



HAL
open science

APPLICATION DES THÉORIES DE RENORMALISATION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYMÈRES

J. Des Cloizeaux

► **To cite this version:**

J. Des Cloizeaux. APPLICATION DES THÉORIES DE RENORMALISATION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYMÈRES. Journal de Physique Colloques, 1978, 39 (C2), pp.C2-135-C2-142. 10.1051/jphyscol:1978225 . jpa-00217380

HAL Id: jpa-00217380

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00217380>

Submitted on 1 Jan 1978

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.

LA STRUCTURE DES SOLUTIONS ET DES SOLIDES POLYMÉRIQUES.

APPLICATION DES THÉORIES DE RENORMALISATION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS DE POLYMÈRES

J. DES CLOIZEAUX

Service de Physique Théorique,
CEN-Saclay, B.P. 2, 91190 Gif sur Yvette, France

Résumé. — La notion d'objet critique est appliquée aux polymères en solutions et l'utilité du concept de renormalisation est soulignée. Les principaux résultats de la théorie concernant les propriétés statiques sont passés en revue, quelques questions concernant les propriétés dynamiques sont également discutées et particulièrement l'existence d'indices critiques dynamiques.

Abstract. — The concept of critical object is applied to polymers in solutions and the utility of the renormalization idea is emphasized. The main results of the theory concerning static properties are reviewed. Some questions concerning dynamical properties are also discussed especially the existence of dynamical critical indices.

1. **Introduction.** — Durant ces dernières années, la théorie des polymères en solution a été entièrement renouvelée grâce à l'application des théories dites de renormalisation et de grands progrès ont été effectués.

Cependant, beaucoup d'articles étant écrits de manière très technique, la signification profonde des méthodes utilisées n'est pas toujours évidente. Qu'apporte de réellement neuf le concept de renormalisation ? C'est à cette question que nous voudrions répondre, ce qui nous amènera à discuter les principales propriétés statiques et dynamiques des polymères en solution.

Le comportement des hauts polymères en solution est dominé par les interactions qui existent entre des portions de chaîne voisines dans l'espace mais éloignées le long de la chaîne. Ces interactions peuvent être en moyenne [1] répulsives (volume exclu) ou attractives.

Quand l'interaction est répulsive, il y a gonflement de la chaîne et la distance R_N entre ses extrémités varie comme une certaine puissance du nombre N de maillons ou monomères

$$R_N \propto N^\nu \quad (1.1)$$

P. Flory [2] a été le premier à décrire ce phénomène et il a donné pour ν , une valeur passablement exacte qui ne dépend que de la dimension d de l'espace dans lequel la chaîne est immergée (en général $d = 3$) soit

$$\begin{aligned} \nu_F &= \frac{3}{d+2} & d \leq 4 \\ \nu_F &= \frac{1}{2} & d \geq 4. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Dans le cas où l'interaction est répulsive la chaîne s'effondre, le polymère forme un globule dont le volume est proportionnel au nombre de maillons du polymère et donc dans ce cas

$$R_N \propto N^{1/d}. \quad (1.3)$$

Tout ceci est bien connu depuis longtemps et reste acquis.

Cependant, toutes les théories anciennes souffrent de graves défauts qui ont été mis en lumière, il y a déjà plusieurs années [3]. Ces théories conduisent en général au résultat $\nu = \nu_F$ qui est assez bien vérifié expérimentalement mais elles sont mathématiquement et physiquement inconsistantes. Par contre, la théorie dite de l'approximation gaussienne [3] qui traduit de manière apparemment raisonnable les idées mêmes de Flory, conduit à une valeur de ν qui est trop grand à savoir $\nu = 2$ ($2 \leq d \leq 4$).

Ainsi bizarrement, il ne semble exister présentement aucune approximation *raisonnable* qui conduise au résultat de Flory $\nu = \nu_F$.

Il était donc nécessaire de trouver une approche nouvelle permettant de déduire correctement le comportement des polymères en solution.

2. **Concept de renormalisation et méthodes.** — 2.1 HOMOTHÉTIES INTERNES ET LOIS D'ÉCHELLES. — L'idée fondamentale que l'on trouve à la base de la théorie de la renormalisation, c'est qu'il existe des classes de phénomènes dont la structure est indépendante de l'échelle à laquelle on les regarde.

Il en est ainsi d'une chaîne à maillons indépendants lorsque l'on fait tendre simultanément la longueur l d'un maillon vers zéro, et le nombre de maillons N vers l'infini en gardant le produit $R_N^2 = Nl^2$ constant. On obtient de cette manière une chaîne brownienne

continue. La même idée est naturellement applicable au cas d'une chaîne avec volume exclu. Ce processus équivaut à éliminer la microstructure sous-jacente. Autrement dit, la structure d'une longue chaîne polymérique ne dépendra de la microstructure que par l'intermédiaire d'un ou deux paramètres reliés de manière complexe à la structure chimique [4].

L'élimination de la structure chimique conduit à représenter le polymère par une chaîne continue à tangente discontinue. La structure de petits éléments de la chaîne devient pratiquement indépendante de leur longueur; on dit qu'il y a homothétie interne.

On peut aussi faire croître la longueur des chaînes vers l'infini. Une chaîne infinie sera statistiquement invariante par transformation d'échelle. Cette propriété est caractéristique des systèmes critiques. Une chaîne infinie est donc un objet critique.

