de la renormalisation [6], qui est une méthode raffinée, a donné : $\nu = 0.5885 \pm 0.0025$.

Notons que pour une chaîne rigide (en bâtonnet), l'on a $\nu = 1$. En solvant- Θ , cet exposant est trivial, auquel cas $\nu = 1/2$ (chaîne Gaussienne). L'on a toujours

²La température Θ est l'analogie de la température de Boyle, pour les gaz réels.

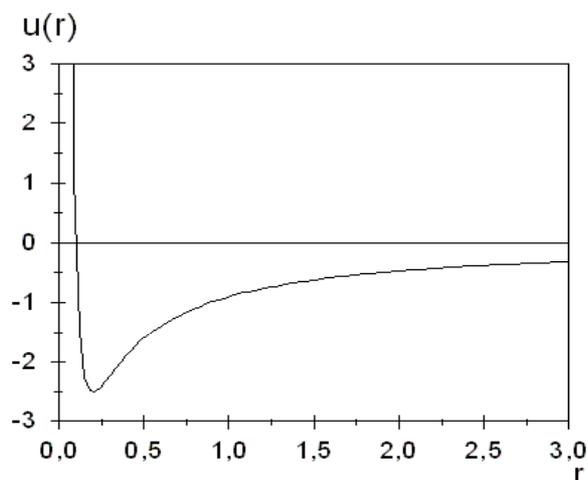


FIG. 2.2: Allure typique du potentiel d'interaction, en fonction de la distance inter-monomère.

que $1/2 \leq \nu \leq 1$, à toute dimension d de l'espace. On peut donc dire que le comportement d'une chaîne réelle est intermédiaire entre celui d'une chaîne Gaussienne et celui d'une chaîne rigide. En revanche, une chaîne, dans un mauvais solvant, se comporte comme une pelote compacte, et l'on a manifestement $\nu = 1/d$.

Il faut noter qu'il existe d'autres exposants critiques, attachés à d'autres grandeurs physiques. Quelques uns seront définis dans ce chapitre.

2 Théorie de Flory.

2.1 Cas d'un bon solvant.

Le point de départ est la construction de l'énergie libre de Flory. Soit une chaîne de polymère de degré de polymérisation N . Nous nous limitons aux seules interactions à deux corps entre monomères, régies par un potentiel de paire $u(\vec{r})$. Dans une configuration donnée, l'énergie d'interaction totale de la chaîne, U , est donnée par

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i,j=1}^N u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (2.4)$$

où \vec{r}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) est le vecteur position du i -ème monomère et $u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$ est l'énergie d'interaction entre les monomères i et j .

La moyenne statistique de cette énergie, F_{int} , est donnée par

$$F_{int} = \left\langle \sum_{i,j=1}^N u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle. \quad (2.5)$$

Ici, la moyenne porte sur toutes les configurations possibles de la chaîne. Nous pouvons écrire

$$F_{int} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' u(|\vec{r} - \vec{r}'|) \left(\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \right\rangle \right). \quad (2.6)$$

Introduisons la densité locale en monomères au point \vec{r}

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.7)$$

A l'aide de cette densité, F_{int} se réécrit alors comme

$$F_{int} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' u(\vec{r} - \vec{r}') \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle . \quad (2.8)$$

L'approximation de Flory [1 – 3] consiste à supposer que la densité est uniforme, c'est-à-dire que les monomères sont répartis uniformément dans tout le volume R_F^d . Ici, R_F est le rayon de Flory (ou de giration) que nous cherchons à déterminer. Dans cette approximation, la densité prend la forme

$$\rho = \frac{N}{R_F^d} . \quad (2.9)$$

En plus, nous faisons l'approximation

$$\langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rangle = \frac{N^2}{R_F^{2d}} . \quad (2.10)$$

Et par conséquent, la relation (2.6) devient

$$F_{int} = \frac{N^2}{R_F^{2d}} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' u(\vec{r} - \vec{r}') . \quad (2.11)$$

Supposons, en outre, que l'interaction est de contact, c'est-à-dire que $u(\vec{r} - \vec{r}') = vk_B T \delta(\vec{r} - \vec{r}')$, où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et v est le paramètre volume exclu. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction moyenne s'écrit

$$\frac{F_{int}}{k_B T} = v \frac{N^2}{R_F^d} . \quad (2.12)$$

Il reste à évaluer la contribution entropique. Puisque le polymère présente un gonflement, cette contribution, $F_{él}$, est d'origine élastique. L'on écrit

$$\frac{F_{él}}{k_B T} = \frac{R_F^2}{R_0^2} . \quad (2.13)$$

Ici, $R_0 \sim aN^{1/2}$ est le rayon de giration d'une chaîne idéale.

L'énergie libre de Flory est la somme des deux contributions, à savoir l'énergie d'interaction et l'énergie élastique. Nous écrivons

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_{el}}{k_B T} + \frac{F_{int}}{k_B T} , \quad (2.14)$$

ou encore

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{R_F^2}{R_0^2} + \nu \frac{N^2}{R_F^d} . \quad (2.15)$$

Cette formule de base va nous servir pour évaluer le rayon de Flory.

En minimisant cette énergie libre de Flory par rapport à R_F , l'on obtient le rayon de giration d'un polymère en étoile en bon solvant

$$R_F \sim a N^{\nu_F} , \quad (2.16)$$

avec

$$\nu_F = \frac{3}{d+2} , \quad (2.17)$$

qui est la valeur de l'exposant de gonflement dans le cadre de la théorie de Flory [3]. Pour $d = 3$, l'on trouve $\nu_F = 3/5$. En dimension $d = 2$, $\nu_F = 3/4$ [8], qui est un résultat *exact*. A $d = d_{ci} = 1$, qui est la dimension critique inférieure, $\nu_F = 1$ (*exact*), qui correspond à une chaîne en bâtonnet. Enfin, à $d_{cs} = 4$, qui est la *dimension critique supérieure*, $\nu_F = 1/2$ (*exact*), et donc la chaîne est Gaussienne à cette dimension.

Essayons de déterminer la dimension critique supérieure. Elle peut être déterminée en appliquant un critère de type Ginzburg, en considérant l'énergie libre d'interaction à $R_F = R_0 \sim a\sqrt{N}$ (rayon idéal)

$$\left. \frac{F_{int}}{k_B T} \right|_{R_F=R_0} = \nu N^2 / R_0^d \sim \nu N^{2-d/2} . \quad (2.18)$$

En fait, nous avons deux situations

$$\begin{aligned} F_{int} \gg k_B T, & \quad (\text{interactions importantes}), \quad d < 4; \\ F_{int} \ll k_B T, & \quad (\text{interactions très faibles}), \quad d > 4. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Donc, $d = d_{cs} = 4$ est la dimension critique supérieure du système.

Pour le calcul de la dimension critique inférieure, nous considérons l'énergie libre d'interaction

$$\frac{F_{int}}{k_B T} = v N^2 / R_F^d \sim v N^{2-\nu d}. \quad (2.20)$$

Cette énergie est maximale pour $d = 1$, auquel cas $\nu_F = 1$. Donc, la dimension critique inférieure est bien $d_{ci} = 1$. C'est à cette dimension que le volume exclu est le plus important.

Nous pouvons donc dire que l'expression (2.17) donnant l'exposant critique de gonflement, en fonction de la dimension d de l'espace, n'est valable que pour $d_{ci} \leq d \leq d_{cs}$.

2.2 Cas d'un solvant- Θ .

En solvant- Θ , les interactions à deux corps sont nulles ($v = 0$). Mais, on peut tenir compte des interactions à trois corps. Dans ce cas, l'énergie d'interaction totale associée à une configuration donnée du système, est

$$W = \sum_{i,j,k=1}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|, |\vec{r}_j - \vec{r}_k|, |\vec{r}_i - \vec{r}_k|), \quad (2.21)$$

où i, j et k sont des indices repérant les triplets de monomères en interaction.

L'énergie d'interaction moyenne est donnée par

$$F_{int} = \left\langle \sum_{i,j,k=1}^N w(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|, |\vec{r}_j - \vec{r}_k|, |\vec{r}_i - \vec{r}_k|) \right\rangle, \quad (2.22)$$

qu'on peut réécrire en terme de la densité sous la forme

$$F_{int} = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' w(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \rho(\vec{r}'') \rangle. \quad (2.23)$$

Dans l'approximation de Flory, la densité est uniforme, et l'on a $\rho = N/R_F^d$, où R_F est le rayon de Flory que nous cherchons à déterminer. Dans ces conditions, l'énergie d'interaction moyenne s'écrit comme

$$F_{in} = \frac{N^3}{R_F^{3d}} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' w(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}''). \quad (2.24)$$

En plus, nous supposons que les interactions à trois corps sont de contact

$$w(\vec{r}, \vec{r}', \vec{r}'') = k_B T w \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}''), \quad (2.25)$$

où w est la constante de couplage. Une intégration triviale donne

$$\frac{F_{int}}{k_B T} = w \frac{N^3}{R_F^{2d}}. \quad (2.26)$$

L'énergie libre de Flory est alors la somme de l'énergie d'interaction et de l'énergie élastique

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{R_F^2}{R_0^2} + w \frac{N^3}{R_F^{2d}}. \quad (2.27)$$

Par minimisation de l'énergie libre de Flory précédente, par rapport rayon R_F , l'on trouve

$$R_F \sim a N^{\nu_F^0}, \quad N \rightarrow +\infty, \quad (2.28)$$

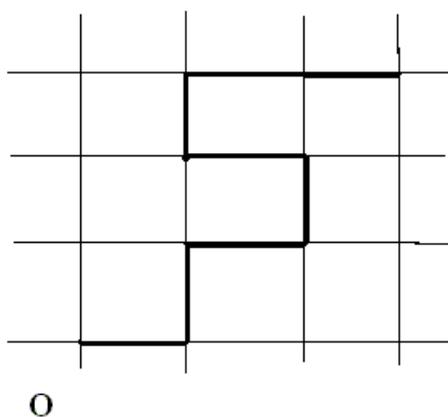


FIG. 2.3: Réseau de Flory-Huggins où la chaîne est représentée par un chemin sans recouvrements.

avec l'exposant $\nu_F^0 = 1/2$. Donc, une chaîne en solvant- Θ est Gaussienne.

Il est facile de voir, en utilisant un critère de type Ginzburg, comme avant, que la dimension critique supérieure en solvant- Θ est $d_{cs} = 3$.

3 Fonction de partition.

L'une des quantités statistiques à étudier est la fonction de partition d'une chaîne de polymère à origine fixée dans l'espace, notée $Z(N)$. Cette quantité est définie lorsqu'on trace la chaîne sur un réseau régulier de dimension d . Plus précisément, on

regarde une configuration de la chaîne comme un chemin à N pas tracé sur ce réseau. Ici, N est le nombre de maillons de la chaîne réelle. Ceci constitue le modèle d'Orr [9]. Pour le cas d'un bon solvant, la condition de non recoupement est imposée à tous les chemins possibles³. Dans ces conditions, la fonction de partition $Z(N)$ n'est rien d'autre que le nombre de chemins possibles à N pas, issus d'un même origine O (Fig. 2.3). Ce nombre croît naturellement avec N , mais selon la loi d'échelle

$$Z(N) \sim \mu^N N^{\gamma-1}, \quad N \rightarrow +\infty, \quad (2.29)$$

Ici, μ est le *coefficient d'attrition* ou encore *connectivité effective*. Ce coefficient dépend de la nature du réseau. L'existence du facteur μ^N a été prouvé rigoureusement par Hammersly [10]. Dans la relation (2.28), γ est un deuxième exposant critique (de configuration), qui ne dépend que de la dimension d du réseau et non de sa nature. Pour une chaîne en solvant- Θ (marche au hasard), $\mu = z$ ($z = 2d$, pour un réseau hypercubique de dimension d), qui est le nombre de coordinations du réseau (nombre des premiers proches voisins), et $\gamma = 1$. En bon solvant, $\gamma \simeq 1.16$ [4], à $d = 3$, et $\gamma = 43/32$ [4] (valeur *exacte*), à $d = 2$.

