

05

MATIÈRE CONDENSÉE : ORGANISATION ET DYNAMIQUE

Amand GEORGE

Président

Didier Blavette

Philippe Boch

Catherine Bougerol

Jean-Pierre Bucher

Jean Doucet

Alain Guillon

Claudine Katan

Jean Klein

Jean Lafforgue

Alain Marbeuf

Jean Mimault

Michel Mitov

Jean-Paul Mornon

Daniel Perrin

Jean-Claude Plenet

Stéphane Roux

André Thiaville

Agnès Traverse

Guy Treglia

Jany Wery-Venturini

Ce document a été rédigé à partir des contributions des membres de la section, contributions nourries des rapports d'activités et des projets établis par l'ensemble des laboratoires et des chercheurs de notre communauté. Qu'on ne s'étonne donc pas de trouver ici des « citations » dont il n'était pas possible de nommer les auteurs. Que ceux-ci nous pardonnent ces emprunts. Que tous les autres nous excusent de ne leur avoir rien emprunté qui soit directement identifiable !

Ce texte n'engage bien sûr que la section 05.

Longtemps centré sur la détermination des structures – cristallines essentiellement – et sur la recherche des liens structures-propriétés, le domaine couvert par la section 05 s'est considérablement diversifié. La matière condensée est étudiée dans tous ses états (cristaux, verres, liquides, etc.), sous toutes ses formes (matériaux massifs et leurs surfaces, milieux divisés – poreux, granulaires – et inhomogènes, nano-objets et hétérostructures, etc.) et en toutes conditions (température et pression extrêmes, sous irradiation, sous sollicitations mécaniques, électriques, magnétiques, etc.). Donner de ce domaine une présentation ordonnée est une gageure tant les angles d'approche diffèrent selon les matériaux et les sujets abordés. Nous essayons ici de dégager les tendances

les plus significatives des recherches actuelles en trois sections, deux qui évoquent les principaux sujets de recherche classés par ordre croissant d'échelle de longueur et la troisième qui est consacrée à l'évolution des méthodes et techniques d'études.

LA MATIÈRE CONDENSÉE DE L'ÉCHELLE ATOMIQUE À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

Cette première section débute par quelques remarques sur l'évolution de la cristallographie, naguère centrale pour notre domaine, aujourd'hui un peu éclipsée par son propre succès, mais qui demeure un outil indispensable, pour l'étude de la matière biologique notamment. Le développement des études sous conditions extrêmes et les mesures résolues en temps, grâce aux nouvelles sources de rayonnement, enrichissent beaucoup notre connaissance des diagrammes de phase et des cinétiques des transitions.

L'évolution, continue depuis une dizaine d'années, vers l'étude de systèmes de très faibles dimensions a été spectaculaire et sera durable. Elle n'est pas seulement dictée par un souci de miniaturisation pour accroître la capacité et l'efficacité des composants, mais surtout par l'apparition aux échelles de longueurs nanométriques de nouveaux effets physiques et de nouvelles propriétés. Les « nanosciences, nanotechnologies et nanomatériaux » constituent un des grands secteurs interdisciplinaires jugés prioritaires par le Contrat d'Action Pluriannuel CNRS-État.

Pour ce qui nous concerne, nous distinguerons :

- les études sur des nano-objets isolés (molécules, nanotubes de carbone, etc.) ;

- la réalisation et l'assemblage de nanostructures, notamment par la maîtrise de l'auto-organisation grâce aux acquis de la physique des surfaces et enfin ;

- la mise au point de matériaux massifs, nanostructurés afin de leur conférer de meilleures propriétés, mécaniques par exemple.

PHYSIQUE DE L'IRRÉGULARITÉ

Dans de nombreux cas, la considération des échelles atomique et nanométrique ne suffit pas pour décrire la matière condensée et expliquer ses propriétés. Cette rubrique évoque un grand nombre de situations que l'on peut tenter de rassembler sous l'intitulé générique « Physique de l'irrégularité ». Il s'agit de décrire et de comprendre les phénomènes de croissance, d'instabilité, la morphogénèse, les milieux divisés et inhomogènes, la matière condensée en écoulement ainsi que les mécanismes régissant les comportements mécaniques.

LES OUTILS DE LA RECHERCHE

Les progrès de la physique de la matière condensée résultent d'allers-retours permanents entre expériences, modélisation théorique et, de plus en plus, simulations numériques. Nous insistons sur l'importance de l'instrumentation avant de faire un point sur les développements récents et sur l'apport des méthodes numériques.

La physique de la matière condensée est en interactions profondes et permanentes avec la chimie, la mécanique, les sciences de la Terre et de l'Univers et les sciences du vivant. Plutôt que de résumer dans une rubrique séparée les principaux thèmes de recherche situés aux interfaces avec les autres disciplines, nous avons préféré en parler dans les rubriques précédentes selon le type de problèmes auxquels ces sujets interdisciplinaires s'apparentent.

En annexe figure un tableau qui indique comment les 300 chercheurs de la

section 05 se répartissent sur les principaux sujets actuels.

1 – LA MATIÈRE CONDENSÉE DE L'ÉCHELLE ATOMIQUE À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

1.1 STRUCTURE, EXCITATIONS ÉLÉMENTAIRES

Cristallographie, détermination de structures

La cristallographie conventionnelle des macromolécules biologiques n'est plus un sujet de recherche pour les physiciens, les méthodes de détermination des structures à résolution moyenne étant bien établies et maîtrisées par les biologistes. En revanche, il est aujourd'hui possible d'obtenir, avec les synchrotrons de troisième génération, des données à résolution ultra haute (0,5 à 0,8 Å) qui donnent accès à la densité électronique précise et aux propriétés électrostatiques. Ainsi, les complémentarités électrostatiques protéine-cofacteur, protéine-inhibiteur ont pu être mises en évidence sur le complexe de l'« aldose réductase », protéine de 3 600 atomes impliquée dans les maladies dégénératives du diabète. Des progrès restent à accomplir pour extraire les informations de nature électronique des données de diffraction (réduction des données, modélisation, validation des modèles issus de calculs théoriques, type DFT d'ordre n). Un autre problème toujours difficile concerne les résolutions de structures à partir de données de diffraction très pauvres. Pour améliorer ces données, des études fondamentales de cristallogénèse et croissance cristalline des protéines sont nécessaires.