Par ailleurs, la microstructure sous-jacente étant totalement éliminée, on voit qu'on aboutit ainsi à déduire des types de chaînes réellement universels, c'est-à-dire qui ne dépendent que de manière qualitative (caractère attractif ou répulsif des interactions) de la microstructure chimique.

Ainsi, statistiquement, une chaîne brownienne infinie ne dépend d'aucun paramètre et une chaîne brownienne finie ne dépend que d'un seul paramètre qui est la longueur moyenne entre extrémités. Il est facile d'imaginer que ces propriétés se généralisent dans le cas de chaînes avec volume exclu.

Les principes d'invariance d'échelle et d'universalité conduisent directement à écrire des lois d'échelle.

Ainsi, soit $P_N(\mathbf{r})$ la probabilité pour que le vecteur $\mathbf{R}_N = \mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0$ joignant les extrémités d'un polymère isolé en solution vaille r . Nous écrivons pour $P_N(\mathbf{r})$

$$P_N(r) = \frac{1}{l^d N^{\nu d}} f(r/lN^\nu) \quad (2.1)$$

et nous admettrons que comme ν , la fonction $f(x)$ est une fonction universelle que nous pourrions normaliser en posant

$$\int d^d x f(x) = 1, \quad \int d^d x x^2 f(x) = 1. \quad (2.2)$$

Seul le paramètre l dépendra de la microstructure chimique, c'est-à-dire de la nature du polymère, de la nature du solvant, de la température, etc.

Naturellement, la notion de loi d'échelle n'est pas nouvelle, mais le développement des théories de la renormalisation, a conduit à utiliser cette notion de manière tout à fait systématique, en particulier dans le domaine de la théorie des polymères. Des lois d'échelle sont utilisées chaque fois que l'on essaye d'interpréter un phénomène statique ou dynamique mettant en jeu de longs polymères, qu'il s'agisse de solutions très diluées ou de solutions diluées avec fort recouvrement des chaînes.

2.2 LES MÉTHODES. — Les propriétés asymptotiques de longues chaînes et en particulier la valeur de l'indice ν peuvent être étudiées directement par application des idées de renormalisation. Ainsi peut-on essayer de construire des probabilités invariantes par transformation de renormalisation. La méthode a été tentée [5] mais les résultats sont décevants.

Les progrès très importants qui ont été effectués dans le domaine des polymères résultent de la conjonction de plusieurs découvertes majeures et de calculs élaborés.

Tout d'abord, ces progrès ont été conditionnés par la découverte de l'analogie magnétique [6]. Le vecteur $\mathbf{r}(\lambda)$ qui représente la position d'un point d'un polymère en fonction de la longueur comptée le long du polymère peut être considérée comme un champ à trois composantes dans un espace à une dimension. Malheureusement dans cet espace, les interactions sont non locales puisque deux points de la chaîne caractérisés par les valeurs λ' et λ'' très différentes interagissent dès que $\mathbf{r}(\lambda')$ est voisin de $\mathbf{r}(\lambda)$. L'analogie magnétique montre qu'en fait les propriétés des polymères peuvent être décrites en utilisant les fonctions de Green associées à un champ à zéro composante dans un espace à trois dimensions et, dans ce formalisme, l'interaction devient locale.

Par ailleurs les systèmes magnétiques qui sont généralement décrits par un champ à n composantes dans un espace à d dimensions avec interaction locale, ont été étudiés en détail en utilisant les techniques de la théorie des champs.

En théorie des champs, on élimine les divergences ultra-violettes en exprimant les diverses quantités mesurées à l'aide d'observables tels que la masse et la charge réelle des variables nues, figurant dans les équations. Les quantités physiques observées sont alors des quantités renormalisées.

En mécanique statistique, l'existence de phénomènes critiques est liée aux divergences infra-rouges de la théorie (mais à quatre dimensions il y a des relations entre divergences infra-rouges et ultra-violettes).

La renormalisation permet de définir un formalisme qui reste fini au point critique. Les quantités renormalisées sont exprimées à l'aide d'observables de la théorie. On peut ensuite repasser aux quantités non renormalisées qui sont les quantités physiques.

La notion essentielle est celle de point fixe, définie par K. Wilson [7]. Elle s'introduit de diverses manières. Disons, qu'en général, la renormalisation permet d'attendre la limite critique pour une valeur finie des paramètres observables de la théorie alors qu'une approche élémentaire conduirait à faire croître certains paramètres nus jusqu'à l'infini. Comme les indices critiques sont normaux pour $d > 4$, la méthode peut être utilisée pour calculer ces indices par perturbation au voisinage de $d = 4$ pour $d < 4$. Une approche directe à trois dimensions est aussi possible.

Ainsi, les concepts de renormalisation permettent non seulement d'appréhender clairement la nature des

phénomènes, mais encore conduisent à un grand nombre de résultats non triviaux et précis. En ce qui concerne les polymères, nous allons passer en revue les plus simples et les plus importants d'entre eux.