Maintenant, si l'on exige que les deux bouts de la chaîne restent à une distance fixe, égale au pas du réseau a , alors l'on a, au lieu de la loi (2.29),

$$\widehat{Z}(N) \sim \mu^N N^{\alpha-2}, \quad N \rightarrow +\infty, \quad (2.30)$$

où $\alpha = 2 - \nu d$ (loi d'hyper-échelle) est un troisième exposant critique [3, 4].

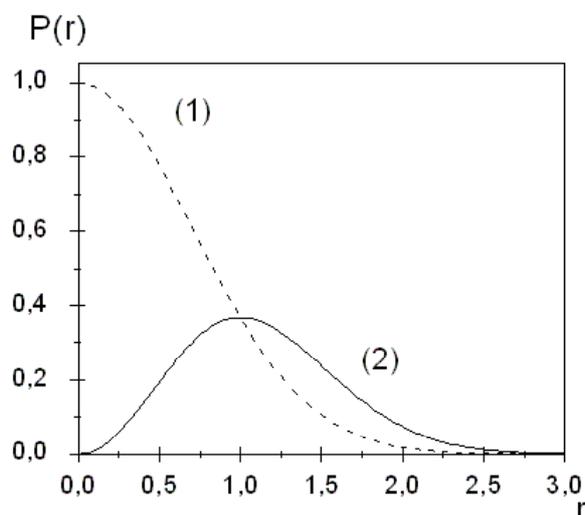


FIG. 2.4: Distributions bout-à-bout pour les cas idéal et réel.

4 Distribution de probabilité bout à bout.

Nous avons vu, au chapitre précédant, que pour une chaîne idéale cette distribution est une Gaussienne, et obéissant à la loi d'échelle

$$P_N(r) = \frac{1}{R^d} f\left(\frac{r}{R}\right), \quad (2.31)$$

où $f(x)$ est une fonction d'échelle *universelle*.

Nous pouvons admettre, ici, la loi (2.31) pour une chaîne réelle. Pour les petites distances, c'est-à-dire $r \ll R \sim aN\nu$ (distance bout-à-bout), des Cloizeaux [4] a

³Deux monomères sont au moins à une distance a (taille d'un monomère ou pas du réseau) l'un de l'autre.

montré que

$$f(x) \sim x^{\theta_0}, \quad x \rightarrow 0, \quad (2.32)$$

($x \rightarrow 0$, équivaut à $r \rightarrow 0$, à R fixé), avec l'exposant de contact⁴

$$\theta_0 = \frac{\gamma - 1}{\nu}. \quad (2.32a)$$

Le résultat (2.32) peut être compris d'une manière intuitive, puisque la probabilité que le second bout de la chaîne se trouvant à proximité du premier est très faible, du fait de l'exclusion. L'exposant γ étant supérieur à 1.

Essayons de rappeler comment on est arrivé au comportement (2.32). Dans ce but, supposant que la loi d'échelle reste valable $r \rightarrow a$. Dans cette limite, on doit avoir [3]

$$P_N(a) = \frac{\widehat{Z}(N)}{Z(N)} \sim \frac{N^{\alpha-2}}{N^{\gamma-1}} = \frac{1}{N^{\nu d}} \frac{1}{N^{\gamma-1}} \sim \frac{1}{R^d} \left(\frac{a}{R}\right)^{\frac{\gamma-1}{\nu}}, \quad (2.33)$$

d'où le comportement (2.32).

Pour les grandes distances $r \gg R$, Fisher [10] a montré que

$$f(x) = f_1(x) \exp(-x^\delta), \quad (2.34)$$

où $f_1(x)$ est une fonction lentement variable de x , et δ est un exposant critique donné par

$$\delta = \frac{1}{1 - \gamma}. \quad (2.35)$$

L'allure de la fonction $f(x)$ est celle montrée sur la Fig. 2.4 : la partie (1) de la courbe décrit le cas idéal, et la partie (2) le cas réel.

⁴Il faut noter qu'il existe deux autres exposants de contact, θ_1 et θ_2 , qui sont indépendants du premier. Ces exposants sont reliés aux comportements de la probabilité de contact entre un point extrémité et un point le long de la chaîne, ou entre deux points qui ne sont pas des points extrémités.

5 Facteur de forme d'une chaîne réelle.

Nous nous limitons, ici, au cas d'une chaîne de polymère en bon solvant. Le facteur de forme associé est proportionnel à l'intensité diffusée

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N+1} \sum_{i,j=0}^N \langle \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \rangle , \quad (2.36)$$

qu'on peut encore écrire sous la forme

$$S(\vec{q}) = \int d^d \vec{r} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} g(\vec{r}) , \quad (2.37)$$

où

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N+1} \sum_{i,j=0}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_i + \vec{r}_j) \rangle , \quad (2.38)$$

est la fonction de la corrélation de paire. $S(\vec{q})$ est donc la transformée de Fourier de $g(\vec{r})$, et qui ne dépend que du module $q = |\vec{q}|$ du vecteur d'onde de transfert \vec{q} , du fait que le système est supposé isotrope.

On peut admettre que $S(q)$ est proportionnel au nombre de maillons et obéissant à la loi d'échelle

$$S(q) = Nh(qR_G) , \quad (2.39)$$

où $h(x)$ est une certaine fonction d'échelle universelle dont on connaît les comportements asymptotiques.

Régime de Guinier : Celui-ci correspond au cas où $qR_G \ll 1$ (diffusion de rayons-X), et l'on a

$$S(q) = N \left(1 - \frac{q^2 R_G^2}{d} + \dots \right) , \quad (2.40)$$

Donc, la fonction d'échelle $h(x)$ obéit à la loi

$$h(x) = 1 - \frac{x^2}{d} + \mathcal{O}(x^4) . \quad (2.40a)$$

Régime intermédiaire : Ce régime correspond au cas où $a \ll q^{-1} \ll R_G$ (diffusion de neutrons). Comme on sonde des régions de taille q^{-1} (longueur d'onde) beaucoup plus petite que R_G , à cette échelle, la chaîne semble être infinie, et par conséquent, dans ce régime, $S(q)$ ne doit pas dépendre de N . Ecrivons la fonction d'échelle $h(x)$ comme

$$h(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} x^m \sim q^m N^{m\nu}, \quad (2.41)$$

et alors, l'on a $S(q) = q^m N^{1+m\nu}$. La non dépendance de cette intensité diffusée de la masse moléculaire de la chaîne implique que l'exposant m doit avoir la forme $m = -1/\nu$, et par suite

$$S(q) = q^{-1/\nu}, \quad a \ll q^{-1} \ll R_G. \quad (2.42)$$

En combinant les relations (2.37) et (2.42), nous parvenons au comportement de la fonction de corrélation de paire $g(r)$, pour les petites distances ($a \ll r \ll R_G$)

$$g(r) \sim \frac{1}{r^{d-1/\nu}}. \quad (2.43)$$

Pour terminer ce chapitre, nous allons faire quelques commentaires.

Premièrement, la relation (2.40) peut être utilisée pour mesurer le rayon de giration (par diffusion de rayons-X).

Deuxièmement, la détermination de l'exposant ν peut se faire de deux manières différentes. Soit qu'on mesure le rayon de giration de la chaîne R_G , pour différentes masses moléculaires, à travers la relation de Guinier (2.40) et utilisant la relation (2.2), soit qu'on applique directement le comportement (2.42) obtenu par diffusion de neutrons. L'avantage de la méthode des neutrons est qu'on mesure ν dans une seule expérience et avec un seul échantillon.

Au chapitre qui suit, nous montrerons qu'une chaîne de polymère est un système *fractal*, et que l'exposant de gonflement associé n'est rien d'autre que l'inverse de la *dimension fractale* correspondante. ■

Bibliographie

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [2] H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions*, Harper & Row, New York, 1971.
- [3] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [4] J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en Solution : Leur Modélisation et Leur Structure*, Les Editions de Physique, Paris, 1987.
- [5] R. Balian, *Du Microscopique au Macroscopique : 1 et 2, Cours de Physique Statistique*, Editions Ellipse, 1982.
- [6] Brézin, Le Guillou, J. Zinn-Justin, dans : *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 6, édité par C. Domb, M.S Green, Academic Press, 1976.
- [7] B. Nienhuis, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1062 (1982) ; B. Nienhuis, *J. Stat. Phys.* **34**, 731 (1984).
- [8] W.J.C. Orr, *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12 (1947).

- [9] J.M. Hammersley, *Quart. J. Math. Oxford* **12**, 250 (1961) ; J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 57, 516 (1961) ; J.M. Hammersley, D.J.A Welsh, *Quart. J. Math. Oxford* **13**, 108 (1962) ; J.M. Hammersley, *Sankhya : The Indian Journal of Statistics A* **25**, 29 et 269 (1963).
- [10] M.E. Fisher, *J. Chem. Phys.* **44**, 616 (1966).

Chapitre 3

Structure fractale d'un polymère.

Le but de ce chapitre est de rappeler d'abord pourquoi un polymère en solution possède une *structure fractale*, et comment on calcule sa dimension fractale.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références classiques [1 – 4].

1 Définition.

Un objet fractal est une structure *irrégulière*, et dont les irrégularités se manifestent à toutes les échelles.

Comme exemples de structures fractales, on peut citer : côtes maritimes (de longueur *infinie* !), nuages, agrégats de particules, polymères, amas de percolation, trajectoire d'une particule brownienne, courbes et surfaces pathologiques (courbe de von Koch, tapis et tamis de Sierpinski...).

On distingue essentiellement deux familles de systèmes fractals : *self-similaires* et *statistiques*. Pour la première famille, le système est self-similaire, c'est-à-dire qui ressemble à lui-même à toutes les échelles (la courbe de von Koch en est un

exemple). Pour la seconde, le système n'est self-similaire qu'en moyenne (le côtes maritimes, les polymères et les trajectoires browniennes en sont des exemples).

2 Dimension fractale.

L'une des propriétés d'objet fractal est sa *dimension fractale*. C'est un nombre *intrinsèque*, noté d_F , qui mesure le degré de ses irrégularités.

2.1 Dimension euclidienne.

Avant de donner la définition de la dimension fractale, il est instructif de rappeler la notion de la dimension euclidienne d . Celle-ci est liée à la mesure des longueurs, surfaces et volumes. La dimension d'un point est $d = 0$. La longueur d'une ligne est $L = N\epsilon$, où ϵ est l'échelle de longueur utilisée (ou unité) et N est le nombre de ces unités nécessaires pour recouvrir la ligne. Donc, $d = 1$ est la dimension euclidienne d'une ligne. Pour un objet surfacique, l'aire associée est $S = N\epsilon^2$, où ϵ^2 est la surface élémentaire (pavé) et N est le nombre de pavés nécessaires pour recouvrir l'objet. La dimension euclidienne d'une surface est alors $d = 2$. Pour un objet volumique, le volume est $V = N\epsilon^3$, où ϵ^3 est le volume élémentaire (pavé) et N est le nombre de pavés nécessaires pour construire le volume total. Donc, un volume possède $d = 3$ comme dimension euclidienne. Généralement, la mesure d'un objet régulier est $V_d = N\epsilon^d$, où d est sa dimension euclidienne, et l'on écrit

$$N = \frac{V}{\epsilon^d} . \quad (3.1)$$

Cette relation exprime la loi donnant le nombre de pavés N permettant de recouvrir l'objet en fonction de l'échelle ϵ . L'exposant ϵ n'est rien d'autre que la dimension euclidienne de l'objet.

2.2 Définition fractale.

Définition 1. La dimension fractale qu'on veut définir est celle au sens de Hausdorff-Besicovitch, appelée aussi *dimension de recouvrement*. Soit un objet fractal recouvert par des boules de taille ϵ (Fig. 3.1). Le nombre minimum de boules, $N\epsilon$, permettant de recouvrir l'objet varie comme

$$N\epsilon \underset{\epsilon \rightarrow 0}{\sim} \frac{A}{\epsilon^{d_F}}, \quad (3.2)$$

où A est une certaine constante et d_F est la *dimension fractale*. La loi (3.2) est une généralisation de la loi (3.1), où la dimension euclidienne d a été remplacée par la dimension fractale d_F .