Toujours à l'interface physique-biologie,

beaucoup reste à faire pour décrypter les informations structurales et fonctionnelles portées par les séquences des protéines. C'est-à-dire exploiter le plus finement possible la prodigieuse source d'information qui demeure cachée au sein des génomes et guider de façon beaucoup plus efficace qu'aujourd'hui les investigations biologiques expérimentales, toujours longues et coûteuses. Trop souvent ces macromolécules ne sont considérées pour leur décryptage que comme des textes (écrits avec les 20 lettres des acides aminés le long de la séquence) et traitées comme tels avec l'objectif d'une automatization quasi-totale. La nature est moins simpliste. Très récemment, des notions venues du monde de la physique (par exemple : transfert de dimensionalité, pavage de Voronoi, concepts de la physique des polymères) ont éclairé d'un jour nouveau l'architecture des protéines et ouvert des voies prometteuses pour le décryptage de leurs séquences, la prédiction de leurs structures et de leurs fonctions biologiques.

Les conducteurs quasi-unidimensionnels continuent de poser des problèmes extrêmement subtils, dont la résolution progresse bien, grâce à l'emploi conjugué des techniques de diffusion/diffraction X et de sondes locales comme la microscopie par effet tunnel (STM) qui est capable de détecter directement une onde de densité de charge, par exemple. L'influence de défauts ou de désordre sur les propriétés reste un sujet d'actualité.

Dans un autre domaine qui a contribué à approfondir les concepts de base de la cristallographie, si les structures des quasicristaux sont maintenant bien comprises, des progrès restent à faire pour mieux caractériser la qualité quasicristalline des matériaux réels et déterminer l'influence des défauts sur leurs propriétés.

Structures et propriétés vibrationnelles en conditions extrêmes

La communauté française bénéficie d'une forte équipe de spécialistes des études de la matière sous très hautes pressions. Le domaine d'intérêt est très vaste puisque de nombreuses

propriétés sont susceptibles d'être modifiées par les fortes pressions. Pour les propriétés structurales et vibrationnelles, il s'agit d'étudier :

- (i) l'évolution des liaisons interatomiques ou moléculaires et les transitions de phase dans différents types de composés ;

- (ii) la stabilité de la liaison chimique sous pression afin de comprendre les réactions explosives par exemple.

L'intérêt des hautes pressions pour les géologues est particulièrement à souligner puisqu'on sait réaliser en laboratoire des conditions approchant celles qui règnent dans la Terre profonde. On peut ainsi déterminer les structures et les domaines de stabilité (pression et température) des différents assemblages de matériaux terrestres et mesurer les constantes élastiques qui régissent la propagation des ondes acoustiques dans les géomatériaux.

Les hautes pressions sont connues pour modifier considérablement les propriétés magnétiques et électroniques en changeant les distances interatomiques, c'est-à-dire le recouvrement des orbitales externes et la densité électronique au niveau de Fermi. Dans le domaine du magnétisme, on peut aussi modifier la température d'ordre, la nature de l'ordre magnétique, la valeur des moments et des susceptibilités. À noter une évolution récente vers des expériences étendues aux hautes températures.

L'étude des liquides sous conditions extrêmes est moins avancée que celle des solides. Un champ important est à explorer : propriétés structurales et dynamiques, en relation avec la fusion ; transitions fluide-fluide, transitions cristal-amorphe ou amorphe-amorphe. D'autres projets sont plus particulièrement orientés vers la compréhension du noyau des planètes (étude des alliages de fer liquide avec des éléments légers).

À signaler le besoin d'études sous conditions extrêmes des matériaux nanométriques ou nanostructurés pour mieux connaître l'influence de la pression sur les effets de taille réduite.

Les études en conditions extrêmes nécessitent un fort couplage avec les centres de rayonnement synchrotron. Les sources de neutrons sont de plus en plus utilisées, grâce à la réalisation de nouvelles presses opérant sur de plus gros volumes de matière.

Transformations de la matière condensée - Cristallographie résolue en temps

Suivre les transformations de la matière, in situ, en temps réel, a toujours été un objectif essentiel mais souvent hors de portée. Les problèmes abordés sont très variés : diffusion dans les solides, réactions chimiques à l'état solide, transitions de phase, nucléation et croissance de cristaux, etc.

Encore exceptionnelles, des mesures de diffraction complètes, avec une résolution temporelle de 100 ps ont été dernièrement obtenues à l'ESRF, permettant de suivre la transition induite par un flash laser ultra court dans un composé à transfert de charge et l'installation d'un ordre ferro électrique photo-induit.

De façon plus générale, le suivi en continu d'un diagramme de diffraction pendant une réaction fait souvent apparaître des phases intermédiaires et la compréhension détaillée des mécanismes de formation des matériaux serait précieuse pour optimiser leurs propriétés. Une des questions de fond posées par ces observations ultra-rapides est de savoir si un chemin de réaction peut toujours être déduit de données certes résolues en temps avec la précision nécessaire mais ne procurant à chaque instant qu'une vision globale moyennée des systèmes.

1.2 NANOPHYSIQUE

Le développement des nanotechnologies repose sur la maîtrise structurale de nano-objets, de l'échelle atomique jusqu'à leur assemblage en dispositifs, typiquement à

des échelles supérieures au micromètre. Il faut savoir faire croître des nano-objets réguliers qu'il est d'usage de classer suivant le nombre de dimensions nanométriques qu'ils possèdent, points, lignes, couches ultra-minces.