3. Propriétés statistiques des polymères en solution.

Résultats. — 3.1 CHAINES AVEC VOLUME EXCLU. INDICES CRITIQUES. — Les comportements asymptotiques de longues chaînes de N maillons dépendent de deux indices principaux γ et ν que l'on peut introduire ainsi :

Soit Z_N le nombre total de chaînes tracées sur un réseau à partir d'une origine O , soit $Z_N(r)$ le nombre de celles qui aboutissent au point r , et soit $P_N(r)$ la probabilité qu'une chaîne arrive au point r . Nous écrirons (d = dimension de l'espace)

$$\begin{aligned} Z_N(r) &\simeq Z_N P_N(r) \\ Z_N &\simeq N^{\gamma-1} \mu^N \\ P_N(r) &\simeq \frac{1}{a^d N^{\nu d}} f(r/aN^\nu). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Les quantités μ et a sont les constantes qui dépendent du modèle. Les indices γ et ν et la fonction $f(x)$ sont universels et ne dépendent que de la dimension d de l'espace.

Les formules ci-dessus ne sont valides que dans la limite $N \rightarrow \infty$. Pour N fini, il existe des déviations aux lois d'échelle et ces déviations dépendent d'un troisième indice critique ω qui a été jusqu'ici ignoré en physique des polymères mais dont l'importance devra être reconnue.

En perturbation, par rapport à $\varepsilon = 4 - d$, les indices γ et ν ont été calculés d'abord par K. Wilson [7] jusqu'au deuxième ordre, puis le calcul de γ , ν et ω a été effectué jusqu'au troisième ordre par E. Brézin, J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin et Nickel [8].

Les résultats au deuxième ordre sont pour les polymères les suivants

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 + \frac{\varepsilon}{8} + \frac{13 \varepsilon^2}{256} \\ \nu &= \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon}{8} + \frac{15 \varepsilon^2}{256} + \dots \right] \\ \omega &= \varepsilon - \frac{21}{32} \varepsilon^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.2)$$

Ils montrent tout d'abord que le résultat de Flory ne peut être exact au voisinage de $d = 4$ (en effet $\nu_F \simeq \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon}{6} \right)$). Par ailleurs, pour $d = 2$ ($\varepsilon = 2$) et $d = 3$ ($\varepsilon = 1$), on trouve

$$\begin{aligned} d = 2, \quad \gamma &= 1,453, \quad \nu = 0,742 \\ d = 3, \quad \gamma &= 1,175, \quad \nu = 0,592 \end{aligned}$$

valeurs en bon accord avec les expériences de laboratoire et les expériences machines. Cependant, l'adjon-

tion du terme du troisième ordre n'améliore pas les résultats bien au contraire.

Cette difficulté a été surmontée récemment. Le calcul des indices critiques repose sur l'évaluation de fonctions de la constante de couplage représentées par des séries divergentes. Toutefois, l'exploitation d'une idée due à Lipatov [9], a permis d'établir précisément la structure analytique de ces séries et l'information acquise a servi à estimer les fonctions elles-mêmes avec précision. Les séries initiales ont été calculées à la machine jusqu'au septième ordre par B. G. Nickel. Le traitement qu'on leur applique fournit une précision supérieure à celle que donnerait directement la méthode d'approximation de Padé [10].

Pour ces polymères à trois dimensions, J. C. Le Guillou et J. Zinn-Justin ont ainsi obtenu les résultats suivants :

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,1615 \pm 0,0010 \\ \nu &= 0,5882 \pm 0,0008 \\ \omega &= 0,790 \pm 0,015 \end{aligned}$$

dont la précision est très supérieure à celle que l'on peut actuellement espérer obtenir par l'expérience. Le calcul des indices critiques à trois dimensions peut donc être considéré comme résolu.

3.2 POLYMÈRES TRÈS DILUÉS EN BON SOLVANT. — La probabilité relative à la distance entre extrémités d'une chaîne est donnée par la loi d'échelle

$$P_N(r) = \frac{1}{a^d N^{\nu d}} f(r/aN^\nu). \quad (3.4)$$

On conçoit que des relations de même type puissent décrire les corrélations existant entre deux points de la chaîne. La relation précédente permet donc de donner une expression du facteur de forme relatif à une chaîne isolée

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{j,l} e^{iq(r_j - r_l)} \right\rangle \simeq \frac{A}{q^{1/\nu}}. \quad (3.5)$$

Par diffusion de neutrons, on peut ainsi mesurer ν .

Par ailleurs la théorie de la renormalisation nous apprend [11] que $f(0) = 0$ et que pour de petites valeurs de x

$$f(x) \simeq x^{(\gamma-1)/\nu} \quad x \ll 1 \quad (3.6)$$

cette propriété est intéressante à plusieurs titres. Elle n'avait jamais été envisagée par les chimistes mais, avant démonstration, elle avait été observée [12] pour des chaînes tracées à deux dimensions sur un réseau.

Elle montre que les contacts entre segments de la chaîne sont beaucoup moins probables qu'on ne pouvait s'y attendre *a priori* et l'on comprend maintenant que pour cette raison, aucune des théories anciennes ne pouvait être correcte, l'énergie d'interaction étant toujours d'une certaine façon surestimée.

Par ailleurs, cette propriété permet une mesure de l'indice γ . En effet, $f(x)$ ayant une singularité à l'origine la transformée de Fourier $P_N(k) = \tilde{f}(akN^\nu)$ possède une queue à l'infini et pour q grand, nous aurons

$$\tilde{f}(q) \simeq \frac{C}{q^{d+(\gamma-1)/\nu}}. \quad (3.7)$$

Ainsi, en marquant les extrémités d'une chaîne, on peut espérer mesurer l'indice γ par diffusion de neutrons [13].