Notons que pour la même échelle ϵ , il faut donc plus de boules pour recouvrir un objet fractal qu'un objet usuel. Donc

$$d_F \leq d. \quad (3.3)$$

Définition 2. Soit un objet de masse M occupant un volume de taille R . Si l'objet est compact, alors l'on a

$$M \sim R^d, \quad (3.4)$$

où d est la dimension euclidienne. Pour un objet fractal présentant des lacunes à toutes les échelles, au lieu de la relation (3.4), on a plutôt

$$M \sim R^{d_F}. \quad (3.5)$$

Ici, d_F est la dimension fractale, qui mesure le *degré de lacunarité*.

Pour le même rayon R , vu la présence de lacunes, le volume de l'objet fractal contient moins de masse, et donc $d_F \leq d$.

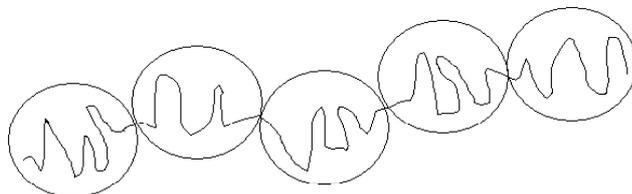


FIG. 3.1: Courbe fractale pavée par des boules de même taille ϵ .

Notons, enfin, que (3.5) est la solution de l'équation fonctionnelle

$$M(\lambda R) = \lambda^{d_F} M(R) , \quad (3.6)$$

où λ est un facteur d'échelle.

3 Exemples de fractals.

3.1 Courbe de von Koch (1904).

Cette courbe est celle présentée sur la Fig. 3.2, où chaque segment de longueur ϵ est remplacé par une ligne brisée (*générateur*), formée par 4 segments de longueur $\epsilon/3$, et on continue le processus. On a les relations de récurrence reliant la longueur

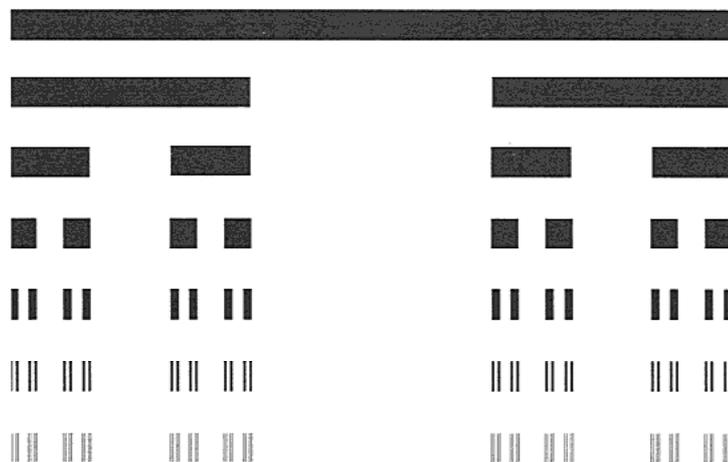


FIG. 3.2: Barre de Cantor.



FIG. 3.3: Tamis de Sierpinski.

3.3 Tamis et tapis de Sierpinski.

Ces structures sont très fréquemment utilisée pour mener à terme des calculs analytiques exacts de diverses propriétés physiques (conduction, vibration, etc.).

Pour le tamis (Fig. 3.4), on trouve comme dimension fractale [4]

$$d_F = \frac{\ln 3}{\ln 2} = 1.585\dots \quad (3.12)$$

Ce tamis remplit donc plus d'espace qu'une ligne et moins d'espace qu'une surface.

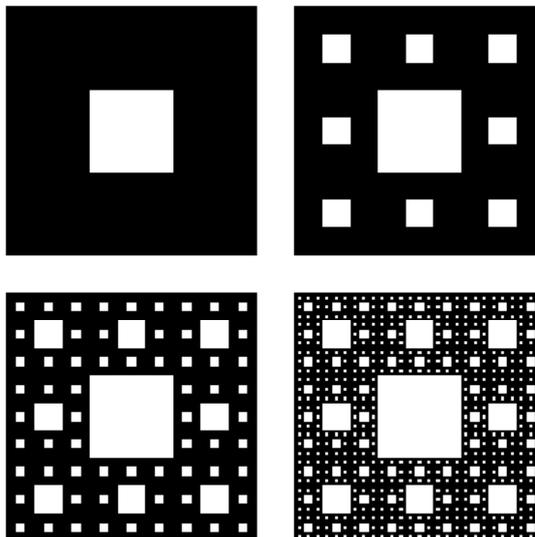


FIG. 3.4: Tapis de Sierpinski.

La dimension fractale du tapis (Fig. 3.5) est [4]

$$d_F = \frac{\ln 8}{\ln 3} = 1.8928\dots \quad (3.13)$$

3.4 Trajectoire brownienne.

Soit une particule Brownienne en suspension dans un liquide, telle que sa masse est supérieure à celle des molécules du milieu. Cette particule effectue alors une trajectoire "brisée" due aux chocs avec les molécules du liquide. Montrons que cette trajectoire aléatoire est une courbe fractale, au même titre que la courbe de von Koch.

Rappelons la loi d'Einstein

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = 2Dt \equiv R^2, \quad (3.15)$$

où \vec{r} est le rayon vecteur, qui sépare le point où la particule est lâchée et le point où elle est susceptible de se trouver à l'instant t (assez grand). Dans l'équation précédente, D est le coefficient de diffusion, ayant les dimensions $[D] = l^2/T$, où l est le libre parcourt moyen. Posons $t = N\tau$, où τ est le temps moyen entre deux collisions successives et N est le nombre de collisions. L'on a donc

$$N \sim \frac{R^2}{D\tau} \sim \frac{A}{l^2} . \quad (3.16)$$

Posons $l = \epsilon$, et par suite,

$$N\epsilon \sim \frac{A}{\epsilon^2} . \quad (3.17)$$

Ici, $N\epsilon$ peut être interprété comme le nombre de boules nécessaires permettant de recouvrir l'objet. La relation précédente est une forme particulière de (3.2). Donc, la trajectoire d'une particule brownienne est un objet fractal de dimension fractale

$$d_F = 2 . \quad (3.18)$$

En effet, lorsqu'on attend longtemps, la trajectoire remplit tout un plan.

4 Structure fractale d'un polymère.

Soit un polymère en solution très diluée, de degré de polymérisation N . Son rayon de Flory est $R_F \sim aN\nu \sim M\nu$, où M est la masse moléculaire de la chaîne. Écrivons $M \sim R^{d_F}$, et alors

$$d_F = 1/\nu . \quad (3.19)$$

Donc, une chaîne de polymère est un objet fractal de dimension fractale égale à l'inverse de l'exposant de gonflement ν . Dans le cadre de la théorie de Flory, et en tenant compte de l'expression de l'exposant ν calculé au chapitre précédent, l'on a

$$d_F = \frac{d+2}{3} , \quad d \leq 4 . \quad (3.20)$$

Pour $\nu = 1/2$, qui est la valeur de ν d'une chaîne idéale, $d_F = 2$. Donc, on peut dire qu'une chaîne idéale peut être regardée comme une trajectoire d'une particule brownienne. Comme $d_F \leq d$, l'on a l'inégalité

$$\nu \geq 1/d . \quad (3.21)$$

Il faut signaler que les polymères linéaires ne sont pas les seuls systèmes polymères qui possèdent une structure fractale. Les polymères ramifiés et généralement les polymères branchés sont aussi des polymères ayant une structure fractale. ■

Bibliographie

- [1] B.B. Mandelbrot, *Les Objets Fractals, Forme, Hasard et Dimension*, Flammarion, Paris, 1975.
- [2] B. Sapoval, *Les Fractals*, Edition Diffusion Editech, 1990.
- [3] A. Le Mehauté, *Les Géométries Fractales*, Hermès, Paris, 1980.
- [4] J.-F. Gouyet, *Physique et Structures Fractales*, Masson, Paris, 1992.

Chapitre 4

Fonction de corrélation pour les fluides.

Le but de ce chapitre est de rappeler l'essentiel de la théorie d'Orstein-Zernike, qui permet de calculer approximativement la fonction de corrélation densité-densité pour les fluides simples. Les résultats de ce chapitre seront d'une grande utilité pour comprendre le comportement des solutions semi-diluées esquissé au Chapitre 5.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références [1, 2].

1 Distribution à l'équilibre.

Soit un fluide à N particules d'état $(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N)$, où \vec{r}_j et \vec{p}_j sont le vecteur position et l'impulsion de la j -ème molécule. On désignera par H_N la fonction du Hamilton du système. Ce dernier est supposé décrit par un ensemble

grand canonique, dont la distribution à l'équilibre est donnée par

$$D(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) = \frac{1}{Z_G} \exp\{-\beta H_N(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N) + \beta \mu N\} . \quad (4.1)$$

Ici, $\beta = 1/k_B T$, μ le potentiel chimique, et Z_G la fonction de partition grand canonique

$$Z_G(\beta, \mu, \Omega) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! h^{dN}} \int \prod_{j=1}^N d\vec{r}_j d\vec{p}_j e^{-\beta H_N} , \quad (4.2)$$

où d est la dimension de l'espace et Ω le volume du système. Nous avons utilisé la notation compacte : $H_N = H(\vec{r}_1, \vec{p}_1; \dots; \vec{r}_N, \vec{p}_N)$.

Par définition, la densité locale au point \vec{r} est

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta_d(\vec{r}_i - \vec{r}) . \quad (4.3)$$

Sa valeur dépend de la configuration adoptée par le système ; c'est donc une variable aléatoire de valeur moyenne

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = Z_G^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu N}}{N! h^{dN}} \int \prod_{j=1}^N d\vec{r}_j d\vec{p}_j n(\vec{r}) e^{-\beta H_N} . \quad (4.4)$$

Si, en plus H_N est de la forme

$$H_N = \sum_{j=1}^N \frac{\vec{p}_j^2}{2m} + \sum_{i>j} u(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) , \quad (4.5)$$

c'est-à-dire que l'énergie d'interaction est invariante par translation dans l'espace,

$\langle n(\vec{r}) \rangle$ est indépendant de \vec{r} . Or

$$\int d^d \vec{r} n(\vec{r}) = N , \quad (4.6)$$

par suite

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = \frac{\langle N \rangle}{\Omega} \equiv n . \quad (4.7)$$

2 Fonction de corrélation.

Une fonction qui reflète beaucoup plus les propriétés microscopiques est

$$\langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle = Z_G^{-1} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\beta\mu N}}{N! h^{dN}} \int \prod_{j=1}^N d\vec{r}_j d\vec{p}_j n(\vec{r}) n(\vec{r}') e^{-\beta H_N} . \quad (4.8)$$

Cette fonction est proportionnelle à la probabilité de trouver une particule au point \vec{r}' sachant qu'une autre est au point \vec{r} . La fonction de corrélation relative aux fluctuations de la densité au tour de sa valeur moyenne, est déterminée par

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \langle \{n(\vec{r}) - \langle n(\vec{r}) \rangle\} \{n(\vec{r}') - \langle n(\vec{r}') \rangle\} \rangle , \quad (4.9)$$

appelée fonction de corrélation densité-densité ou tout simplement fonction de corrélation de paire. Dans le cas où $\langle n(\vec{r}) \rangle$ est indépendant de \vec{r} , ou ce qui revient à dire que H_N est de la forme (4.5), $G(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r} - \vec{r}')$, et l'on a

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle - n^2 . \quad (4.10)$$

Aux grandes distances, c'est-à-dire $|\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty$, on doit s'attendre à une décorrélation des particules

$$\langle n(\vec{r}) n(\vec{r}') \rangle \rightarrow \langle n(\vec{r}) \rangle \langle n(\vec{r}') \rangle = n^2 , \quad (4.11)$$

et

$$G(\vec{r} - \vec{r}') \rightarrow 0 , \quad |\vec{r} - \vec{r}'| \rightarrow \infty . \quad (4.12)$$

Ce résultat est intuitive, puisque la probabilité de trouver deux particules à une distance infinie l'une de l'autre est nulle.

