



HAL
open science

Sur une éventuelle application de l'effet Mössbauer ou des neutrons a l'étude des interfaces fluides et des smectiques

P.-G. de Gennes

► **To cite this version:**

P.-G. de Gennes. Sur une éventuelle application de l'effet Mössbauer ou des neutrons a l'étude des interfaces fluides et des smectiques. *Journal de Physique*, 1975, 36 (7-8), pp.603-606. 10.1051/jphys:01975003607-8060300 . jpa-00208291

HAL Id: jpa-00208291

<https://hal.science/jpa-00208291>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification

Physics Abstracts

7.130 — 7.820 — 8.680

SUR UNE ÉVENTUELLE APPLICATION DE L'EFFET MÖSSBAUER OU DES NEUTRONS A L'ÉTUDE DES INTERFACES FLUIDES ET DES SMECTIQUES

P. G. DE GENNES

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée
Collège de France, place Marcellin-Berthelot, 75221 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 7 février 1975, accepté le 3 mars 1975)

Résumé. — Le spectre γ émis par un atome radioactif lié à la surface d'un fluide attaché par exemple à une molécule insoluble, doit montrer une anomalie associée au caractère bidimensionnel des ondes capillaires. On discute ici cette anomalie pour divers cas *a*) métaux liquides (régime inertial *b*) fluides visqueux, *c*) films très minces (100 Å) de liquide au-dessus d'un support solide. Si l'anomalie s'avère observable (malgré le faible nombre d'atomes émetteurs), son étude pourrait servir à éclaircir certains mécanismes dissipatifs à haute fréquence dans de tels interfaces. On discute aussi le spectre Mössbauer théorique pour un cristal liquide smectique (qui est un peu analogue à un empilement d'interfaces) avec émission dans la direction normale aux couches ; les problèmes d'intensité sont ici moins sévères. Enfin, on envisage la diffusion incohérente, quasi élastique, des *neutrons* par un smectique, dans les mêmes conditions : les formules sont les mêmes, mais la gamme de vecteurs d'onde est plus favorable ; l'effet pourrait être observé avec les spectromètres actuels à haute résolution.

Abstract. — The spectrum of γ rays emitted from an atom bound to the free surface of a fluid is expected to show a low frequency anomaly associated with the two dimensional character of the capillary waves. This is discussed here *a*) for liquid metals, where inertial effects should be dominant, *b*) for viscous fluids, *c*) for thin films (100 Å) of a liquid above a solid surface. If the anomaly turns out to be visible, it could give some informations on dissipative effects in monomolecular layers at frequencies of the order 10^8 - 10^9 cycles. We also consider the theoretical emission spectrum from a smectic A liquid crystal, where the intensities should be more favorable. Finally, we present some remarks concerning the incoherent, quasi elastic scattering of *neutrons* by smectics with a scattering vector normal to the layers : the same anomalies are expected and could possibly be seen with present high resolution spectrometers.

Un atome émetteur γ solidement lié dans un solide émet un spectre avec une composante très étroite [1*a*]. Le même atome dans un liquide, émet un spectre large [1*b*]. Nous voulons discuter ici quelques situations intermédiaires, où l'atome est lié à une surface *flexible* : soit un interface entre deux liquides, soit une couche smectique. Nous allons montrer que le spectre est encore relativement étroit dans certains cas bien choisis.

1. Emission par un interface unique : principes. — Imaginons des atomes émetteurs γ (de ^{57}Co ou ^{119}Sn par exemple) solidement complexés par des détergents à chaîne aliphatique suffisamment longue, et formant un film monomoléculaire à la surface de l'eau (ou d'un autre liquide). Le nombre d'émetteurs N_0 est évidemment très faible : si la surface par émetteur est de 100 Å, et la surface disponible 10 cm²,

$$N_0 = 10^{15},$$

ce qui correspond à des activités inférieures au millicurie. Supposons que l'on arrive toutefois à détecter un signal Mössbauer, pour des γ émis dans la direction *verticale*. Nous nous proposons de montrer que l'on mesurerait alors un spectre en fréquence assez intéressant, associé aux vibrations capillaires de l'interface.