On possède également d'autres informations sur la fonction $f(x)$, en particulier le comportement à grande distance

$$f(x) \simeq Ax^\sigma e^{-bx^{1/(1-\nu)}}$$

où

$$\sigma = (1 - \gamma + \nu d + 3/2) (1 - \nu)^{-1}. \quad (3.8)$$

Il est clair que s'il existait de bonnes mesures de $P_N(k)$ on pourrait facilement les interpréter théoriquement car dans ce cas, il ne serait pas difficile d'obtenir théoriquement des informations précises sur la fonction $f(x)$ en utilisant des résultats connus [14] concernant des fonctions de Green à un corps.

3.3 POLYMÈRES EN SOLUTION A DES CONCENTRATIONS INTERMÉDIAIRES. — Le comportement des polymères en solution est lié au recouvrement partiel des polymères. Soit alors dans ce cas, C_P le nombre de polymères de volume et C_m le nombre de monomères ou segments par unité de volume. ($C_m/C_P = N =$ nombre de maillons d'une chaîne polymérique.)

On voit facilement que le comportement d'un ensemble de polymères en solution sera dominé par un paramètre important

$$C_P N^{\nu d} = C_m N^{\nu d - 1} = C_m^{\nu d} / C_P^{(\nu d - 1)}$$

qui représente la fraction du volume qui serait occupée (au sens large) par les polymères, s'il n'y avait pas recouvrement.

Ainsi, la pression osmotique s'écrira

$$\pi/KT = C_P F(C_P N^{\nu d} l^d) \quad (3.9)$$

(l est une longueur qui dépend du polymère) et

$$F(\lambda) = 1 + F_1 \lambda + F_2 \lambda^2 + \dots \quad (3.10)$$

est une fonction universelle.

Un tel résultat apparaît très naturel, il est frappant néanmoins de constater qu'il n'a été obtenu que tardivement (alors que bien des travaux avaient été consacrés à la question) et sans qu'il soit fait appel à aucun argument intuitif : en fait, il a été initialement obtenu par le biais de l'analogie magnétique grâce à l'utilisation brutale du formalisme de la théorie de la renormalisation qui a ainsi donné un exemple de son efficacité.

La voie étant ouverte, les arguments intuitifs reprennent toute leur utilité mais ils sont consolidés par des arguments théoriques qui fournissent aussi, dans certains cas, des modes de calculs précis. Ainsi la notion de concentration critique C^* s'introduit immédiatement : on la définit par l'égalité

$$C^* N^{\nu d - 1} = 1. \quad (3.11)$$

Pour $C_m \gg C^*$, il y a naturellement un fort recouvrement et une sorte d'écrantage de l'effet de volume exclu. Les chaînes deviennent alors quasi browniennes et la longueur de leurs quasi-maillons est égale à la longueur de corrélation ξ

$$\xi = N_0^\nu = C_m^{-\nu/\nu d - 1} \quad (3.12)$$

(N_0 est le nombre de maillons par quasi-maillon).

La pression osmotique dans ce cas ne dépend plus que de la concentration C_m et l'on croît immédiatement que dans ce cas

$$\pi/KT \propto C_m^{\nu d / (\nu d - 1)} \quad (3.13)$$

résultat vérifié par l'expérience [15].

Tous ces résultats intuitifs trouvent leurs analogues dans les systèmes magnétiques.

Les corrélations entre extrémités d'une même chaîne correspondent à la fonction de Green (à un corps), transversale par rapport au champ magnétique ; les corrélations entre extrémités de chaînes différentes correspondent à la fonction de Green longitudinale. Ainsi, le comportement quasi brownien des polymères dans les solutions où il y a un fort recouvrement, est lié au fait qu'au voisinage de la courbe de coexistence, à magnétisation finie, la fonction de Green transversale est classique comme l'ont remarqué K. Wilson ; E. Brézin et D. J. Wallace [16], il y a quelques années.

Les mêmes considérations s'appliquent aux liquides de polymères. P. Flory a d'ailleurs prévu [2], il y a longtemps, que les polymères, à l'état fondu, doivent se comporter à la manière de chaînes browniennes et l'expérience [17] a récemment confirmé la justesse de cette prédiction.

3.4 LE POINT Θ OU POINT TRICRITIQUE. — En général, lorsque la température d'une solution décroît, la solubilité diminue ; le gonflement des polymères est réduit car les divers segments de chaînes se repoussent de moins en moins et l'on arrive ainsi à une température $\Theta(N)$ où, en moyenne, les interactions répulsives compensent les interactions attractives.

Plus précisément, on peut considérer le développement de la pression osmotique par rapport à la concentration ou développement du viriel

$$\pi/KT = \frac{C_m}{N} + A_2(N, T) C_m^2 + A_3(N, T) C_m^3 \dots \quad (3.14)$$

Par définition la température à laquelle $A_2(N, T)$ s'annule est la température $\Theta(N)$.

La température Θ de Flory est la limite de $\Theta(N)$ quand $N \rightarrow \infty$ et pour de longues chaînes $\Theta(N)$ est évidemment très voisin de Θ .

Le coefficient $A_2(N, T)$ est donné dans le système magnétique à zéro composante équivalent, par la fonction de vertex définit le point tricritique. Ainsi, le point Θ est un point tricritique comme l'a signalé le premier P. G. de Gennes.