3 Relation avec la thermodynamique.

3.1 Fluctuations du nombre de particules.

Elles sont données par

$$\begin{aligned}\sigma_N^2 &= \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \\ &= (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z_G}{\partial \mu^2} \right)_{T, \Omega} .\end{aligned}\quad (4.13)$$

Or

$$P\Omega = k_B T \ln Z_G = -A , \quad (4.14)$$

où A est le grand potentiel, et l'on a

$$\sigma_N^2 = k_B T \Omega \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_{T, \Omega} . \quad (4.15)$$

D'autre part,

$$\langle N \rangle = - \left(\frac{\partial A}{\partial \mu} \right)_{T, \Omega} = \left[\frac{\partial (P\Omega)}{\partial \mu} \right]_{T, \Omega} . \quad (4.16)$$

Ce qui conduit à

$$\sigma_N^2 = -n k_B T \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, N} . \quad (4.17)$$

3.2 Compressibilité isotherme.

Cette grandeur physique est donnée par

$$\kappa_T = -\frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_{T, N} = -\frac{1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, N} . \quad (4.18)$$

En combinant (4.17) et (4.18), nous obtenons

$$\sigma_N^2 = nk_B T \langle N \rangle \kappa_T . \quad (4.19)$$

Or, pour un fluide parfait $\kappa_T^0 = 1/nk_B T$, et

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = \frac{\sigma_N^2}{\langle N \rangle} . \quad (4.20)$$

C'est la relation qui relie les fluctuations du nombre particules à la compressibilité isotherme.

3.3 Lien avec la fonction de corrélation de paire.

En combinant (4.6) et (4.10), nous trouvons

$$\sigma_N^2 = \int d\vec{r} d\vec{r}' G(\vec{r} - \vec{r}') = \Omega \int d\vec{r} G(\vec{r}) . \quad (4.21)$$

De la relation (4.20), nous avons

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = \frac{1}{n} \int d\vec{r} G(\vec{r}) . \quad (4.22)$$

Nous terminons cette section par la remarque suivante.

Raisonnons sur l'eau, entant que fluide. Nous rappelons que sa courbe de vaporisation séparant les phases liquide et vapeur, se termine en un *point critique* ($T = T_c$), où une transition continue (ou de second ordre) a lieu. Les grandeurs thermodynamiques deviennent singulières à $T = T_c$, en particulier la compressibilité isotherme qui diverge à cette température. Cette divergence entraîne une croissance de la portée de la fonction de corrélation $G(r, T)$, ou de la non intégrabilité de cette dernière.

En conclusion, nous avons au proche de T_c : (i) une croissance des fluctuations de la densité, (ii) une croissance de la compressibilité isotherme, et enfin (iii) une croissance de la portée de la fonction de corrélation (corrélations à grande distance).

L'équation définissant la compressibilité isotherme pour un fluide est analogue à celle définissant la susceptibilité magnétique. G serait remplacée par la fonction de corrélation spin-spin.

4 Le facteur de structure.

Soit une radiation électromagnétique (rayons-X, lumière ou neutrons) embrassant un fluide. Désignons par θ l'angle de diffusion, c'est-à-dire l'angle que fait le vecteur d'onde final \vec{k}_f avec le vecteur d'onde initial \vec{k}_i . La différence $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ représente le vecteur d'onde de transfert. On suppose que la diffusion est quasi-élastique, auquel cas $|\vec{k}_f| \simeq |\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$. Ce qui nous amène à

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (4.23)$$

λ étant la longueur d'onde de la radiation incidente.

Si $a_j(q)$ est l'amplitude de diffusion de la j -ième molécule et $I(q)$ est l'intensité diffusée, nous avons

$$I(q) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^N a_j(q) \right|^2 \right\rangle. \quad (4.24)$$

Nous admettons que les diffusions à partir de deux particules distinctes ne diffèrent que par un facteur de phase

$$a_j(q) = a_1(q) \exp \{-i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_1)\}, \quad (4.25)$$

et

$$I(q) = |a_1(q)|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^N e^{-i \vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2 \right\rangle. \quad (4.26)$$

En l'absence de toute corrélation,

$$I_0(q) = N |a_1(q)|^2 , \quad (4.27)$$

soit

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp \{i \vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)\} \right\rangle , \quad (4.28)$$

qu'on écrit comme

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{1}{n} \int d\vec{r} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} G(\vec{r}) + \delta(\vec{q}) . \quad (4.29)$$

Le terme en $\delta(\vec{q})$ équivaut à un angle de diffusion nul : $\theta = 0$. Si l'on oublie ce terme,

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{1}{n} \int d\vec{r} e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}} G(\vec{r}) . \quad (4.30)$$

Ici, $S(q)$ est le facteur de structure, transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire.

Posons $q = 0$ dans (4.30), pour obtenir

$$S(0) = \frac{1}{n} \int d\vec{r} G(\vec{r}) , \quad (4.31)$$

et par suite

$$S(0) = \frac{\kappa_T}{\kappa_T^0} = k_B T \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,N} , \quad (4.32)$$

La relation (4.32) permet de déduire expérimentalement la valeur de la compressibilité isotherme.

5 La théorie d'Ornstein-Zernike.

5.1 Fonction de corrélation directe.

Ecrivons

$$\begin{aligned} G(\vec{r}' - \vec{r}'') &= \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r}' - \vec{r}'_i) \delta(\vec{r}'' - \vec{r}''_j) \right\rangle - n^2 \\ &= n\delta(\vec{r}' - \vec{r}'') + n^2\Gamma(\vec{r}' - \vec{r}'') . \end{aligned} \quad (4.33)$$

Le terme $n\delta(\vec{r}' - \vec{r}'')$ décrit les corrélations des particules entre elles-mêmes, et $n^2\Gamma(\vec{r}' - \vec{r}'')$ décrit donc les corrélations des particules inter-molécules.

Posons

$$\tilde{\Gamma}(q) = \int d\vec{r}' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'} \Gamma(\vec{r}') , \quad (4.34)$$

et

$$\tilde{c}(q) = \frac{\tilde{\Gamma}(q)}{1 + n\tilde{\Gamma}(q)} . \quad (4.35)$$

Nous écrivons

$$\tilde{c}(q) = \int d\vec{r}' e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}'} c(\vec{r}') , \quad (4.36)$$

où $c(\vec{r}')$ est appelé fonction de *corrélation directe*. De la relation (4.35), nous tirons

$$\Gamma(\vec{r}' - \vec{r}'') = c(\vec{r}' - \vec{r}'') + n \int d^d\vec{r}''' c(\vec{r}' - \vec{r}''') \Gamma(\vec{r}''' - \vec{r}'') . \quad (4.37)$$

Il s'agit d'une équation intégrale, et donc la connaissance de c entraîne celle de Γ .

Faisons quelques commentaires.

A haute température, l'on a $\tilde{\Gamma}(q) \equiv 0$ (pas de corrélations), et $\tilde{c}(q) \equiv \tilde{\Gamma}(q) \equiv 0$.

Lorsque $T \rightarrow T_c$, $\tilde{\Gamma}(q=0) \rightarrow 0$, et $\tilde{c}(q=0) \rightarrow 1/n$ (fini). La fonction $c(\vec{r}')$ n'est pas donc de longue portée ; de ce fait et de l'équation intégrale, on déduit

que la corrélation se fait par la propagation de la fonction de corrélation directe, de proche en proche.

Revenons à (4.33), et notons que, d'après (4.30),

$$S(q) = n + n^2 \tilde{\Gamma}(q) , \quad (4.38)$$

où

$$S(q) = \frac{n}{1 - n\tilde{c}(q)} . \quad (4.39)$$

5.2 Approximation d'Ornstein-Zernike (OZ).

Nous nous efforcerons de calculer $S(q)$, en utilisant la relation (4.39). On admet, pour cela, que $\tilde{c}(q)$ est développable en série de Taylor

$$\tilde{c}(q) = \tilde{c}(0) + \sum_{l=1}^{+\infty} c_l(n, T) q^{2l} , \quad (4.40)$$

soit

$$\frac{n}{S(q)} = 1 - n\tilde{c}(q) = R^2 [\kappa_1^2 + q^2 + \mathcal{O}(q^4)] , \quad (4.41)$$

avec

$$\kappa_1^2 = \frac{1 - n\tilde{c}(0)}{R^2} , \quad R^2 = -nc_2(n, T) . \quad (4.42)$$

Ici, R , qui homogène à une longueur, est appelé *longueur de persistance de Debye*.

Par ailleurs,

$$\begin{aligned} R^2 \kappa_1^2 &= 1 - n\tilde{c}(0) \\ &= \frac{1}{1 + n\tilde{\Gamma}(0)} = nS^{-1}(0) . \end{aligned} \quad (4.43)$$

Par suite,

$$R^2 \kappa_1^2 = \frac{\kappa_T^0}{\kappa_T} . \quad (4.44)$$

L'approximation d'OZ consiste à tronquer la série (4.41) et se limiter au terme en q^2

$$\frac{I(q)}{I_0(q)} = \frac{S(q)}{n} = \frac{R^{-2}}{q^2 + \kappa_1^2}. \quad (4.45)$$

Posons $\xi = \kappa_1^{-1}$, qui est la *longueur de corrélation*, l'approximation d'OZ n'est valable que si $q\xi \ll 1$. Pour les grandes distances, c'est-à-dire $r > \xi$, l'on a

$$G(r) \sim \frac{1}{r} e^{-r/\xi}, \quad r > \xi. \quad (4.46)$$

Revenons à (4.44) et rappelons que $\kappa_T \sim (T - T_c)^{-\gamma_t}$, où γ_t est un exposant critique. Donc

$$\kappa_T^{-1} \sim (T - T_c)^{\gamma_t}. \quad (4.47)$$

D'autre part,

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu_t}. \quad (4.48)$$

De la relation $\kappa_1^{-1} = \xi$, nous déduisons, dans l'approximation d'OZ, la relation

$$\gamma_t = 2\nu_t. \quad (4.49)$$

Cette dernière fournit comme exposant : $\eta_t = 0$, d'après la relation d'échelle $\gamma_t = \nu_t(2 - \eta_t)$.

5.3 Calcul à toute dimension.

Posons $\vec{q} = (q_1, \dots, q_d) \in \mathbf{R}^d$. Comme $G(r)$ est invariante par rotation, on choisira le vecteur \vec{r} parallèle à l'axe vertical.