Nano-objets à 0 et 1D

Nanotubes

Un premier exemple de système actuellement très étudié est donné par les nanotubes de carbone, cristaux unidimensionnels dérivés du graphite dont la taille s'apparente à celle d'une molécule et pourvus de nombreuses propriétés modulables en fonction de la structure (diamètre, hélicité, dopage, caractère mono- ou multi-feuillet, etc.). Les nanotubes constituent de véritables systèmes modèles pour l'étude des propriétés de transport électronique à l'échelle moléculaire. Ils peuvent être utilisés comme creuset de réactions chimiques moléculaires ou servir de support à la synthèse de cristaux de molécules biologiques. Des perspectives d'application se font jour, par exemple par l'utilisation des propriétés d'émission sous champ pour des écrans plats.

Spectroscopie de molécules uniques

Les études de molécules uniques sont en fort développement, les microscopies en champ proche utilisées en mode spectroscopique ayant rejoint les techniques précédemment mises en œuvre où les molécules étudiées, dispersées dans une matrice, étaient sélectionnées par un laser.

La spectroscopie vibrationnelle résolue d'une molécule unique paraît réalisable.

Dans certains cas favorables, on peut accéder aux mécanismes de dissipation internes à une molécule, en mesurant par STM l'influence du courant tunnel sur les mouvements intra-moléculaires.

De façon symétrique, par l'intermédiaire des transitions optiques fines d'une molécule unique déposée sur un conducteur, on peut sonder

localement le mouvement des charges électriques individuelles situées à proximité et étudier ainsi les chemins de conduction dans le substrat.

Le savoir-faire acquis par les physiciens en matière d'études de molécules uniques ouvre de belles perspectives en biophysique : par exemple, suivre la diffusion de protéines marquées dans des cellules ou même des tissus.

Manipulation de la matière biologique à l'échelle de la molécule

Les extraordinaires manipulations de molécules isolées d'intérêt biologique méritent une mention à part. En combinant des techniques de biologie moléculaire, de chimie de surface et de nano-manipulation physique, on sait ouvrir une molécule d'ADN et mesurer la force nécessaire, qui montre des variations reliées à la séquence des paires de base. Des sollicitations mécaniques peuvent provoquer l'apparition d'autres formes d'enroulement de l'ADN. Plusieurs groupes s'orientent aujourd'hui vers l'étude des systèmes ADN protéines. On a pu ainsi mesurer les forces développées par une ARN polymérase lors de la transcription d'une molécule d'ADN. Le but est bien sûr de comprendre le fonctionnement de ces moteurs moléculaires.

Les mesures électroniques sur biomolécules se développent également, un des buts étant de pouvoir étudier l'hybridation des molécules d'ADN sans devoir recourir à la micro-fluorescence qui nécessite l'incorporation de fluorophores dans l'ADN.

Des surfaces aux nanostructures

Traditionnellement, l'élaboration de nanostructures passe par des dépôts de films minces et leur structuration latérale par lithographie. Ces techniques continuent de progresser mais approchent de leurs limites et de nombreux travaux sont en cours pour leur trouver des méthodes alternatives essentiellement fondées sur l'auto-organisation à partir de « substrats fonctionnalisés ».

Ces nouvelles approches ont été rendues possibles par tous les acquis de la physique des surfaces et interfaces. Rappelons que surfaces et interfaces ont longtemps été un objet d'études fondamentales par les propriétés spécifiques qu'induit la rupture de périodicité par rapport aux matériaux volumiques : réarrangements atomiques (relaxations, reconstructions) ou chimiques (ségrégations superficielles), transitions de phase (pré-fusion, désordre ou ordre induit pas la surface, mouillage, etc.). De nombreuses questions fondamentales restent posées, que ce soit sur des systèmes a priori simples (dynamique de surface, marches, etc.) ou plus complexes (surfaces de quasicristaux, alliages de surfaces, surfaces d'oxydes, interfaces entre matériaux métalliques, semi-conducteurs, oxydes, etc.).

Toutefois l'aspect profondément nouveau de la science des surfaces est que celles-ci ne sont plus considérées comme un objet d'étude en soi, mais plutôt en tant que supports potentiels – « substrats fonctionnalisés » – permettent d'auto-organiser de façon naturelle (par exemple, à partir des reconstructions) ou artificielle (par exemple, par pré-adsorption) des nanostructures en vue d'obtenir des propriétés particulières. Le cas des reconstructions de surface est particulièrement illustratif de ce passage de l'étude d'un phénomène (caractérisation et compréhension de la reconstruction) à son utilisation (nanostructuration par la contrainte) : ainsi, la reconstruction en chevrons de Au (111) permet d'utiliser cette surface comme gabarit (modulable par des marches) pour auto-organiser des agrégats magnétiques (Co, etc.). Autre illustration de cette évolution, le passage de l'étude des surfaces d'alliages à celle des multicouches dont la stabilité est limitée par l'interdiffusion aux interfaces, jusqu'à celle des « alliages de surface » où cette interdiffusion est au contraire utilisée de façon contrôlée pour créer des phases nouvelles confinées près de la surface. Il y a donc un renouveau important des problèmes liés à la croissance, d'autant que les matériaux eux-mêmes changent. À côté des interfaces entre métaux

(propriétés magnétiques), semi-conducteurs (propriétés électroniques) et oxydes (réactivité), un domaine en pleine évolution est celui de l'interaction entre surfaces et molécules organiques (électronique moléculaire), ou même systèmes biologiques où la surface joue également le rôle de substrat fonctionnel pour l'auto-organisation.

Une voie prometteuse, bien que lourde à mettre en œuvre, est l'élaboration de matériaux originaux par assemblage d'agrégats. On peut obtenir des couches minces nanostructurées qui gardent une mémoire de la structure et des propriétés des agrégats libres, intermédiaires entre celles des amorphes et celles des cristaux. Des matériaux covalents nouveaux ont ainsi été préparés à partir des phases cages existant à l'état gazeux. Un autre défi est la mise en réseau 2D d'agrégats supportés.