Par ailleurs la dimension trois est marginale pour le point tricritique, c'est-à-dire que les indices critiques ont, pour $d = 3$, leur valeur triviale $\nu = \frac{1}{2}$ et $\gamma = 1$ mais il peut y avoir des corrections logarithmiques. Ainsi au point Θ , les chaînes ont un comportement brownien et des déviations à ce comportement paraissent bien difficiles à observer. Il faut avoir bien conscience cependant qu'à deux dimensions, la situation serait assez différente : en principe, au point Θ seules les interactions à deux corps se compensent mais il reste des interactions à deux corps qui seraient effectives à deux dimensions.

Au-dessous de la température Θ , les chaînes s'attirent et pour les températures voisines de Θ il y a démixion, et des arguments simples montrent que la courbe de démixion atteint son maximum pour des valeurs finies du paramètre de recouvrement $C_m N^{d-1}$.

Pour chaque valeur de N , on peut donc dans l'espace T , C_m tracer un diagramme de phase et définir diverses régions (diagramme de Daoud et Jannink [18]) caractérisées par des comportements différents. Là, encore, l'application des lois d'échelle se révèle très fructueuse, en particulier pour étudier le passage d'une région à une autre.

4. Propriétés dynamiques. — 4.1 FORMALISME GÉNÉRAL. — Les propriétés statiques et dynamiques des chaînes peuvent être déduites en principe de la résolution d'équations de Langevin.

Soit par exemple, un polymère isolé formé de N maillons et soit r_j le vecteur de composantes r_j^{α} ($\alpha = 1, 2, 3$) qui fixe la position d'un point de la chaîne.

L'équation de Langevin s'écrit

$$\dot{r}_j^{\alpha} = \sum_{j\beta} D^{i\alpha, j\beta} F_{j\beta} \quad (4.1)$$

où $F_{j\beta}$ est la composante sur l'axe β de la force appliquée au point j . Cette force est formée de deux termes

$$F_{j\beta} = \frac{\partial U}{\partial r_j^{\beta}} + f_{j\beta}(t). \quad (4.2)$$

Le premier est un terme d'énergie potentielle et le deuxième terme représente une force aléatoire de probabilité gaussienne ; cette loi de probabilité dépend elle aussi de la matrice $D^{i\alpha, j\beta}$ qui définit la résistance visqueuse du milieu.

L'énergie potentielle est la somme de deux termes

$$U = U_c + U_1. \quad (4.3)$$

Le potentiel U_c ou potentiel de chaîne, assure que les points du système forment une chaîne en liant chaque point au suivant. Le potentiel U_1 est le potentiel d'interaction ou de volume exclu.

Le problème se simplifie lorsque les interactions hydrodynamiques sont négligées (ce qui n'est pas réaliste dans le cas physique !). L'équation de Langevin s'écrit alors

$$\dot{r}_j^{\alpha} = \Gamma F^{i\alpha} \quad (4.4)$$

et la loi de probabilité relative aux forces aléatoires est simplement déterminée par l'équation

$$\langle f^{i\alpha}(t) f^{j\beta}(t') \rangle = \frac{2}{\beta\Gamma} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t') \quad (4.5)$$

où $\beta = 1/KT$.

De manière générale, la loi de probabilité $P(t)$ associée à une configuration C du polymère, obéit à l'équation

$$\frac{\partial P(t)}{\partial t} = KP(t) \quad (4.6)$$

où K est un opérateur que l'on déduit de l'équation de Langevin. Cette équation admet évidemment comme solution stationnaire $P = e^{-\beta U}$. A cet opérateur K , on associe l'opérateur de relaxation L :

$$\beta L = - \left[\frac{\partial}{\partial r_i^{\alpha}} - \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial r_i^{\alpha}} \right] D^{i\alpha, j\beta} \left[\frac{\partial}{\partial r_j^{\beta}} + \frac{1}{2} \frac{\partial U}{\partial r_j^{\beta}} \right]. \quad (4.7)$$

Cet opérateur est hermitique non négatif. Ses vecteurs propres u_n et ses valeurs propres ω_n définissent les modes de relaxation

$$\dot{u}_n = \omega_n u_n. \quad (4.8)$$

Le fondamental est donné par $u_0 = e^{-\beta U/2}$ et $\omega_0 = 0$.

La matrice $D^{i\alpha, j\beta}$ peut s'écrire

$$D^{i\alpha, j\beta} = \frac{1}{6\pi\eta} \left[\frac{\delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}}{b} + \frac{3}{4 r_{ij}} \left(\delta_{\alpha\beta} + \frac{r_{ij}^{\alpha} r_{ij}^{\beta}}{r_{ij}} \right) \right] \quad (4.9)$$

où η est la viscosité du milieu et b le rayon moyen d'un monomère. Le deuxième terme du membre de droite est le tenseur d'Oseen qui résulte des interactions hydrodynamiques. Ces interactions conduisent à écranter les vitesses et leur effet en général dominant. Dans ce cas, l'intérieur d'un polymère en solution n'est pas perméable aux variations de vitesse du fluide.

Ainsi toutes les propriétés statiques et dynamiques du système sont déterminées par l'opérateur L et il existe tout un formalisme développé initialement par J. G. Kirkwood [19] et M. Fixman [20] qui permet de calculer par perturbation les effets de volume exclu.

Malheureusement, les résultats obtenus ne sont pas directement utilisables. Ils ne pourraient l'être que dans le cadre d'une théorie de renormalisation adaptée aux polymères mais celle-ci reste à créer.