En termes des variables angulaires, l'on a

$$d\vec{q} = q^{d-1} dq (\sin \theta_1)^{d-2} d\theta_1 d\Omega_{d-1}, \quad (4.50)$$

où $d\Omega_{d-1}$ est la mesure relative aux variables angulaires dans un espace à $d - 1$ dimensions. Ici, θ_1 représente l'angle que fait le vecteur d'intégration \vec{q} avec le vecteur \vec{r} . Partons de

$$\begin{aligned} G(r) &= \int \frac{d\vec{q}}{(2\pi)^d} S(q) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \\ &\sim \int_0^\infty dq q^{d-1} S(q) \int_0^\pi \pi d\theta_1 (\sin \theta_1)^{d-2} \exp\{iqr \cos \theta_1\} \\ &= \int_0^\infty dq q^{d-1} S(q) \frac{J_{\frac{d-1}{2}}(qr)}{(qr)^{\frac{d-1}{2}}} . \end{aligned} \quad (4.51)$$

Or $S(q) = (q^2 + \xi^{-2})^{-1}$, et l'on trouve :

(1) $T > T_c$ (ξ fixé), $r \rightarrow \infty$:

$$G(r) \sim \frac{e^{-r/\xi}}{r^{\frac{d-1}{2}}} \left\{ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{d-3}{r/\xi}\right) \right\} . \quad (4.52)$$

(2) r fixé, $T \rightarrow T_c^+$ ($\xi \rightarrow \infty$) :

$$G(r) \sim \begin{cases} e^{-r/\xi} \ln r \times \left\{ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{\ln r/\xi}\right) \right\} , & d = 2 , \\ \frac{e^{-r/\xi}}{r} , & d = 3 , \\ \frac{e^{-r/\xi}}{r^{d-2}} \left\{ 1 + \mathcal{O}\left(\frac{r}{\xi}\right) \right\} , & d > 3 . \end{cases} \quad (2.53)$$

(3) $T = T_c$ ($\xi = \infty$) :

$$G(r) \sim \begin{cases} \ln r , & d = 2 , \\ \frac{1}{r^{d-2}} , & d \geq 3 . \end{cases} \quad (2.54)$$

5.4 Modification de Fisher.

Expérimentalement, le facteur de structure $S(q)$ ne se comporte pas comme $S(q) \sim q^{-2}$, pour les petites longueurs d'onde. Pour cette raison, Fisher a proposé plutôt la loi

$$S(q) \sim \frac{1}{q^{2-\eta_t}} , \quad (2.55)$$

où η_t est l'exposant critique traditionnel [1], qui est *strictement positif*. La théorie d'OZ est donc une théorie de champ moyen. ■

Bibliographie

- [1] H.E. Stanley, *Introduction to the Phase Transition and Critical Phenomena*, Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [2] J.-P. Hansen, I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London, 1976.

Chapitre 5

Les effets de concentration.

Au Chapitre 2, nous avons étudié le problème d'une seule chaîne. En fait, ce cas correspondait à une solution très diluée où les chaînes n'interagissent pas entre elles. Toutefois, la situation est différente pour les fortes concentrations, où l'on assiste à des interactions entre les chaînes. D'où l'importance de l'introduction de la concentration (en monomères c) comme paramètre dans le problème, et de voir son influence quantitative sur les propriétés physiques des solutions concentrées.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références classiques [1 – 3].

1 Concentration de recouvrement.

Il existe une concentration spéciale, appelée *concentration de recouvrement* (ou seuil), c^* , telle que les chaînes arrivent les unes sur les autres et se touchent sans s'interpénétrer (Fig. 5.1). Dans ce cas, on a un pavage complet de la solution par des pelotes de taille $R_F \sim aN^\nu$.

Pour $c \ll c^*$, les chaînes sont suffisamment éloignées les unes des autres, mais

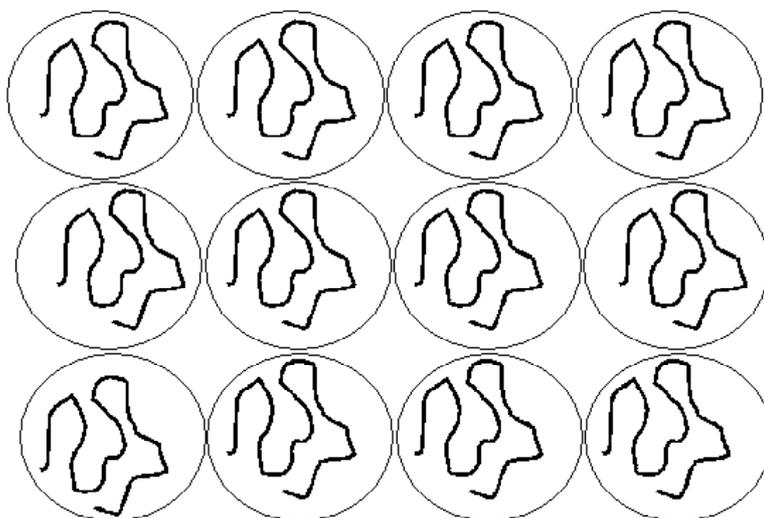


Figure 5.1: Solution de polymère au seuil de recouvrement.

elles n'interagissent que rarement (Fig. 5.2). On dit qu'on est en solution *très diluée*.

Pour $c < c^*$, les chaînes sont en moyenne séparées les unes des autres, mais, de temps en temps elles interagissent (Fig. 5.3). C'est la situation des solutions *diluées*.

Lorsque $c > c^*$, en revanche, les chaînes s'interpénètrent et forment alors un pseudo-réseau évoluant dans le temps (Fig. 5.4). On dit qu'on est en solution *semi-diluée*.

Revenons, à présent, au seuil c^* et montrons comment on l'évalue. Il est le nombre de monomères par unité de volume contenus dans une pelote de rayon R_F [2, 3]

$$c^* \sim \frac{N}{R_F^d}. \quad (5.1)$$

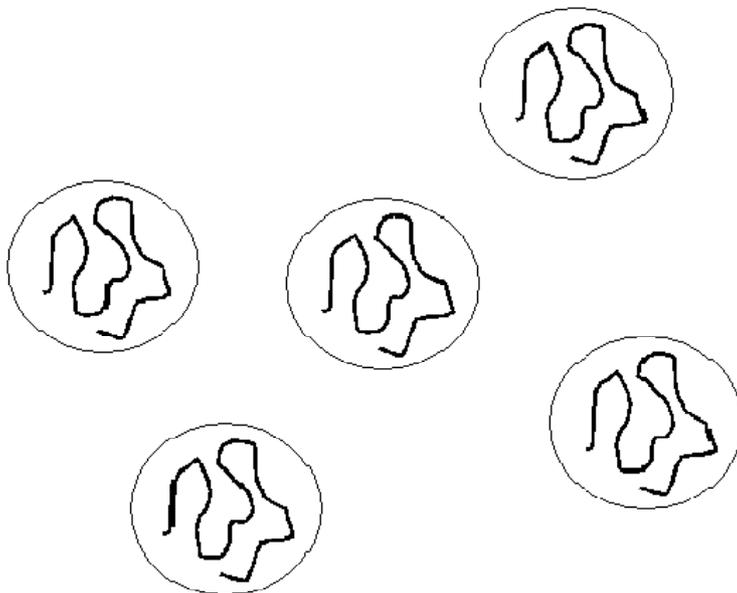


Figure 5.2: Solution de polymère très diluée.

Or $R_F \sim aN^\nu$, et l'on a

$$c^* \sim a^{-d} N^{1-\nu d} . \quad (5.2)$$

Ici, d est la dimension de l'espace. En conséquence, c^* décroît avec le degré de polymérisation N (donc avec la masse moléculaire), puisque $1 - \nu d < 0$ ou $\nu > 1/d$. A $d = 3$, et si l'exposant de gonflement prend sa valeur de Flory $\nu_F = 3/5$, alors

$$c^* \sim a^{-3} N^{-4/5} . \quad (5.3)$$

Dans ce qui suit, nous nous efforcerons d'étudier les effets de concentration et leur répercussion sur les lois relatives aux chaînes en solutions diluée ou semi-diluée, et leurs déviations par rapport à celles d'une solution très diluée ($c \rightarrow 0$). Il est intuitif de penser que le paramètre à considérer est le rapport c/c^* plutôt que c .

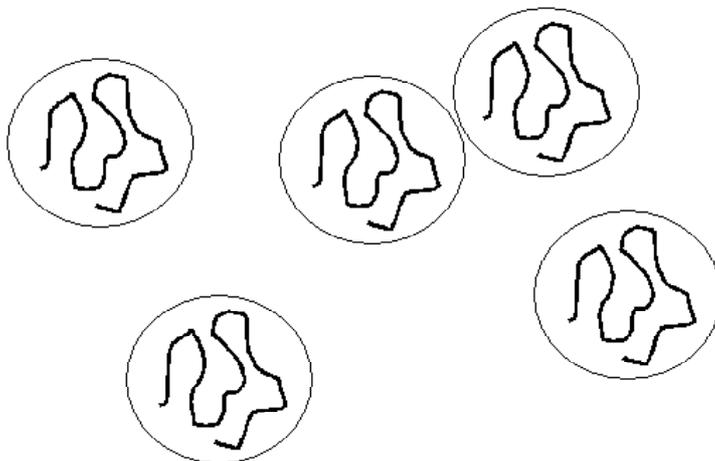


Figure 5.3: Solution de polymère diluée.

2 Solutions diluées.

Soit $F(N, c)$ une grandeur physique associée à une concentration donnée c . Ecrivons F sous la forme

$$F(N, c) = F(N, 0) f\left(\frac{c}{c^*}\right) . \quad (5.4)$$

Ici, $F(N, 0)$ est la valeur de $F(N, c)$ à concentration nulle (*solvant pur*).

Nous admettons que lorsque $x = c/c^*$ est petit, toutes les fonctions $f(x)$ seront supposées analytiques.

Considérons d'abord la pression osmotique, qu'on écrit sous la forme

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{c}{N} \Phi\left(\frac{c}{c^*}\right) . \quad (5.5)$$

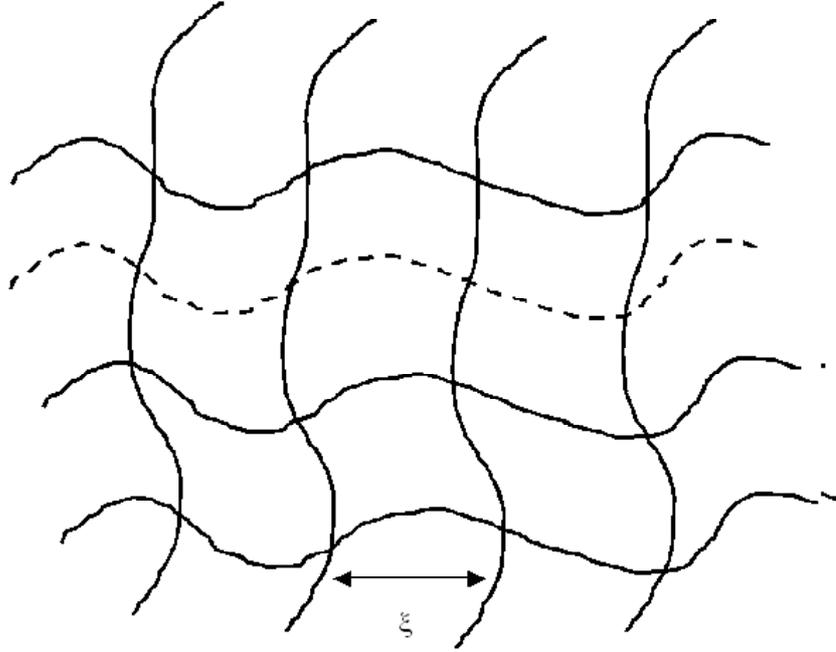


Figure 5.4: Solution de polymère semi-diluée. La chaîne en pointillés est une chaîne marquée.

Par développement de $\Phi(c/c^*)$ pour $c/c^* < 1$, nous obtenons

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{c}{N} \left(1 + a \frac{c}{c^*} + b \left(\frac{c}{c^*} \right)^2 + \dots \right), \quad (5.6)$$

où a, b, \dots sont des constantes. On écrit souvent la relation (5.6) comme

$$\frac{\Pi}{k_B T} = \frac{c}{N} (1 + A_2 c + \dots), \quad (5.7)$$

où A_2 est le second coefficient du viriel, qui mesure l'interaction effective entre chaînes. Ce coefficient est homogène à un volume. Par comparaison des relations (5.6) et (5.7), nous déduisons

$$A_2 \sim a^d (c^* a^d)^{-1} \sim a^d N^{\nu d - 1}. \quad (5.8)$$

On constate, comme il se doit, que A_2 croît, avec N . En réalité, nous avons

$$A_2 \sim vN^{\nu d-1} , \quad (5.9)$$

où v est le paramètre volume exclu. Lorsque $N \rightarrow \infty$, l'interaction effective devient très importante, auquel cas

$$vN^{\nu d-1} \gg 1 , \quad (5.10)$$

puisque $\nu d - 1 > 0$.

La relation (5.7) permet de déduire les valeurs expérimentales de la masse moléculaire ($c \rightarrow 0$) et de l'interaction effective A_2 , qui mesure le nombre de contacts.