Matériaux nanostructurés massifs

On peut également qualifier de nano-matériaux certains matériaux massifs. Il peut ainsi s'agir d'un système polyphasé, organisé à une échelle proche du nanomètre par transformation d'une phase mère. Se pose alors le problème des transformations de phase mises en jeu pour engendrer cette nanostructure. Ceci nécessite approches théoriques et expérimentales qui seront évoquées au § 3. L'élaboration de nano-composites à très haute résistance mécanique par déformation plastique intense (tréfilage, torsion-compression, etc.) est un cas particulier qui offre de perspectives séduisantes, par exemple pour la fabrication de conducteurs pour la production de champs magnétiques pulsés. Ces alliages forcés (« driven alloys ») posent de nombreux problèmes relatifs à leur stabilité thermodynamique et aux transformations de phases imprévues qui peuvent se produire dans le champ de contrainte interne.

2 – PHYSIQUE DE L'IRRÉGULARITÉ

Plus encore que dans la section précédente, il est difficile de séparer les aspects structuraux statiques et la réponse dynamique des systèmes considérés, tant il apparaît que les principales questions à résoudre concernent des situations en évolution parce que hors équilibre. Par ailleurs, on trouvera évoqués dans ce qui suit des problèmes génériques, qui se posent de façon similaire dans des systèmes apparemment très divers, même si cette similitude est souvent masquée par des différences de vocabulaire, et des problèmes plus spécifiques à une classe de matériaux particulière, sans qu'il soit possible d'ordonner la présentation du général au particulier. Le rôle du physicien est, en effet, double : il doit fournir un cadre général d'explication qui identifie avec précision les grandeurs physiques pertinentes mais aussi s'attaquer à l'étude détaillée des systèmes réels dont chacun constitue un cas particulier. L'exploitation des résultats de la recherche pour des applications nécessite cet examen détaillé. Bien sûr, les deux tâches – élaborer un cadre général, résoudre les cas particuliers – sont nécessairement menées de front, à des rythmes variables suivant les domaines !

2.1 INSTABILITÉS, CROISSANCE, MORPHOGENÈSE

L'étude de ces phénomènes avec les méthodes de la physique non linéaire et des techniques expérimentales qui bénéficient elles-mêmes des progrès de l'analyse théorique, est toujours très active.

En dynamique des fronts de solidification, de très beaux résultats expérimentaux et théoriques ont été obtenus récemment sur des questions anciennes, restées jusqu'ici sans réponse : par exemple, sur les processus d'instabilité à grande échelle des fronts en présence d'un

troisième constituant ou encore, sur l'amorçage de la croissance couplée dans les eutectiques, ou sur les interfaces facettées. Parmi les questions ouvertes où des progrès peuvent être escomptés rapidement : la dynamique de solidification des eutectiques lamellaires massifs (3D) ou la limite de stabilité de ces mêmes matériaux aux très petites valeurs de l'espacement. Le très bon couplage existant entre expérimentateurs, théoriciens et simulateurs laisse augurer de nouveaux succès dans un domaine à fort enjeu puisqu'il s'agit d'optimiser les microstructures et partant les propriétés des alliages, métalliques notamment.

Dans un domaine voisin, l'instabilité de digitation, observée lorsqu'un fluide visqueux est poussé par un autre qui l'est moins, a été étudiée pour différents fluides complexes, soigneusement sélectionnés pour identifier l'effet de chacune des propriétés non newtoniennes d'intérêt. On devrait à terme utiliser cette instabilité comme moyen de mesure des propriétés dynamiques de fluides rhéologiques.

Autre exemple de problème de croissance, la morphogenèse dans les végétaux. On dispose aujourd'hui d'un modèle qui permet de générer toutes les structures observées dans la nature, et elles seules, et de simuler non seulement les régimes stationnaires mais aussi les transitoires caractéristiques de l'ontogenèse. On peut ainsi reproduire et interpréter les défauts observés dans les motifs botaniques.

2.2 SYSTÈMES ÉLASTIQUES, TRANSITION DE DÉSANCRAGE

Il existe de nombreux exemples de systèmes élastiques qui, interagissant avec un substrat, peuvent s'accrocher sur ce milieu et rester piégés ou ancrés lorsqu'ils sont soumis à une force de faible amplitude. En augmentant progressivement cette force, on atteint un seuil au-delà duquel le système peut se désancrer et se mettre progressivement en mouvement. Cette transition de désancrage est une transition

de phase du second ordre que l'on peut caractériser par un ensemble d'exposants critiques et qui a surtout un caractère très générique, de par le caractère universel de ce comportement critique. En physique de la matière condensée, les parois de domaines magnétiques, les lignes et réseaux de vortex dans les supraconducteurs, les dislocations sont autant d'exemples de ces systèmes. À une échelle plus importante, une ligne triple comme l'interaction d'un ménisque entre deux fluides immiscibles et une paroi solide, un front de fracture se propageant dans un milieu élastique fragile, voire la déformation plastique d'un milieu amorphe peuvent également se décrire en des termes similaires de transition de désancrage. À condition de bien voir qu'en fonction du système considéré et de sa géométrie, la nature même des interactions « élastiques » peut varier et donner lieu à des classes d'universalité différentes. Différentes approches ont récemment été proposées pour étudier ces phénomènes.