Par ailleurs, l'analogie entre systèmes magnétiques et polymères qui s'est révélée si utile dans le cas

statique ne s'applique pas au cas dynamique, bien que dans les deux cas la dynamique soit déterminée par des équations de Langevin apparemment similaires.

La raison en est qu'en réalité un polymère est décrit normalement par un champ à trois dimensions (le vecteur associé à un point de la chaîne) défini sur un espace à une dimension (la chaîne elle-même).

L'analogie magnétique qui consiste à passer à une représentation où les propriétés du polymère peuvent être reliées à celle d'un champ à zéro composante dans un espace à trois composantes, n'est qu'un artifice difficilement généralisable. Nous serons donc obligés de nous contenter de méthodes plus intuitives.

4.2 EFFETS DYNAMIQUES DES ENCHEVÊTEMENTS. — L'effet des enchevêtrements sur la dynamique des polymères est encore mal connu. Lorsque les polymères se recouvrent largement, il est clair que ces effets sont dominants et qu'ils contribuent à la formation de gels élastiques.

Dans le cas de solutions diluées, ils devraient aussi jouer un certain rôle et même en l'absence de volume exclu. En effet, considérons une chaîne infiniment fine, mais telle que deux portions de cette chaîne ne puisse se croiser. La configuration statique d'une telle chaîne sera brownienne mais les propriétés dynamiques ne pourront pas être identiques à celle d'une chaîne brownienne (ou chaîne *fantôme*). Cependant, la dimension trois représente un cas limite puisque pour $d > 3$ deux portions de chaîne peuvent toujours se croiser en s'évitant.

La nature des contraintes imposées par les enchevêtrements est liée à la théorie des nœuds qui est encore mal connue malgré les progrès récents. Toutefois, pour une ou plusieurs courbes fermées dans l'espace, on sait définir des invariants topologiques [21] appelés poly-nômes d'Alexander.

4.3 POLYMÈRE ISOLÉ. TEMPS DE RELAXATION. — Bien que les effets d'enchevêtrements des polymères soient mal connus, il est possible d'estimer pour un polymère isolé l'ordre de grandeur des temps de relaxation des déformations de grande longueur d'onde car le facteur prépondérant, dans ce cas, est l'effet de taille; plus un polymère est long et gonflé plus les temps de relaxation des déformations sont importants.

On admettra alors qu'il existe un temps de relaxation moyen τ , et que dans les lois d'échelle dynamique qui décrivent l'évolution et la relaxation des déformations, le temps n'apparaît que sous la forme (t/τ) . On notera τ_p le temps de relaxation calculé dans la limite perméable (pas d'effets hydrodynamiques) et τ_I le temps de relaxation calculé dans la limite imperméable (lorsque les effets hydrodynamiques sont prépondérants).

Des calculs exacts ne peuvent être effectués que dans la limite perméable. On trouve pour une chaîne brownienne $\tau_p \propto N^2$ et pour une chaîne rigide

$\tau_p \propto N^3$. Pour une chaîne avec volume exclu, le résultat doit être intermédiaire.

L'effet de taille peut être estimé grâce à des arguments qualitatifs simples et conduisent pour un polymère de N maillons, aux résultats

$$\tau_p \propto N^{2\nu+1}, \quad \tau_I \propto N^{3\nu} \quad (4.10)$$

qui semblent en accord avec tous les calculs effectués [22] jusqu'à présent.

Ces estimations peuvent être obtenues par l'argument suivant emprunté à P. G. de Gennes [23].

Considérons un polymère en solution et appliquons aux deux extrémités (caractérisés par les vecteurs \mathbf{r}_0 et \mathbf{r}_N) une force constante. Il en résultera un allongement moyen A et l'énergie libre emmagasinée sera donnée au premier ordre par une expression de la forme

$$F - F_0 \propto \frac{A^2}{\langle (\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_0)^2 \rangle} \simeq \frac{A^2}{N^{2\nu}} \quad (4.11)$$

(la valeur moyenne est prise à l'équilibre).

Relâchons maintenant la contrainte et calculons l'énergie dissipée F'

$$F' \propto \int_0^\tau dt \dot{r}_j \varphi_j \quad (4.12)$$

où φ_j est la force de viscosité appliquée au point j de la chaîne. La vitesse d'un point sera proportionnelle à l'allongement total et nous écrirons donc

$$\dot{r}_j \propto \frac{A}{\tau} \quad (4.13)$$

Dans la limite perméable, les forces sont proportionnelles aux vitesses, donc,

$$\varphi_j \propto \dot{r}_j \propto \frac{A}{\tau} \quad (4.14)$$

par la suite dans la limite perméable

$$F'_p \propto NA^2/\tau \quad (4.15)$$

Dans la limite imperméable, les forces dominantes résultent de l'interaction hydrodynamique (voir Eq. (3.9)). Nous écrirons :

$$\dot{r}_i^\alpha = D^{\alpha, \beta} \varphi_j^\beta \quad (4.16)$$

$$r_{ij} \propto N^\nu.$$

Une estimation d'ordre de grandeur donne

$$\varphi_j \propto N^{\nu-1} \dot{r}_j \propto AN^{\nu-1}/\tau \quad (4.17)$$

et par suite dans la limite imperméable

$$F'_I \propto A^2 N^\nu/\tau \quad (4.18)$$

En identifiant respectivement F'_p et F'_I avec $(F - F_0)$ on trouve pour τ_p et τ_I les résultats annoncés (Eq. (4.10)).