En négligeant (pour le moment) la largeur naturelle de l'émission, le spectre $G(\omega)$ est relié aux déplacements verticaux z de l'atome émetteur par la formule classique [1] :

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle e^{i\mathbf{K}(z_t - z_0)} \rangle \quad (1)$$

où \mathbf{K} est le vecteur d'onde du rayon γ .

Le déplacement z est la somme d'un déplacement u relatif à l'interface, et du déplacement global ζ de l'interface. Les valeurs de u sont bornées, et sont

explorées au bout d'un temps très bref ($< 10^{-12}$ s). Supposons que le facteur Debye Waller correspondant

$$f = |\langle e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{u}} \rangle|^2 \quad (2)$$

n'est pas trop petit. On peut alors étudier l'évolution de ζ . A une bonne approximation ζ a la structure d'un bruit gaussien, donc

$$\langle e^{i\mathbf{K}(\zeta_t - \zeta_0)} \rangle = e^{-1/2 \mathbf{K}^2 \langle (\zeta_t - \zeta_0)^2 \rangle} \quad (3)$$

Chaque composante de Fourier bidimensionnelle de $\zeta(\zeta_q)$ évolue selon une loi de la forme [2]

$$\langle \zeta_{-q}(0) \zeta_q(t) \rangle = \frac{T}{Aq^2} g_q(t) \quad (g_q(0) = 1) \quad (4)$$

où T est la température, A la tension superficielle. Donc

$$I(t) \equiv \frac{1}{2} \mathbf{K}^2 \langle (\zeta_t - \zeta_0)^2 \rangle = \frac{\mathbf{K}^2 T}{\pi A} \int_0^{q_m} \frac{dq}{q} [1 - g_q(t)] \quad (5)$$

(où q_m est une coupure à l'échelle moléculaire). A cause du caractère logarithmique de l'intégrale (5) le comportement de $I(t)$ (et donc celui de $G(\omega)$) est *anormal* : c'est ce point que nous allons discuter en détail.

2. Cas d'un fluide de faible viscosité. — Supposons que la viscosité η est telle que

$$\omega \ll \omega_c = \frac{A^2 \rho}{\eta^3} \quad (\rho = \text{densité}) \quad (6)$$

(pour l'eau $\omega_c \sim 5 \times 10^9$; pour le mercure $\omega_c \sim 10^{12}$). Alors les ondes capillaires sont essentiellement non dissipatives, et l'on a [2, 3] :

$$\left. \begin{aligned} g_q(t) &= \cos [\omega(q) t] \\ \omega^2(q) &= \frac{A}{\rho} q^3 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Après intégration sur q dans l'éq. (5) on aboutit alors à :

$$I(t) = x \log \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad (t \gg \tau) \quad (8)$$

où l'on a défini :

$$x = \frac{\mathbf{K}^2 T}{3 \pi A} \quad (9)$$

et où

$$\frac{1}{\tau} \cong \omega(q_m) \sim 10^{12} \text{ s}^{-1}.$$

Typiquement avec $T = 300 \text{ K} \cong 5 \times 10^{-14} \text{ erg}$, $\mathbf{K} = 10^8 \text{ cm}^{-1}$ on trouve $x \cong 50/A$ (où A est exprimé en C.G.S.). x est alors peu inférieur à 1 pour l'eau,

et très inférieur à 1 pour le mercure. Quand $x < 1$, la fonction $G(\omega)$ prend la forme :

$$G(\omega) = \frac{f}{2 \Gamma(x) \cos \left(\frac{\pi}{2} x \right)} \frac{\tau^x}{\omega^{1-x}} = \frac{C(x)}{\omega^{1-x}} \quad (x < 1). \quad (10)$$

Donc pour x petit, $G(\omega)$ doit diverger aux basses fréquences (en pratique on s'intéressera à $\omega \sim 10^8$). C'est cette divergence qui peut peut-être permettre d'observer un signal, malgré le très faible nombre d'atomes émetteurs disponibles sur une surface.