2.3 VIEILLISSEMENT DES SYSTÈMES « VITREUX »

La transition vitreuse a déjà une longue histoire. Un large corpus de données expérimentales et de tentatives théoriques visant à une meilleure description de ces systèmes a été constitué. Malheureusement, il semble que nous soyons toujours assez loin de comprendre complètement les tenants et aboutissants de ce puzzle. Plusieurs observations surprenantes ont été faites récemment lors d'études du vieillissement et des phénomènes de mémoires associés aux relaxations lentes rencontrées en général dans ces systèmes : vieillissement interrompu lors d'une faible baisse de la température, phénomènes dits de rajeunissement, etc. observations qui suggèrent que les degrés de liberté participant à la relaxation ne sont pas les mêmes à différentes températures et que le comportement observé dépend généralement de l'âge du système et pas seulement du temps de sollicitation comme c'est le cas

habituellement. Des modèles, simplifiés mais ayant l'avantage de pouvoir être résolus analytiquement, permettent de justifier ces comportements sur une base solide. Il est, en particulier, possible de relier ces comportements à la violation du théorème de fluctuation-dissipation, dans ces systèmes hors d'équilibre. De plus, certains modèles prévoient qu'une relation fluctuation-dissipation est satisfaite, sous réserve d'introduire une température fictive qui signe l'état de préparation du système plutôt que la température vraie. Dans ce domaine, l'aller-retour entre théorie et expérimentation est très fructueux et ce regard original sur le « temps » dans ces systèmes est susceptible de faire bien progresser notre compréhension dans les prochaines années.

Une autre tendance forte observée aujourd'hui dans ce champ est l'extension de la phénoménologie des systèmes vitreux à une classe de plus en plus large d'objets physiques. Ainsi, la frustration géométrique dans les empilements granulaires, la rhéologie des pâtes et suspensions concentrées, etc. ont donné lieu récemment à une activité intense. Pour ces systèmes, la « température » équivalente peut être considérée comme nulle, et s'y substitue le forçage extérieur, comme une vibration ou une série d'impulsions appliquées de l'extérieur.

2.4 ONDES EN MILIEUX COMPLEXES

Les très grands progrès réalisés ces dernières années dans le traitement de la propagation des ondes dans les milieux hétérogènes font de la « diffusion multiple » un puissant outil d'étude de ces milieux, avec des applications connues de tous, par exemple en imagerie médicale.

Ce sujet est en fort développement, motivé par les besoins en imagerie, télécommunications, télédétection. L'approche actuelle fait du désordre un allié alors qu'on cherchait auparavant à en atténuer les effets. On peut ainsi développer une imagerie ultrasonore et sismique « sans source » en utilisant les corrélations

lations du bruit. Les techniques de focalisation par retournement temporel en milieu diffus ou chaotique sont bien maîtrisées. La spectroscopie des ondes diffuses (DWS), couplée à des mesures rhéologiques, doit donner accès aux changements topologiques qui se produisent à l'échelle microscopique dans des systèmes en écoulement, comme les mousses aqueuses.

Parmi les sujets en émergence : la diffusion multiple des ondes lumineuses en présence de non-linéarité. On connaît bien les phénomènes de tavelures (speckle) qui sont des fluctuations d'intensité des ondes multiplement diffusés dans les milieux fortement désordonnés. On sait bien également qu'en optique non-linéaire des instabilités apparaissent dans les milieux homogènes, au-delà d'un certain seuil d'intensité (auto-focalisation, filamentation, etc.). En mariant désordre et non-linéarité, on s'attend à une grande richesse de comportement. Le comportement diffusif des corrélations des intensités subsiste-t-il en régime de non-linéarité ? Existe-t-il un seuil d'instabilité pour la propagation des ondes en milieu diffus non linéaire ? Les expériences restent à faire.

En acoustique, où les mêmes questions se posent, les applications potentielles sont très vastes, de l'imagerie médicale au contrôle non destructif des matériaux.

2.5 LIQUIDES, HYDRODYNAMIQUE, FLUIDES CONFINÉS

Citons un intérêt croissant pour caractériser la turbulence de systèmes ouverts (sillages, jets, etc.) ou spatialement inhomogènes avec les mêmes outils que pour la turbulence homogène (confinée) pour explorer les limites de l'universalité des fonctions de structure. Sur le plan expérimental, sonder la turbulence par l'acoustique est un domaine en développement. Le contrôle des instabilités et du chaos par des acteurs pariétaux est aussi un domaine où les progrès sont notables, et les applications potentiellement très importantes.

La communauté 05 est très active sur le sujet des fluides confinés : phénomènes de glissement gaz sur solide ou liquide sur solide, écoulements de fluides diphasiques dans des canaux de dimensions réduites, etc. toute une gamme de problèmes, regroupés sous le terme de microfluidique, est posée par la conception et la fabrication de « MEMS » (micro electro-mechanical systems), en relation étroite avec les nanosciences.

Des progrès sensibles ont été faits récemment dans la compréhension des phénomènes de mouillage. Dans le cas du mouillage de la surface libre d'un liquide par un autre non-miscible, les expériences ont montré que les transitions de mouillage, jusqu'alors considérées comme forcément discontinues, pouvaient au contraire être totalement continues ou encore se séparer en deux transitions successives, l'une discontinue et l'autre pas. Une goutte peut ainsi coexister, sans s'étaler, avec un film d'épaisseur nettement supérieure à la taille d'une molécule. Ces nouvelles transitions sont importantes sur le plan fondamental pour la compréhension de l'effet des fluctuations thermiques sur les transitions de phase critiques, le système étant tout à fait inhabituel, avec des exposants critiques caractérisant la transition non-universels. Ces nouvelles transitions sont également susceptibles d'applications à l'exploitation du gisement de pétrole.

Dans des systèmes liquide-solide ou liquide entre deux solides, de nouveaux résultats sont attendus de l'emploi de « machines à force de surface » autorisant les mesures directes des propriétés mécaniques. Comme dans le frottement sec, il faudra mesurer et comprendre le rôle de la rugosité et le comportement sous pression ou en cisaillement des micro-aspérités des surfaces.

La compréhension des phénomènes d'adsorption et de transport des fluides dans les milieux poreux présente un intérêt économique considérable : que l'on pense au génie civil, avec le ciment, matériau poreux qui n'a pas fini de livrer ses secrets, à la catalyse, à l'agriculture (eau dans les sols), à l'environnement (filtration des gaz, traitement des eaux, etc.).