Une autre quantité physique d'intérêt est la viscosité de la solution qu'on écrit sous la forme

$$\eta(c, N) = \eta_0 \Psi \left(\frac{c}{c^*} \right) , \quad (5.11)$$

où $\eta_0 = \eta(c, 0)$ est la viscosité pure. Nous écrivons, pour $c/c^* < 1$,

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \alpha \frac{c}{c^*} + \beta \left(\frac{c}{c^*} \right)^2 + \dots \right) . \quad (5.12)$$

Ici, α, β, \dots sont des constantes. L'égalité précédente peut s'écrire autrement

$$\eta = \eta_0 (1 + [\eta] c + \dots) , \quad (5.13)$$

où

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} \quad (5.14)$$

est la *viscosité intrinsèque* de la solution, qui est homogène à un volume. Cette quantité croît avec N selon

$$[\eta] \sim a^d (c^* a^d)^{-1} \sim a^d N^{\nu d-1} . \quad (5.15)$$

Toutes les lois que nous avons évoquées ont été testées expérimentalement.

3 Solutions semi-diluées.

3.1 Longueur d'écran.

Nous rappelons qu'en solution semi-diluée, les chaînes s'interpénètrent et forment un pseudo-réseau. Nous désignons par ξ le pas moyen du pseudo-réseau, comme l'indique la Fig. 5.4. L'échelle typique ξ a été introduit par Edwards, qui lui donna le nom de *longueur d'écran*. En fait, au delà d'une distance ξ , l'interaction ne se fait plus sentir. La longueur ξ a été mesurée par Daoud et ses collaborateurs [4, 5].

Il est évident que ξ décroît avec la concentration c , et pour $c \sim c^*$, $\xi \sim R_F$ (rayon d'une chaîne isolée). Donc, nous écrivons

$$\xi = R_F \Omega \left(\frac{c}{c^*} \right) , \quad (5.16)$$

En fait, ξ ne doit pas dépendre de la masse moléculaire (donc de N). Nous avons, pour $c \gg c^*$,

$$\Omega(x) \sim x^{-m} , \quad x \rightarrow 0 . \quad (5.17)$$

Or $R_F \sim aN^\nu$ et $c^* \sim a^{-d}N^{1-\nu d}$, soit $\xi \sim a (ca^d)^{-m} N^{\nu+m(1-\nu d)} \sim N^0$. Donc, l'exposant m est tel que : $\nu + m(1 - \nu d) = 0$ ou $m = \nu / (1 - \nu d)$. Soit la loi

$$\xi \sim a (ca^d)^{\frac{\nu}{1-\nu d}} . \quad (5.18)$$

ξ décroît bien avec c , puisque $1 - \nu d < 0$. A $d = 3$, $\nu_F = 3/5$ et l'on a

$$\xi \sim a (ca^3)^{-3/4} . \quad (5.19)$$

3.2 Distance carrée moyenne bout-à-bout.

On se propose de déterminer la distance carrée moyenne bout-à-bout d'une chaîne marquée (en pointillées sur la Fig. 5.4), en régime semi-dilué.

A des distances supérieures à ξ , la chaîne est Gaussienne, ayant ξ comme nouvelle unité structurale (nouveau maillon). Si $R_N(c)$ est son rayon, on peut l'écrire sous la forme d'échelle

$$R_N(c) = R_F \Lambda \left(\frac{c}{c^*} \right) . \quad (5.20)$$

D'autre part, pour $c \gg c^*$, l'on a

$$\Lambda(x) \sim x^{-n} , \quad x \rightarrow +\infty , \quad (5.21)$$

et

$$R_N(c) \sim c^{-n} N^{\nu+n(1-\nu d)} . \quad (5.22)$$

Cette forme doit être compatible avec le fait que : $R_N(c) \sim N^{1/2}$, soit $\nu+n(1-\nu d) = 1/2$ ou $n = (1-2\nu)/2(1-\nu d)$. Nous avons alors

$$R_N(c) \sim a N^{1/2} (ca^d)^{(1-2\nu)/2(1-\nu d)} . \quad (5.23)$$

Notons bien que $2\nu - 1 > 0$ et $1 - \nu d < 0$, par conséquent $R_N(c)$ décroît, comme il se doit, avec c . A $d = 3$, $\nu_F = 3/5$, et l'on obtient

$$R_N(c) \sim a N^{1/2} c^{-1/8} . \quad (5.24)$$

Cette loi a été obtenue, pour la première fois, par Daoud [4, 5].

3.3 Pression osmotique.

Partons de l'écriture (5.5) de la pression osmotique, et notons qu'elle ne doit dépendre que de la quantité de matière, c'est-à-dire de la concentration en monomères c ,

et non de la masse moléculaire. Il est naturel d'écrire

$$\Phi(x) \sim x^{-l}, \quad x \rightarrow +\infty, \quad (5.25)$$

et l'on a

$$\frac{\Pi}{k_B T} \sim c^{1-l} N^{l(1-\nu d)-1} \sim N^0, \quad (5.26)$$

Donc, l'exposant l est tel que : $l(1 - \nu d) - 1 = 0$ ou $l = 1/(1 - \nu d)$. Soit

$$\frac{\Pi}{k_B T} \sim a^{-d} (ca^d)^{\frac{\nu d}{\nu d - 1}}. \quad (5.27)$$

C'est la loi de des Cloizeaux [3]. Comme $\nu d - 1 > 0$, la pression osmotique Π croît naturellement avec c . A $d = 3$, $\nu_F = 3/5$, l'on trouve

$$\frac{\Pi}{k_B T} \sim a^{-3} (ca^d)^{9/4}. \quad (5.28)$$

Cette loi a été confirmée expérimentalement par Noda et ses collaborateurs [4].

Par ailleurs, $\xi \sim a (ca^d)^{\nu/(1-\nu d)}$, et l'on a

$$\frac{\Pi}{k_B T} \sim \xi^{-d}. \quad (5.29)$$

3.4 La notion de blobs.

Considérons une chaîne marquée¹ (par *deutération*) dans une solution semi-diluée, les autres chaînes sont normales. Cette chaîne est une suite d'unités ξ . La sphère de taille ξ est appelée *blob* (Fig. 5.5). Chaque blob contient g monomères, qui interagissent entre eux, mais pas avec les monomères des autres blobs.

Nous avons alors

$$\xi \sim g\nu a. \quad (5.30)$$

¹On remplace les hydrogènes légers (H) le long de la chaîne par des hydrogènes lourds (D).

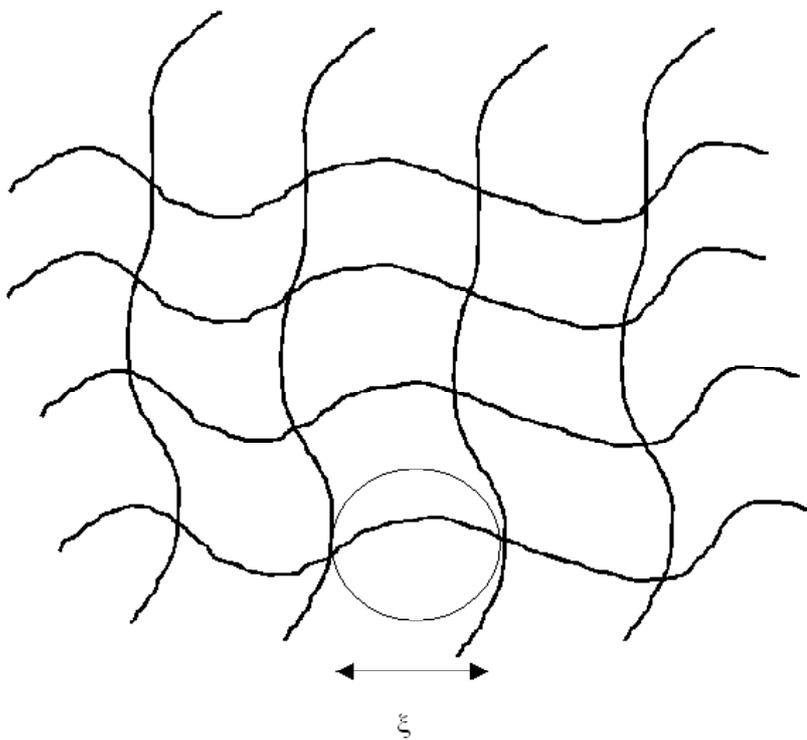


Figure 5.5: Solution de polymère semi-diluée, où chaque section des chaînes est contenue dans un blob de taille ξ .

Le rayon de la chaîne $R_N(c)$ se réécrit comme

$$R_N(c) \sim \xi \left(\frac{N}{g} \right)^{1/2}, \quad (5.31)$$

où N/g est le nombre de blobs par chaîne. En combinant (5.18) et (5.30), nous obtenons la loi

$$g \sim a (ca^d)^{\frac{1}{1-\nu d}}. \quad (5.32)$$

De même,

$$g \sim c\xi^d, \quad (5.33)$$

et

$$R_N(c) \sim \xi \left(\frac{N}{g} \right)^{1/2}, \quad (5.34)$$

en accord avec la relation (5.23).

3.5 Fonction de corrélation à l'intérieur d'une chaîne.

Considérons une chaîne marquée en solution semi-diluée. Ce qui nous intéresse est la fonction de corrélation, $g_{\text{self}}(r)$, à l'intérieur de cette chaîne. Cette situation a été étudiée en grand détail sur les solutions de polystyrène [6].

Pour $r < \xi$, $g_{\text{self}}(r)$ a le même comportement que celui relative à une chaîne en solution très diluée, c'est-à-dire

$$g_{\text{self}}(r) \sim \frac{1}{r^{d-1/\nu}}, \quad r < \xi. \quad (5.35)$$

A $d = 3$, l'on a

$$g_{\text{self}}(r) \sim \frac{1}{r^{4/3}}, \quad r > \xi. \quad (5.36)$$

Pour $r > \xi$, la chaîne est idéale à ces échelles, et l'on peut écrire

$$g_{\text{self}}(r) = c\chi \left(\frac{r}{\xi} \right), \quad r > \xi, \quad (5.37)$$

avec

$$\chi \left(\frac{r}{\xi} \right) \sim \frac{r}{\xi}, \quad (d = 3), \quad (5.38)$$

soit

$$g_{\text{self}}(r) \sim c \frac{r}{\xi}. \quad (5.39)$$

A $r = \xi$, on a un *cross-over*, et les lois (5.36) et (5.39) coïncident.

3.6 La distribution de probabilité bout-à-bout.

Soit $P_N(r)$ la distribution de probabilité bout-à-bout d'une chaîne marquée.

Pour $r < \xi$, $P_N(r)$ ne dépend pas de N , et nous l'écrivons sous la forme d'une loi d'échelle

$$P_N(r) = P_N(\xi) \chi\left(\frac{r}{\xi}\right), \quad (5.40)$$

avec $\chi(1) = 1$. La fonction $\chi(x)$ satisfait $\chi(x) \sim x^{\theta_0}$, avec l'exposant de contact $\theta_0 = (\gamma - 1)/\nu$ [3]. Nous avons alors

$$P_N(r) = P_N(\xi) \left(\frac{r}{\xi}\right)^{\theta_0}. \quad (5.41)$$

Pour $r > \xi$, la chaîne est idéale (ici on a une dépendance de $p_N(r)$ dans la variable N)

$$P_N(r) \sim \frac{1}{[R_N(c)]^d} \exp\left\{-\frac{d}{2} \frac{r^2}{[R_N(c)]^2}\right\}, \quad (5.42)$$

où $R_N(c)$ est la taille de la chaîne en régime semi-dilué.