4.4 TEMPS DE RELAXATION. DISCUSSIONS. — Les arguments précédents ne tiennent compte que de l'effet de taille. Or, il n'est pas évident que les interactions de volume exclu ne puissent contribuer au retour à l'équilibre. On serait alors conduit à modifier les équations (4.10) en introduisant des indices dynamiques. On écrirait alors

$$\begin{aligned}\tau_p &\propto N^{2\nu+1-\zeta_0} \\ \tau_1 &\propto N^{3\nu-\zeta}.\end{aligned}\quad (4.19)$$

Il est à remarquer en effet que de tels indices dynamiques existent pour les systèmes magnétiques.

Discutons alors cette possibilité sur un exemple. Représentons par $r(t)$ la position du centre de gravité d'un polymère en solution et examinons le déplacement moyen de ce point au cours du temps.

Nous sommes naturellement conduits à écrire une relation d'échelle de la forme

$$\frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle}{\langle (r_N - r_0)^2 \rangle} = g(t/\tau). \quad (4.20)$$

Pour $t \gg \tau$, le comportement de $g(x)$ doit être linéaire puisque dans ce cas

$$\langle (r(t) - r(0))^2 \rangle \simeq Dt \quad (4.21)$$

où D est la constante de diffusion.

En comparant les deux expressions ci-dessus et en utilisant l'égalité

$$\langle (r_N - r_0)^2 \rangle \propto N^{2\nu}$$

nous obtenons la relation importante

$$D \propto N^{2\nu}/\tau. \quad (4.22)$$

Considérons d'abord le cas perméable sans interactions hydrodynamiques. Dans ce cas, en sommant l'équation (4.4) par rapport à l'indice i , on obtient immédiatement

$$N\dot{r}^\alpha(t) = \Gamma F^\alpha(t) \quad (4.23)$$

où $F(t)$ est une force gaussienne qui satisfait à la relation

$$\langle F^\alpha(t) F^\beta(t') \rangle = \frac{2\Gamma N}{\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta(t - t'). \quad (4.24)$$

L'équation (4.23) ne dépend pas de U et s'intègre immédiatement et l'on trouve ainsi

$$D \propto 1/N. \quad (4.25)$$

En comparant ce résultat à l'équation (4.22) on retrouve l'égalité

$$\tau_p \propto N^{2\nu+1}.$$

Le résultat ci-dessus étant rigoureux, on en déduit que, s'il n'existe qu'un seul temps de relaxation,

l'indice dynamique ζ_0 est nul, non seulement pour $\nu = \frac{1}{2}$ (chaîne brownienne) et pour $\nu = 1$ (chaîne rigide) mais aussi pour toute valeur de ν .

Discutons maintenant le cas imperméable. Dans ce cas, où les interactions hydrodynamiques sont dominantes, il est difficile de calculer D directement mais cette quantité peut être mesurée expérimentalement.

En portant dans l'équation (4.22) la valeur $\tau = N^{3\nu}$, on trouve dans ce cas

$$D \propto 1/N^\nu. \quad (4.26)$$

Ce résultat était attendu, pour les raisons suivantes : la constante de diffusion est liée à la mobilité par la relation d'Einstein

$$D = \mu/\beta. \quad (4.27)$$

Par ailleurs, la mobilité d'une pelote polymérique doit être semblable à celle d'une sphère de même rayon puisque les interactions hydrodynamiques uniformisent les vitesses à l'intérieur de la pelote, par suite si R est le rayon de la pelote

$$\mu \propto 1/R \propto 1/N^\nu. \quad (4.28)$$

En reportant dans (4.27), on retrouve l'expression (4.26). La relation (4.26) devrait donc fournir une mesure de ν .

La théorie en accord avec les mesures statiques donne $\nu = 0,59$. Cependant, la mesure de D conduit, si l'on croit à l'équation (4.26), à la valeur $\nu = 0,55$ ainsi que l'ont observé M. Adam et M. Delsanti [24]. Par contre, au point θ , on trouverait [25] $\nu = 0,5$.

De manière plus générale, les résultats de mesures dynamiques effectuées sur des polymères en bon solvant suscitent des difficultés d'interprétation [26].

Ces difficultés pourraient être aplanies si l'on prouvait vraiment l'existence d'un indice dynamique ζ . Dans ce cas, l'équation donnant D devrait s'écrire

$$D = \frac{1}{N^{\nu-\zeta}}$$

ce qui conduirait à attribuer à l'indice dynamique la valeur $\zeta = 0,04$. Cet effet serait dû à la conjonction des effets de volume exclu et des effets hydrodynamiques.

Incidentement, nous remarquons que le temps τ_0 qu'il faut pour défaire un nœud simple est égal à son temps de migration vers l'une ou l'autre des extrémités du polymère et par suite $\tau_0 \simeq N^2$. Nous vérifions ainsi aisément l'inégalité $\tau_p > \tau_0 > \tau$, qui n'est peut-être pas sans importance.

Bref, la question reste ouverte.