Les propriétés de la matière confinée peuvent être très différentes de celle de la phase homogène tridimensionnelle de même composition. La recherche de matériaux poreux susceptibles de stocker de façon réversible d'autres espèces ou de conditionner d'autres matériaux en tailles nanométriques se poursuit également.

La majorité des matériaux poreux sont désordonnés car constitués de pores de différentes formes et tailles, multipliement connectés. Les propriétés de la matière confinée vont dépendre à la fois de la chimie de surface, de la dimension des pores et de leur connectivité etc. Le recours à des systèmes simplifiés est possible, par exemple à l'aide d'assemblées de pores monodisperses, obtenus par irradiation de polymères. De tels systèmes ouvrent des perspectives originales pour étudier les liquides moléculaires confinés.

2.6 MILIEUX GRANULAIRES, MOUSSES, COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE SYSTÈMES DISCRETS

L'« homogénéisation » est une technique (ou plutôt un ensemble de techniques) maintenant éprouvée pour rendre compte des propriétés élastiques de milieux hétérogènes et/ou discrets. Cependant, ces stratégies d'approche atteignent leurs limites dans le domaine de la plasticité. C'est particulièrement le cas lorsque, s'agissant de systèmes discrets, une partie de la plasticité provient de modifications de la topologie du milieu. C'est la situation rencontrée pour un milieu granulaire où les particules changent de voisinage au cours de la déformation. C'est aussi le cas des mousses vues comme un ensemble de cellules séparées par des films élastiques. En filigrane se pose la question des variables internes propres à caractériser la microstructure. De même, on cherche encore à établir des équations constitutives – ou lois de comportement – qui soient capables de décrire à la fois les aspects élastiques et visqueux de ces fluides complexes, tout en dérivant des

propriétés microscopiques. Se pose aussi la question des ségrégations sous écoulement, celle de la stabilité.

Cette classe de problèmes bénéficie du soutien majeur des simulations numériques. Plusieurs équipes s'attachent également à réaliser des expériences déterminantes. À titre d'exemple, on peut mentionner des progrès récents :

Dans les milieux granulaires statiques ou quasi-statiques, la statistique des réseaux de contact est mieux décrite, et prend en compte l'influence des parois. Le frottement révèle une richesse étonnante (champs de cisaillement localisé à l'interface, lois de frottement effective à variables internes, etc.). Les écoulements superficiels ont fait l'objet d'études nombreuses, et des descriptions effectives (Saint-Venant) satisfaisantes rendent bien compte des profils de vitesse et de densité aujourd'hui observés. Enfin les écoulements rapides, peuvent être décrits avec précision au travers des théories cinétiques qui prennent en compte le caractère dissipatif des collisions. Le cas des milieux polydisperses, où se produisent généralement des ségrégations reste en revanche tout à fait ouvert.

Les propriétés des granulaires humides sont également mieux connues. Ainsi la croissance avec le temps de l'angle d'avalanche s'explique par des pontages à l'échelle nanométrique des aspérités des surfaces solides en contact.

Dans les mousses, des observations par tomographie à l'ESRF permettent de suivre le vieillissement par diffusion gazeuse.

Toutes ces études répondent à des enjeux industriels importants (mousses agro-alimentaires, lits fluidisés, par exemple).

Il faut mentionner également les études sur le transport éolien du sable, la formation et le déplacement des dunes, menées tant en laboratoire que dans les pays menacés par l'avancée des déserts.

2.7 PLASTICITÉ DES MATÉRIAUX CRISTALLINS

Des progrès sensibles ont été faits grâce aux simulations numériques :

- à l'échelle atomique, où des simulations en dynamique moléculaire apportent un point de vue très nouveau sur des phénomènes comme l'épinglage des dislocations par des défauts d'irradiation ou encore le durcissement de solutions solides. Les structures de cœur des dislocations sont également beaucoup mieux connues, ainsi que des mécanismes élémentaires comme le glissement dévié, d'une importance considérable pour l'organisation des dislocations en arrangements tridimensionnels responsables de l'écroutissage ;

- à l'échelle mésoscopique, où l'on sait maintenant suivre les arrangements qui dépendent de la géométrie de glissement et des interactions élastiques à grande distance. Des prédictions du durcissement latent (modification de la contrainte d'écoulement due à l'interaction avec d'autres systèmes de glissement) deviennent possibles.

Il reste à améliorer la prise en compte simultanée de défauts de dimensionnalités différentes (défauts ponctuels/dislocations ; dislocations/interfaces) et à coupler les simulations mésoscopiques à l'échelle supérieure (éléments finis).

Au plan expérimental, des observations in situ par MET ont montré comment les dislocations se déplacent sous contraintes dans les quasicristaux. À noter aussi les études très fines de lignes de glissement, rendues possibles par le couplage d'un microscope à force atomique sur une machine de traction. La plasticité des films ultra-minces et des matériaux nanostructurés est encore un domaine en émergence.

Des progrès restent à faire pour comprendre la nucléation des défauts étendus. En rupture, par exemple, la prédiction de la transition fragile-ductile suppose une meilleure connaissance des mécanismes de formation de dislocations en pointe de fissure (nucléation homogène ou sur des accidents du front de fissure ?).

2.8 INTERFACE PHYSIQUE-BIOLOGIE

L'organisation et la dynamique de la matière biologique aux échelles supérieures à l'échelle moléculaire intéressent de plus en plus de physiciens. Les progrès conjoints de la biologie moléculaire et cellulaire et de la physico-chimie des systèmes complexes permettent d'aborder de nouveaux problèmes de biologie et de préciser les mécanismes physiques qui interviennent dans et régissent, en partie, les fonctions biologiques.

Il s'agit de comprendre le fonctionnement du vivant non seulement en identifiant les mécanismes physiques mis en jeu, mais en mesurant les grandeurs pertinentes (forces, caractéristiques élastiques, électriques, vitesses, diffusivité) de façon à pouvoir modéliser l'évolution du système à partir de lois physiques.