3.7 Fonction de corrélation de paire.

Si nous désignons par $c(r)$ la concentration locale au point r , la fonction de corrélation de paire est donnée par

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{c} [\langle c(0) c(\vec{r}) \rangle - \langle c \rangle^2]. \quad (5.43)$$

Cette fonction est la transformée de Fourier inverse de l'intensité diffusée

$$I(\vec{q}) = \int d\vec{r} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} g(\vec{r}). \quad (5.44)$$

Pour $r < \xi$, $g(r)$ est dominée par les corrélations à l'intérieur d'une même chaîne

$$g(r) = g_{\text{self}}(r) , \quad r < \xi . \quad (5.45)$$

Pour $r > \xi$, le comportement de $g(r)$ est fourni par la théorie d'Ornstein-Zernike, qui est exposée au Chapitre 4,

$$g(r) \simeq c \frac{\xi}{r} e^{-r/\xi} , \quad r > \xi , \quad (5.46)$$

et

$$I(q) \simeq \frac{c\xi}{q^2 + \xi^{-2}} . \quad (5.47)$$

La loi précédente a été confirmée expérimentalement par Farnoux [6], et n'est valable que pour $q\xi \ll 1$.

Enfin, remarquons que $I(0) \simeq c\xi^3 \simeq g$. Or $\Pi/k_B T \sim a^{-d} (ca^d)^{9/4}$ et $g \sim (ca^3)^{-5/4}$, soit

$$I(0) \simeq k_B T \frac{\partial c}{\partial \Pi} , \quad (5.48)$$

qui est la relation thermodynamique-structure reliant la compressibilité isotherme à la valeur de l'intensité diffusée à angle de diffusion *nul*. La relation précédente est une mesure expérimentale de la pression osmotique (par diffusion de lumière).■

Bibliographie

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [2] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [3] J. des Cloizeaux, G Jannink, *Les Polymères en Solution : Leur Modélisation et Leur Structure*, Les Editions de Physique, Paris, 1987.
- [4] M. Daoud et al., *Macromolecules* **8**, 804 (1975), voir aussi, K. Okano, E. Wada, Y. Taru, H. Hiralatsu, *Rep. Prog. Polym. Sci. Japan* **17**, 141 (1974).
- [5] M. Daoud, *Thèse d'Etat*, Université Paris-Sud, 1976.
- [6] B. Farnoux, *Ann. Phys.* **1**, 73 (1976).

Chapitre 6

La transition sol-gel.

Le but de ce chapitre est de rappeler l'essentiel de l'étude d'une transition de type géométrique, qui est la transition *sol-gel*.

Pour plus de détails, le lecteur peut être renvoyé aux références classiques [1 – 6].

1 La gélation.

Tout d'abord, nous rappelons la définition d'un gel. C'est un réseau de chaînes de polymère connectées par des points de réticulation. Un gel a la structure générale décrite sur la Fig. 5.1. Cette structure en réseau peut être obtenue par des processus chimique ou physique. Naturellement, les propriétés finales du gel sont sensibles à la méthode de préparation.

Un gel peut être obtenu par deux voies possibles : chimique ou physique. Un gel chimique est *irréversible*, alors qu'un gel physique est plutôt *réversible*. Le premier résulte d'un processus de réactions chimiques entre monomères ou entre chaînes comportant un certain nombre de sites réactifs. L'une des manières d'obtenir un gel

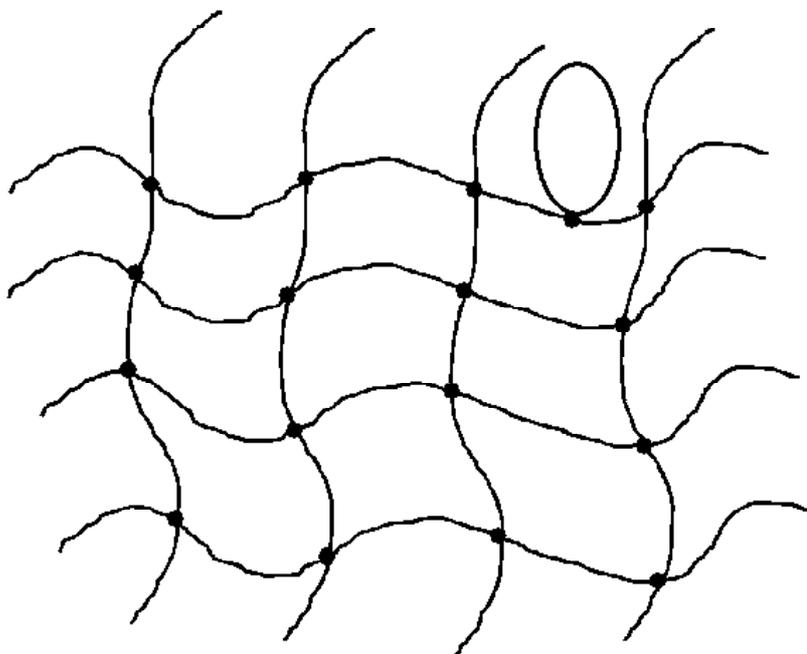
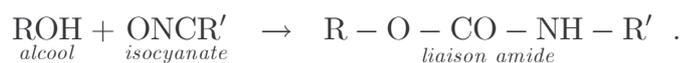


Figure 6.1: Un gel où les chaînes sont connectées par des points de réticulation de types physique ou chimique. On peut avoir des boucles ou des bras morts.

physique consiste à mélanger un polymère avec un solvant adéquat, de telle manière que ce dernier favorise la formation de petites régions cristallines. Celles-ci jouent alors le rôle de vrais points de réticulation.

A titre d'exemple d'obtention d'un gel, nous signalons ici une méthode chimique simple pour préparer un gel, et qui est basée sur la *condensation* des unités polyfonctionnelles. L'exemple typique est la condensation de la fonction alcool et la fonction isocyanate, moyennant la réaction chimique:



La réaction, lorsqu'on attend longtemps, conduira à des objets branchés. Chaque

trialcool devient un point de branchement, lorsque ses trois fonctions ont déjà réagi.

Une autre méthode aussi simple d'obtenir un gel est la vulcanisation, consistant à connecter les chaînes entre elles par des molécules ponts, telles que les molécules du soufre. Ceci constitue la base de fabrication des caoutchouc.

Par la suite, nous nous intéresserons exclusivement à la condensation des unités polyfonctionnelles. Ce problème relève du phénomène de polymérisation. Nous partons d'un nombre important de monomères dans un bain de réaction. Chaque monomère possède la même fonctionnalité $f \geq 3$, les polymères linéaires ($f = 2$) sont donc exclus. Ces monomères réagissent pendant un certain temps, et l'on assiste à la formation des macromolécules branchées, et même par fois à une macromolécule géante (ou infinie) appelée *gel*, c'est la polymérisation. Une collection de macromolécules (*amas*) finies est appelé *sol*. Du point de vue physique, un sol est un liquide et un gel est un solide.

La gélation ou transition sol-gel est une transition de phase, faisant passer d'une phase sans gel (uniquement du sol) à une phase avec gel.

Avant d'étudier la gélation, faisant quelques suppositions simplificatrices :

- (1) Toutes les fonctionnalités de chaque monomère sont également réactives.
- (2) La chimie seule domine le processus de croissance ; la diffusion de différentes parties (monomères, dimères...) peut-être négligée durant la réaction. Cette supposition est remise en question lorsque la polymérisation se produit dans une solution diluée.
- (3) Les polymères sont supposés être flexibles, c'est-à-dire chaque monomère peut tourner librement, modulo les contraintes d'origine stérique.

Caractérisons, maintenant, quantitativement la gélation. Pour cela, introduisons le facteur de conversion p , qui est la fraction de liens formés entre monomères ou

la probabilité qu'un lien soit formé. Lorsque $p = 0$, aucun lien n'est formé, et nous n'avons que des monomères isolés. En revanche, si $p = 1$, tous les liens sont formés et nous obtenons un réseau infini de chaînes de polymère (ou gel, pas de sol). Donc pour p voisin de zéro, nous n'avons que la phase sol, et pour p voisin de 1, un gel existe à côté du sol.

Il doit exister une valeur critique ou seuil p_c , marquant le moment où une macromolécule infinie commence à apparaître. En fait, ce seuil sépare deux phases : (i) $p \leq p_c$, où on a que le sol, et (ii) $p > p_c$, où on a un gel à côté du sol. Le seuil de gélation p_c est appelé par fois *point gel* ou *seuil de gélation*, où la gélation a lieu ; il est l'analogie du point critique de la transition liquide-vapeur, par exemple.

Contrairement à la transition liquide-vapeur, pendant la gélation, il n'y a pas de séparation de phases : le gel coexiste avec le sol. La transition liquide-vapeur est une transition thermodynamique, alors que la gélation est liée à un problème de connections géométriques. Pour la gélation, la température joue un rôle mineur, alors que cette même température joue un rôle crucial pour la transition liquide-vapeur. Le facteur p gouverne seul le processus de gélation ; il peut, en fait, dépendre de la température, de la concentration en monomères et du temps.

Il s'est avéré, en liaison avec l'expérience, que le modèle le plus adéquat pour décrire la gélation est la percolation.

2 Le modèle de percolation.

Historiquement, une approche de type champ moyen à la percolation était initiée par Flory et Stockmayer [1, 2], en 1943. Cette approche a été, par la suite, raffinée d'une façon élégante par Gordon. Elle consiste en ce qui suit. On part d'un nombre

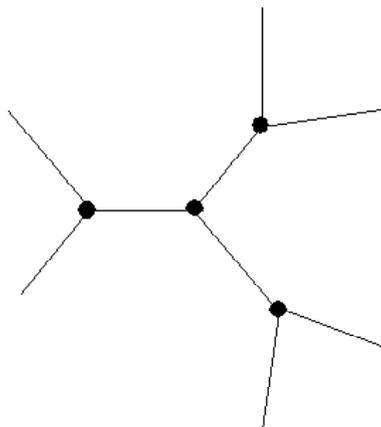


Figure 6.2: Un réseau de Bethe, où chaque chaîne est attachée à deux autres.

assez important de monomères de même fonctionnalité f , et l'on suppose qu'ils se forment des liens aléatoirement avec la probabilité p . En plus, on n'autorise pas la formation des boucles. Si par exemple $f = 3$, à un certain stade donné, on obtient un arbre de Cayley ou réseau de Bethe (Fig. 6.2).

Nous rappellerons, plus loin, les résultats quantitatifs de cette approche, qualifiée de théorie classique.

Décrivons maintenant le modèle de percolation. On suppose que les monomères occupent les sites d'un réseau régulier, de nombre de coordination f . Donc, on a affaire à un problème de percolation de liens. Entre deux monomères voisins, un lien est formé avec une probabilité p . Le point gel coïncide, ici, avec le seuil de percolation (pour un réseau carré, $p_c = 1/2$, et pour un réseau unidimensionnel $p_c = 1$).

2.1 Exposants critiques.

Considérons d'abord la fraction par site des macromolécules à N monomères. On se place à une distance $\epsilon = p - p_c$ du seuil de gélation, et on appelle $P(N, \epsilon)$ cette fraction ou distribution en nombre. On s'attend à ce que pour $p = p_c$, $P(N, 0)$ décroît lorsque $N \rightarrow \infty$ [5]

$$P(N, 0) \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} N^{-\tau} . \quad (6.1)$$

Ici, τ est un exposant critique.

Comme $NP(N, \epsilon)$ est la probabilité qu'un monomère appartienne à une macromolécule finie à N monomères, l'on a la relation triviale

$$\sum_{N \geq 1} NP(N, \epsilon) = 1 . \quad (6.2)$$

Vu qu'il y a une distribution de masses, on définit le degré de polymérisation moyen N_w (qui est proportionnel à la masse moléculaire) par

$$N_w = \frac{\sum_{N \geq 1} N^2 P(N, \epsilon)}{\sum_{N \geq 1} NP(N, \epsilon)} . \quad (6.3)$$

L'apparition des macromolécules géantes au proche de p_c suggère le comportement divergent

$$N_w \underset{\epsilon \rightarrow 0}{\sim} |\epsilon|^{-\gamma} , \quad (6.4)$$

où γ est un second exposant critique.