4.5 TEMPS DE RELAXATION DANS DES SOLUTIONS A DES CONCENTRATIONS INTERMÉDIAIRES. — Lorsque plusieurs polymères interagissent en solution, la situation devient très complexe. Tant que les recouvrements restent faibles, les temps de relaxation restent

comparables à ceux des polymères isolés. Lorsque les recouvrements deviennent forts, l'effet des enchevêtrements devient important et il faut attribuer des temps de relaxation aux sous-chaînes ou quasi-maillons qui forment maintenant la structure du système.

5. **Conclusion.** — En résumé, les progrès récents de la théorie des polymères peut se résumer ainsi.

1) Une conception plus claire des phénomènes critiques a été acquise.

2) L'utilisation des lois d'échelle a été développée systématiquement.

3) Dans le domaine statique, l'analogie magnétique a permis d'exploiter des résultats obtenus pour les systèmes magnétiques.

4) Des résultats très précis ont été obtenus pour les systèmes magnétiques grâce à une exploitation très subtile des résultats de la théorie de la renormalisation.

5) Dans le domaine dynamique, les problèmes sont plus compliqués. L'analogie magnétique n'a pu être poursuivie, les effets hydrodynamiques viennent compliquer le formalisme et l'effet des enchevêtrements est mal connu. Néanmoins, des raisonnements simples deviennent de manière assez exacte la variation des temps de relaxation avec la taille des polymères.

Bibliographie

- [1] Il faudrait définir précisément ce que nous entendons par *en moyenne*, nous y reviendrons plus loin.
- [2] FLORY, P. J., *Principles of polymer chemistry* (Cornell University Press) 1969.
- [3] DES CLOIZEAUX, J., *J. Physique* **31** (1970) 715.
Il ne faut pas confondre l'approximation gaussienne décrite dans cet article avec l'approximation brownienne qui n'en est qu'un cas très particulier.
- [4] Ainsi le paramètre de volume exclu n'est donné que de manière très approximative par l'intégrale
- $$\int [1 - e^{-\beta U_i}] d^3r$$
- où U_i représente le potentiel répulsif entre maillons.
- [5] HILHORST, H. J., *Phys. Lett.* **56A** (1976) 153.
- [6] DE GENNES, P. G., *Phys. Lett.* **38A** (1972) 339.
DES CLOIZEAUX, J., *J. Physique* **36** (1975) 281.
- [7] WILSON, K. G. et KOGUT, J., *Phys. Rep.* **12C** n° 2 (1974).
- [8] BRÉZIN, E., LE GUILLOU, J. C., ZINN JUSTIN, J. et NICKEL, B. G., *Phys. Lett. A* **44** (1973) 227.
BRÉZIN, E., LE GUILLOU, J. C. et JUSTIN, J. Z., *Phys. Rev.*, **B 8** (1973) 5330.
- [9] LIPATOV, L. N., Leningrad Nuclear Physics, Institut preprints.
BRÉZIN, E., LE GUILLOU, J. C. et ZINN-JUSTIN, J., *Phys. Rev.* **15** (1977) 1544, 1558.
- [10] Pour l'application de cette méthode voir :
BAKER, G. A., NICKEL, B. G., GREEN, M. S. et MEIRON, P. I., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 1351.
- [11] DES CLOIZEAUX, J., *Phys. Rev. A* **10** (1974) 1665.
- [12] RENARDY, J. F., Saclay Preprint DPhT (1971) (malheureusement non publié).
- [13] Des résultats préliminaires ont déjà été obtenus dans cette voie par COTTON, J. P. (CEN Saclay (Communication privée)).
- [14] BRAY, A., *Phys. Rev. Lett.* **36** (1976) 285.
DES CLOIZEAUX, J., *Lett. Nuovo Cimento*, **10** (1974) 552.
- [15] DAUD, M., COTTON, J. P., FARNOUX, B., JANNINK, G., SARMA, G., BENOIT, H., DUPLESSIX, C., PICOT, C. et DE GENNES, P. G., *Macromolécules* **8** (1975) 804.
- [16] BRÉZIN, E. et WALLACE, D. J., *Phys. Rev. B* **7** (1973) 7.
- [17] COTTON, J. P., DECKER, D., BENOIT, H., FARNOUX, B., HIGGINS, J., JANNINK, G., OBER, R., PICOT, C. et DES CLOIZEAUX, J., *Macromolécules* **7** (1974) 863.
- [18] DAUD, M. et JANNINK, J., *J. Physique* **37** (1976) 973.
- [19] See articles by KIRKWOOD, J. G. in *Selected Topics in Statistical Mechanics* (Gordon and Breach) 1967.
- [20] FIXMAN, M. F., *J. Chem. Phys.* **42** (1965) 3831 ; **45** (1966) 785, 793 ; **48** (1968) 3092.
- [21] FRANCK-KAMENITSKII, M. D., LUKASHIN, A. V. et VOLOGODSKII, A. V., *Nature* **258** (1975) 398.
- [22] DE GENNES, P. G., *Physics* **3** (1967) 37 ;
DUBOIS-VIOLETTE, E. et DE GENNES, P. G., *Physics* **3** (1967) 181.
- [23] DE GENNES, P. G., *Macromolécules* **9** (1976) 587.
- [24] ADAM, M. et DELSANTI, M., *J. Physique* (à paraître).
- [25] Polymer Handbook, BRANDRUP, J., IMMIGUT-WILEY, E. H.
- [26] FERRY, J. D., *Molecular Fluids* (édité par R. Balian et G. Weill) Les Houches 1973, p. 223.