Pour $1 < x < 3$, la fonction $G(\omega)$ est finie pour $\omega = 0$. Elle a encore une singularité faible, de la forme :

$$G(0) - G(\omega) |_{\omega \rightarrow 0} = |C(x)| |\omega|^{x-1} \quad (1 < x < 3). \quad (11)$$

Mais ce second régime paraît impossible à observer sur un métal liquide, car $G(\omega)$ a maintenant un spectre assez uniformément réparti sur un intervalle très large ($\sim 1/\tau$). Pour $x > 3$, il n'y a plus d'effet intéressant.

3. Fluide à forte viscosité. — On peut peut-être, dans certains cas, étudier un régime $1 < x < 3$ à condition d'utiliser un liquide visqueux, où toutes les fréquences sont abaissées. Si l'inégalité (6) est renversée, les corrélations ont la forme [2, 3]

$$g_q(t) = \exp - \left(\frac{Aqt}{2\eta} \right). \quad (12)$$

Les formules (10) et (11) restent valables à condition de faire les changements suivants :

$$\left. \begin{aligned} x &\rightarrow x_v = \frac{3}{2} x \\ \tau &\rightarrow \tau_v = \frac{2\eta}{Aq_m} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Le temps τ_v joue le rôle d'un temps de relaxation de Maxwell. La largeur du spectre est $\sim 1/\tau_v$ et peut être amenée dans une gamme convenable par choix de η : il est peut-être possible dans ces conditions de travailler avec des liquides de tensions superficielles relativement faibles ($3 > x_v > 1$).

REMARQUES. — a) Bien entendu, aux fréquences considérées, η (et A) montreront en général une certaine dispersion : si l'effet s'avère observable, c'est précisément ces dispersions qui seront intéressantes, parce que l'on manque actuellement de moyens d'étude des ondes capillaires à haute fréquence (10^8 rad/s).

b) Si les atomes émetteurs et leurs agents complexants forment un film assez dense sur le fluide, ce film réagira sur $G(\omega)$ [3] (surtout dans le domaine

visqueux, $\omega > \omega_c$). Ici aussi, il s'agit d'une complication qui pourrait devenir utile.

c) Le cas d'une couche de fluide d'épaisseur h très faible ($h \sim 100 \text{ \AA}$) sur un support solide, est également intéressant. Les modes capillaires sont modifiés par les forces de Van der Waals à longue portée [4], et aussi à cause des gradients de vitesse plus grands qui doivent exister dans la couche : si ce dernier effet est seul pris en compte, l'éq. (12) est remplacée par [5]

$$g_q(t) = \exp - \left[\frac{Ah^3 q^4}{6\eta} \right] \quad (qh < 1) \quad (14)$$

et on doit faire dans (10) le changement $x \rightarrow 3x/8$.

d) Toute notre discussion supposait le rayon γ émis verticalement. En pratique, un angle de collimation fini 2θ impose des composantes horizontales $K_\perp \sim \theta K$ au vecteur d'onde. On a alors un élargissement supplémentaire DK_\perp^2 du spectre dû à la diffusion D dans le plan. Pour $D = 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $K = 10^8$ et $\theta = 6^\circ \sim 1/10 \text{ rad}$, ceci correspond à $DK_\perp^2 = 10^8 \text{ s}^{-1}$.

4. **Le cas des smectiques.** — Les expériences envisagées ci-dessus sont très difficiles, et il est logique de chercher un cas plus favorable, avec un milieu qui contienne de nombreux interfaces : par exemple, les phases lamellaires L des systèmes lipide-eau — soit du type liquide (L_α) soit du type solide (L_β) [6]. [Les phases L_β donnent probablement des facteurs f plus grands, mais sont souvent compliquées par des déformations dans le plan des couches [6]].