Des interactions entre molécules, déjà mentionnées plus haut, à l'échelle de la cellule où des problèmes de mobilité, d'adhésion, de pénétration, d'auto-assemblage se posent, de l'échelle de la cellule à celle des tissus, un travail de conceptualisation et de quantification est encore nécessaire, auquel les physiciens doivent contribuer. Comparée à ce qu'elle est dans d'autres pays, la biophysique en France souffre du cloisonnement disciplinaire actuel.

À titre d'exemples, parmi les sujets actuels, citons l'étude de bicouches libres, systèmes modèles des membranes biologiques et des interactions protéines-membranes ; la rhéologie de vésicules, plus ou moins solubles, perméables, déformables, en solution. À l'échelle des tissus, il faut mentionner que les techniques de rayons X apportent des informations nouvelles sur la structure d'un système complexe comme la peau, constituée d'un grand nombre de macromolécules différentes. Les fibres biologiques constituent un autre système de choix pour les rayons X qui sont capables de révéler et caractériser plusieurs niveaux d'organisation emboîtés, des enroulements de molécules aux agencements de celles-ci pour former des micro-fibrilles, lesquelles s'organisent dans la matrice amorphe.

3 – LES OUTILS DE LA RECHERCHE

3.1 TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES ET INSTRUMENTATION

En physique de la matière condensée, les expériences jouent un rôle essentiel. Si certaines sont encore légères et demandent plus d'imagination et d'habileté que de moyens financiers, beaucoup d'autres sont devenues très lourdes, très sophistiquées et très coûteuses. Parmi celles-ci, un grand nombre exige une infrastructure de Très Grands Équipements (TGE). Dans tous les cas, des personnels ingénieurs et techniciens qualifiés sont indispensables pour les mener à bien. Le secteur de la physique est globalement sous doté en personnel ITA ce qui est dommageable non seulement à notre discipline mais à la plupart des sciences « dures », étant donné le rôle prépondérant joué par les physiciens en matière d'instrumentation scientifique. Un renforcement des effectifs d'ingénieurs et techniciens est nécessaire. Il faut, bien évidemment, profiter des départs pour orienter l'activité sur les secteurs les plus innovants et n'embaucher que dans des corps de métier correspondant aux vrais besoins.

La physique expérimentale de la matière condensée fait appel, principalement à trois grandes classes de méthodes ou de moyens d'étude : les moyens d'élaboration, les méthodes spectroscopiques (incluant la diffraction) et enfin les microscopies et autres techniques d'imagerie et de microanalyse.

Un constat général est que plusieurs types de moyens, plusieurs techniques doivent le plus souvent être associés et utilisés conjointement pour donner des résultats probants. Par exemple, il est indéniable que les microscopies en champ proche ont révolutionné la science des surfaces et qu'il est à présent impensable d'aborder ce domaine sans disposer d'un STM ou d'un AFM. Cependant, ces microscopies n'ont

pas répondu à tout : la résolution chimique n'est pas encore au point et elles ne donnent aucune information sous la première couche atomique alors que la création d'une surface affecte une profondeur à déterminer (profils de relaxation, de concentration, etc.). Il est également impossible d'étudier des interfaces enterrés et des systèmes multicouches. Il est donc essentiel d'utiliser aussi d'autres techniques, par exemple la diffraction de rayons X en incidence rasante. Plus généralement, pour avoir une approche multi-échelle du volume jusqu'au niveau atomique, il faut coupler des techniques de diffraction des neutrons, des rayons X ou des électrons avec l'imagerie par microscopie électronique.

La création de centrales technologiques, alimentant et d'une certaine manière infléchissant le travail des laboratoires, n'est pas contradictoire avec le développement par les laboratoires de nouveaux instruments conçus spécifiquement pour des expériences moins lourdes. Les chercheurs doivent être encouragés à préserver leur capacité à réaliser des montages originaux et à ne pas s'en remettre entièrement à des appareils achetés « clé en main ».

Plus généralement, il faut redire que les découvertes les plus remarquables sont souvent dues à l'apparition d'un nouvel instrument. Il y a en France une École d'instrumentation qui s'est illustrée au travers du développement de la radiocristallographie, de la microscopie électronique à balayage, de la sonde ionique, de la sonde atomique tomographique, des détecteurs de particules et des TGE. L'instrumentation est un élément important de l'interdisciplinarité que le CNRS entend développer. Il faut revitaliser l'instrumentation scientifique française par un meilleur soutien et une meilleure reconnaissance accordés à ceux qui se consacrent à une activité souvent ingrate, à haut risque, avec de longues périodes non productives.

Très succinctement, on peut souligner quelques évolutions en cours ou en projet pour chacune des grandes catégories d'instruments.

TGE, sources de neutrons, rayonnement synchrotron

Ces Très Grands Équipements sont indispensables à un grand nombre de travaux sur la matière condensée.

Si le projet de source à spallation européenne est toujours en discussion, le Laboratoire Léon Brillouin et l'Institut Laue Langevin restent des fournisseurs très efficaces de neutrons. Le développement continu des instruments autorise de plus en plus des études de la matière biologique jusqu'ici impossibles faute de quantités de matière suffisantes. Les études en conditions extrêmes ont récemment bénéficié de la mise au point de « presses gros volumes ».