Désignons par $G(p)$ la probabilité qu'un monomère appartienne à une macromolécule infinie (gel), où fraction de gel. Intuitivement, $G = 0$, pour $p \leq p_c$ et $G \neq 0$, pour $p > p_c$. Nous avons le comportement

$$G \underset{\epsilon \rightarrow 0^+}{\sim} \epsilon \beta , \quad (6.5)$$

Ici, β est un troisième exposant critique. Nous avons évidemment la relation

$$G + \sum_{N \geq 1} NP(N, \epsilon) = 1 , \quad (6.6)$$

pour $p > p_c$.

Notons qu'il est possible de relier directement G à N_w , à travers les relations (6.4) et (6.5)

$$N_w \sim G^{1-\delta} , \quad (G \rightarrow 0 \text{ ou } \epsilon \rightarrow 0^-) , \quad (6.7)$$

avec l'exposant

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} . \quad (6.8)$$

La quantité qui caractérise l'extension spatiale d'une macromolécule est son rayon de giration

$$R^2(N) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \overrightarrow{r}_i^2 , \quad (6.9)$$

où \overrightarrow{r}_i est le vecteur joignant le centre de masse de cette molécule au monomère i .

Nous avons

$$R(N) \underset{N \rightarrow \infty}{\sim} N^{1/D_p} , \quad (6.10)$$

où D_p est un exposant dépendant de p , il n'est pas donc universel. Nous verrons qu'à $p = p_c$, $D_p(p = p_c)$ (*dimension fractale*) peut être relié à d'autres exposants critiques. De ce fait, pour cette valeur, il devient un exposant universel.

Vu qu'on a une distribution de masses, on définit le rayon de giration moyen- z par

$$\langle R^2(N) \rangle_z = \frac{\sum_N N^2 R^2(N) P(N, \epsilon)}{\sum_N N^2 P(N, \epsilon)} . \quad (6.11)$$

Soit $g(r)$ la probabilité que deux monomères situés à une distance $r = |\vec{r}|$ appartiennent à une même macromolécule. La quantité $g(r)$ est appelée fonction de connectivité ou encore de corrélation. Sa portée ou longueur de corrélation, ξ , est donnée par

$$\xi^2 = \frac{\int d\vec{r} r^2 g(r)}{\int d\vec{r} g(r)} . \quad (6.12)$$

Essam [4] a montré que

$$\xi^2 = \langle R^2(N) \rangle_z . \quad (6.13)$$

L'apparition des macromolécules géantes à $p = p_c$ suggère le comportement suivant

$$\xi \underset{\epsilon \rightarrow 0}{\sim} |\epsilon|^{-\nu} , \quad (6.14)$$

où ν est un exposant critique.

On définit, de même, le degré de polymérisation moyen- z par

$$N_z = \frac{\sum_N N^3 P(N, \epsilon)}{\sum_N N^2 P(N, \epsilon)} , \quad (6.15)$$

qui diverge avec un exposant différent de γ

$$N_z \underset{\epsilon \rightarrow 0}{\sim} |\epsilon|^{-1/\sigma} . \quad (6.16)$$

On montrera que tous les moments de N d'ordre supérieur à celui de N_z , sont de même ordre que celui-ci. On a donc deux moments différents pour les polymères branchés N_w et N_z , contrairement à un polymère linéaire. En conséquence, la polydispersité est un élément important pour les polymères branchés.

Enfin, nous signalons que N_z et ξ sont interprétés comme le nombre de monomères et la taille des macromolécules les plus grandes.

Nous terminons la liste des exposants critiques par la description de deux ayant un caractère macroscopique k et t . Le premier est lié à la divergence de la viscosité du sol ($p \leq p_c$), et le second à la valeur non nulle du module d'élasticité du gel ($p > p_c$)

$$\eta \underset{\epsilon \rightarrow 0^-}{\sim} (-\epsilon)^{-k} , \quad (6.17)$$

$$E \underset{\epsilon \rightarrow 0^+}{\sim} \epsilon^t . \quad (6.18)$$

2.2 Relations entre exposants critiques.

Comme pour les systèmes critiques ordinaires, les exposants critiques décrits plus haut, à l'exception de k et t , ne sont pas indépendants les uns des autres.

La détermination des relations entre exposants critiques nécessite la connaissance du comportement de la distribution en nombre $P(N, \epsilon)$. Ce problème a été résolu par Stauffer [5], de la façon suivante. Considérons le rapport $P(N, \epsilon)/P(N, 0)$, qui tend évidemment vers 1, lorsque $\epsilon \rightarrow 0$. De tel rapport dépend naturellement de ϵ et N , et selon une hypothèse de Stauffer [5], il dépend plutôt de N/N_z au lieu de N et ϵ pris séparément. Or $N/N_z \sim |\epsilon|^{1/\sigma}$ ou $(N/N_z)\sigma \sim |\epsilon|N\sigma$, et l'on a donc, lorsque $N \rightarrow \infty$ et $\epsilon \rightarrow 0$,

$$\frac{P(N, \epsilon)}{P(N, 0)} = f(|\epsilon|N\sigma) . \quad (6.19)$$

Ici, f est une fonction d'échelle, décroissante de son argument $z = |\epsilon|N\sigma$. En utilisant la relation (6.1), nous trouvons

$$P(N, \epsilon) \underset{N \rightarrow \infty, \epsilon \rightarrow 0}{\sim} N^{-\tau} f(|\epsilon|N\sigma) . \quad (6.20)$$

C'est la loi de Stauffer [5]. Cette distribution de masses, comme fonction de N , est reportée sur la Fig. 6.3.

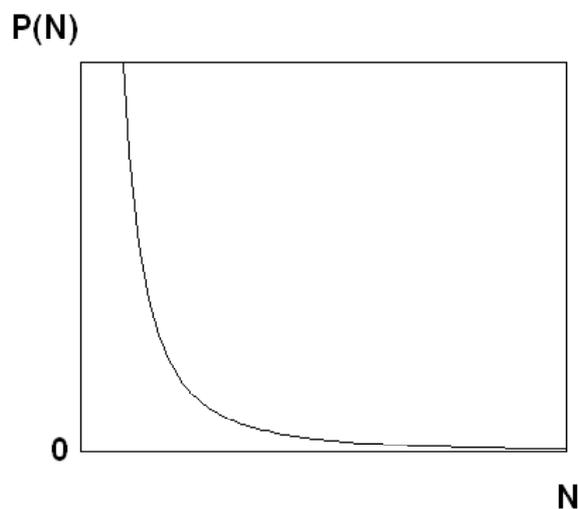


Figure 6.3: La distribution de Stauffer, en fonction de la taille N des amas de percolation.

Les relations (6.5), (6.4) et (6.20) donnent la première relation

$$\gamma = \frac{3 - \tau}{\sigma} . \quad (6.21)$$

De même, les relations (6.5), (6.6) et (6.20) fournissent

$$\beta = \frac{\tau - 2}{\sigma} . \quad (6.22)$$

Reportons les égalités (6.21) et (6.22) dans la relation (6.8), pour obtenir

$$\delta = \frac{1}{\tau - 2} . \quad (6.23)$$

Enfin, les relations (6.10), (6.11), (6.13) et (6.20) aboutissent à

$$\nu = \frac{1}{\sigma D_p(p_c)} . \quad (6.24)$$

La relation (6.24) montre bien que $D_p(p_c)$ est un exposant universel. On notera $D_p \equiv D_p(p_c)$, s'il n'y a pas de confusion à craindre.

Comme β et γ sont strictement positifs, il résulte des relations (6.21) et (6.22) les inégalités

$$2 < \tau < 3 . \quad (6.25)$$

Bien-entendu, ceci est vrai quelque soit la dimension de l'espace d .

Les relations (6.21), (6.22) et (6.24) sont appelées *relations d'échelle*. On voit qu'il suffit de connaître σ , D_p et τ , pour caractériser tous les autres exposants.

Il est tout à fait surprenant que l'exposant τ de la distribution de masses est déterminé par la dimension fractale D_p (Chapitre 3), à travers

$$\tau = \frac{d + D_p}{D_p} . \quad (6.30)$$

La relation (6.30) est appelée relation d'*hyper-échelle*, faisant intervenir la dimension euclidienne d d'une manière explicite. Les inégalités (6.25) et l'égalité (6.30) nous donnent

$$\frac{d}{2} < D_p < d . \quad (6.31)$$

Pour montrer l'égalité (6.30), nous partons de la fraction du volume total occupé par les macromolécules

$$\Phi = \int_0^\infty dN [R(N)]^d P(N, \epsilon) \sim N_z^{1-\tau+d/D_p} . \quad (6.32)$$

Comme Φ ne doit pas diverger à $p = p_c$, on a nécessairement $1 - \tau + \frac{d}{D_p} = 0$, d'où la relation (6.30). Cette relation peut être dérivée autrement. Pour cela, considérons

une sphère de taille ξ , son volume est

$$V \sim \xi^d . \quad (6.33)$$

Le nombre de monomères contenus dans cette sphère est

$$N = \text{densité} \times V . \quad (6.34)$$

Si le polymère à l'intérieur du volume V est assez grand, localement, il ressemble à un gel ; à cette échelle, les deux possèdent donc la même densité, et par suite

$$N \sim G \times V \sim \epsilon^{\beta-\nu d} . \quad (6.35)$$

Or N est le nombre de monomères d'une macromolécule de taille ξ . Ce nombre est du même ordre de grandeur que N_z

$$N \equiv N_z \sim \epsilon^{-1/\sigma} . \quad (6.36)$$

Par identification des relations (6.35) et (6.36), l'on obtient la relation cherchée.

Nous signalons, enfin, les relations

$$N_w \sim \xi^{2D_p-d} \sim N_z^{(2D_p-d)/D_p} . \quad (6.37)$$

2.3 Dimension critique dans le bain de réaction.

Signalons que la relation d'hyper-échelle n'est pas vraie pour la théorie classique, à toute dimension. Néanmoins, cherchons la dimension pour laquelle cette relation est valable pour la théorie classique. Ceci nous amène à poser $\beta = \gamma = 1$, $D_p = 4$, et d'après l'expression (6.30)

$$d_c = 6 . \quad (6.38)$$

C'est la *dimension critique* de la théorie de la percolation. A $d = 6$ et au-delà, la théorie classique et la percolation appartiennent à la même classe d'universalité. L'argument ci-dessus est l'analogie de celui utilisé par Toulouse, pour déterminer la dimension critique des systèmes magnétiques pour lesquels $d_c = 4$.

2.4 Dimension fractale.

La dimension fractale des grands amas est donnée par

$$N_z \sim \xi^{d_f} . \quad (6.39)$$

Par combinaison des relations (6.35) et (6.36), l'on trouve

$$d_f = D_p . \quad (6.40)$$

Ici, nous avons considéré le cas où $p = p_c$. Mais pour $p \neq p_c$, la dimension fractale est $D_p(p)$, et donc elle dépend de p .

En fait, la dimension fractale dépend de l'échelle d'observation. Si l'on fait des observations à des distances inférieures à ξ , on est incapable de dire si la macromolécule observée est finie ou infinie. En d'autres termes, la structure locale des macromolécules finies sont identiques à celle du gel. On doit donc s'attendre à ce que, à cette échelle, les polymères branchés et le gel ont même dimension fractale D_p , celle donnée par l'expression (6.30) où $D_p = d - \beta/\nu$. Aux grandes distances, en revanche, il y a une distinction nette entre le sol et le gel. Par définition, le gel est macroscopique à grande échelle. On peut concevoir ce dernier comme étant formé de *pavés* de taille ξ et de dimension fractale D_p . Chaque pavé est extrêmement imparfait, et il contient des boucles, des bras pendants, à toutes les échelles. ■

Bibliographie

- [1] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [2] W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943) ; W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **12**, 125 (1944) ; B. Zimm, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17**, 301 (1949).
- [3] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979.
- [4] J.W. Essam, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, édité par C. Domb, M. Green, Vol. 2, Academic Press, New-York, 1972.
- [5] D. Stauffer, *Faraday Trans. II* **72**, 1354 (1976).
- [6] Voir par exemple, M. Daoud, J.E. Martin, dans : *The Fractals Approach to the Chemistry of Disordered Systems*, édité par D. Avnir, J. Wiley, 1989.