Dans ce qui suit, nous envisagerons le problème plus restreint d'un smectique A sans degrés de liberté interne : nous négligeons en particulier les modes de fluctuation du rapport lipide/eau, qui ont été récemment introduits sur le plan théorique [6].

L'élasticité et la dynamique macroscopique des smectiques A sont maintenant relativement bien comprises [8]. Les fluctuations thermiques de plus grande amplitude sont associées à un mode d'ondulation qui laisse inchangée l'épaisseur des couches [9]. L'effet de ce mode sur la diffusion X a été calculé par Caillé [10]. La plupart des expériences Mössbauer existantes portent sur des phases smectiques trempées à basse température [11], qui forment des verres anisotropes mais qui ne doivent plus exhiber les modes d'ondulation auxquels nous sommes intéressés ici. Dans quelques cas (avec des smectiques C) on a observé un signal sans trempe [12, 13]. Dans l'un de ces cas, les auteurs ont montré que la molécule support du fer (ferrocène) n'était pas dissoute, mais plutôt présente sous forme de microcristallites [12]. Ceci pourrait être un avantage (et non un défaut) du point de vue des expériences envisagées ici, si les grains sont suffisamment petits. Par exemple, des particules de ferrocène de diamètre $\sim 100 \text{ \AA}$ seraient sans doute bien attachées aux couches smectiques [14] et resteraient donc sensibles à tous les modes d'ondulation de longueur d'onde supérieure

à 100 \AA . De la même façon, l'hémoglobine — ou d'autres protéines à fer — pourraient peut-être donner une solution intéressante dans certains systèmes lipide-eau.

Supposons ce problème résolu. Alors, pour l'émission perpendiculaire au plan (xy) des couches smectiques, il nous faut encore calculer la fonction $I(t)$ de l'éq. (5). Mais l'analyse en Fourier est maintenant tridimensionnelle. Si l'on postule que le comportement est dominé par le mode d'ondulation (à relaxation visqueuse) il suffit d'écrire [9] :

$$\langle \zeta_q(0) \zeta_q(t) \rangle = \frac{T}{B(q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^2)} e^{-\alpha_q t} \quad (15)$$

$$\alpha_q = D[q_\perp^2 + q_z^2 \lambda^{-2} q_\perp^{-2}]. \quad (16)$$

Dans ces équations, B est un coefficient d'élasticité, λ une longueur microscopique, D un coefficient de diffusion de l'orientation. La forme (16) (pour q_z petit) a été vérifiée par diffusion inélastique de la lumière [15]. [Elle cesse d'être correcte pour q_z grand où le second son [9] domine, mais cette région contribue peu à $I(t)$.]

En sommant (15) sur tous les vecteurs d'onde, on arrive à

$$I(t) = \frac{K^2 T}{B} \sum_q \frac{1}{q_z^2 + \lambda^2 q_\perp^2} (1 - e^{-\alpha_q t}) \quad (t > 0). \quad (17)$$

Il est commode de calculer d'abord

$$\frac{\partial I(t)}{\partial t} = \frac{K^2 TD}{B\lambda^2} \sum_q q_\perp^{-2} e^{-\alpha_q t}. \quad (18)$$

Les deux intégrations (sur q_z et sur q_\perp) peuvent être faites explicitement et l'on arrive à $\partial I/\partial t = x_s/t$ ou bien

$$I(t) = x_s \log(t/\tau_s) \quad (19)$$

τ_s est encore un temps de Maxwell, et x_s est donné explicitement par

$$x_s = \frac{K^2 T}{8\pi\lambda B}. \quad (20)$$

L'analogie entre le cas smectique (éq. (19)) et le cas d'une couche unique (éq. (8)) est remarquable. Les formules (10) et (11) se transposent donc encore au cas des smectiques A.

Les expériences devraient être reprises a) sur un monodomaine, b) avec des γ bien perpendiculaires à la couche, c) avec un complexe du Fer qui soit solidement lié aux couches, d) avec un smectique assez rigide (B grand) pour avoir x_s petit.

Il doit également être possible de déterminer la fonction $\exp[-I(t)]$ par diffusion incohérente de neutrons — par exemple sur les protons du smectique. Le vecteur \mathbf{K} est le vecteur de diffusion, et l'éq. (1) donne la répartition des transferts d'énergie $\hbar\omega$.

Ici, on peut avoir $K \sim 2 \times 10^7$ au lieu de 10^8 cm^{-1} : la quantité x_s est alors réduite par un facteur 25, ce qui est très favorable. La principale difficulté subsistante est sans doute liée à l'existence d'une self-diffusion normale aux couches pour les molécules du smectique. Si le coefficient correspondant est désigné par D_{\parallel} , l'éq. (10) ne sera applicable que lorsque

$$\omega \gg D_{\parallel} K^2.$$

Avec $K = 2 \times 10^7$ et $D_{\parallel} = 4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, ceci correspond à des transferts d'énergie $\hbar\omega \gg 10^{-7} \text{ eV}$. On parvient actuellement à des résolutions de l'ordre de 10^{-6} eV : il paraît donc possible de travailler

dans un domaine où la self-diffusion n'introduit pas d'élargissement notable, mais où ω est suffisamment faible pour que la singularité prévue par l'éq. (10) soit bien visible. Les neutrons donnent peut-être, au total, l'outil le moins difficile pour étudier ces effets des modes d'ondulation sur les phases massives.

Remerciements. — L'auteur a largement bénéficié de discussions avec P. Imbert et I. Ortalli concernant les possibilités pratiques d'expérimentation Mössbauer, ainsi qu'avec A. Dianoux et F. Volino sur les expériences neutroniques. Il remercie également D. Uhrich et deux rapporteurs pour des indications très utiles.

Bibliographie

- [1a] ABRAGAM, A., in *Low Temp. Physics* de Witt ed. (Gordon and Breach) 1962.
- [1b] Pour une discussion des spectres Mössbauer observables dans les liquides, voir par exemple CRAIG et SUTIN, *Phys. Rev. Lett.* **11** (1963) 460.
- [2] MANDELSTAM, L. I., *Annln. der Phys.* **41** (1913) 609.
LANGEVIN, D., *J. Physique* **33** (1972) 249.
- [3] LEVICH, B., *Physicochemical hydrodynamics* (Prentice Hall) 1962.
- [4] Voir le livre *Molecular forces*, Séminaire pontifical (North Holland) 1967.
- [5] Pour un problème analogue : voir DE GENNES, P. G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **268** (1969) 1207.
- [6] LUZZATI, V., in *Biological membranes*, D. Chapman ed. (Acad. Press) 1968.
- [7] BROCHARD, F., DE GENNES, P. G., *Ramana* (Journal Indien de Physique), à paraître ; BROCHARD, F., Thèse Orsay (1974).
- [8] Voir par exemple : DE GENNES, P. G., *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford) 1974.
- [9] DE GENNES, P. G., *J. Physique Colloq.* **30** (1969) C4-65.
- [10] CAILLÉ, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **274** (1972) 891-893.
- [11] UHRICH, D., DETJEN, R., WILSON, J., in *Mössbauer effect methodology*, Vol. 8, I. Gruverman ed. (Plenum N. Y.) 1973 ;
UHRICH, D., HSU, Y., FISHEL, D., WILSON, J., *Mol. Crystals* **20** (1973) 349 ;
UHRICH, D., STROH, J., DSUDOCKY, R., FISHEL, D., *Chem. Phys. Lett.* **24** (1974) 539.
- [12] WILSON, J., UHRICH, D., *Mol. Crystals* **25** (1974) 113.
- [13] GOLDANSKI, V., *et al.*, *Mol. Crystals* **24** (1973) 239.
- [14] DE GENNES, P. G., *Phys. Fluids* **17** (1974) 1645.
- [15] RIBOTTA, R., SALIN, D., DURAND, G., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 6.