Dans un avenir proche (2006), un nouvel anneau de lumière de 3^e génération, SOLEIL, sera construit en Île-de-France, avec pour caractéristiques une énergie des électrons de 2,75 GeV et une brillance élevée, qui en feront un outil très complémentaire de l'ESRF. 24 lignes de lumière sont prévues dans le budget initial, 44 à terme. Le choix des lignes de lumière assurera le caractère pluridisciplinaire de ce centre de recherches et garantira une interaction fructueuse entre les diverses communautés de chercheurs. Les spécificités techniques de SOLEIL donneront aux utilisateurs la possibilité de repousser les limites actuelles. Parmi les avantages, citons :

- la résolution spectrale et la forte brillance pour la détection de traces encore plus faibles et l'étude à très haute résolution des excitations électroniques et vibrationnelles de la matière ;

- la polarisation (linéaire et circulaire) de la lumière pour l'étude du magnétisme, de nanostructures en particulier ;

- la focalisation pour les systèmes de petite taille ou confinés en conditions extrêmes ;

- la cohérence pour la dynamique des systèmes désordonnés, les fluctuations etc.

L'imagerie y sera développée dans toute la gamme des longueurs d'onde, depuis l'infra

rouge jusqu'aux X durs. La bio-cristallographie y tiendra une large place, tout en s'insérant dans un programme plus large d'étude de la matière biologique, en solution, aux interfaces etc. Une part significative d'activités liées à des enjeux de société comme l'environnement ou la recherche médicale, ou à des objectifs industriels est attendue.

Les synchrotrons de 3^e génération ont permis le développement de nouvelles techniques d'analyse structurale : la diffraction X résonante allie la sélectivité chimique et la sensibilité à l'ordre de l'EXAFS à la sélectivité de phase de la diffraction. La diffraction magnétique résonante des rayons X donne accès à des modifications structurales qui sont indétectables sur les pics de diffraction non magnétiques. La diffusion aux petits angles sous incidence rasante renseigne sur la corrélation, à une échelle mesoscopique, entre des objets présents sur une surface (auto-organisation de plots).

Le plus souvent non locales ou à faible grandissement, les techniques X progressent vers une réelle imagerie microscopique : microtomographie 3D avec une résolution spatiale approchant le μm , cartographie d'orientations cristallines ou de niveaux de contrainte, radiographie en contraste de phase ou avec un contraste renforcé par des effets de diffraction entre le monochromateur et un second cristal analyseur placé derrière l'échantillon, méthode bien adaptée à l'observation des objets peu absorbants (matière biologique, etc.). À citer aussi, la microscopie de photo-émission (PEEM) avec des rayons X polarisés circulairement qui donne une image locale de l'aimantation, avec une sélectivité chimique qui permet d'analyser couche par couche une hétéro-structure.

Accélérateurs, irradiations

L'irradiation est une sollicitation particulière des matériaux dont l'intensité peut être ajustée sur une large gamme en jouant sur les caractéristiques des projectiles utilisés. L'intérêt des irradiations est double : comprendre et

prévoir les comportements des matériaux qui les subissent d'une part, et de l'autre, utiliser les irradiations pour modifier les matériaux et créer de nouvelles propriétés.

Sur le premier plan, les environnements radiatifs pour lesquels une activité sur les matériaux sous irradiation reste nécessaire sont liés aux problèmes de sécurité des installations nucléaires, de gestion des déchets radioactifs et de l'espace où les effets du rayonnement cosmique sont activement étudiés pour les dommages qu'il pourrait occasionner.

La description des matériaux organiques sous irradiation fait intervenir une étape supplémentaire de chimie radicalaire, décrite en détail pour l'eau mais beaucoup moins bien dans les phases solides où des techniques de spectroscopies résolues en temps restent à mettre en œuvre. Le comportement de la matière biologique sous irradiation est décrit par une succession d'étapes (physique, chimique, biologique) plus ou moins indépendantes. Même si cette approche se justifie par la séparation temporelle de ces étapes, une approche interdisciplinaire serait certainement profitable, notamment au moyen de l'utilisation conjointe par les trois communautés des irradiations pulsées.

D'une façon générale, les irradiations en laboratoire fournissent une base de connaissance indispensable à la réalisation de simulations numériques seules à même de prévoir les conséquences des irradiations dans les conditions réelles (champ complexe, diverses contraintes couplées, temps d'exposition longs, etc.). Elles fournissent aussi un moyen efficace de modifications contrôlées des couches de surfaces des matériaux.

La voie la plus explorée actuellement exploite les contrastes de réactivité chimique entre les zones modifiées par l'irradiation et les zones non irradiées afin de créer des nanopores dont les premières utilisations ont été la fabrication de filtres.

Rappelons toutes les informations données par les faisceaux d'ions en matière d'analyse : ordre structural, composition, gradient de

concentration etc. Les mêmes accélérateurs possédant le plus souvent les deux fonctions d'irradiation et d'analyse. Il y a certainement une action à mener pour rendre plus cohérent le parc national d'accélérateurs et augmenter les collaborations entre la communauté des irradiations et les physiciens de la matière condensée.

Microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission est une technique très répandue, particulièrement bien adaptée à l'étude des objets de taille de plus en plus petite utilisés en nanosciences. La MET permet, en effet, d'appréhender les propriétés structurales, chimiques et électroniques de la matière condensée à différentes échelles, du micron à l'Angström. De très beaux succès ont été obtenus en imagerie de colonnes atomiques et en nano-analyse par pertes d'énergie.

Toutefois, la complémentarité des diverses approches que permet la microscopie électronique (imagerie, diffraction, spectroscopies) est d'autant plus fructueuse que celles-ci peuvent s'appliquer simultanément au même objet. D'où la nécessité de pouvoir accéder au plan national à quelques équipements de pointe « multi-techniques ».

Par ailleurs, la microscopie électronique dédiée aux objets magnétiques n'a pas été développée en France, alors que ceux-ci occupent une place croissante, dans les technologies de l'information surtout.

Enfin, les données, qu'elles soient structurales ou chimiques, doivent de plus en plus être analysées de façon quantitative. Cette exploitation quantitative nécessite la poursuite d'études fondamentales (le problème théorique de l'interaction entre le rayonnement et un objet de dimensions nanométriques n'est pas complètement résolu) et le développement de logiciels de traitement.

Microscopies en champ proche

L'apport considérable des microscopies en champ proche pour les nanosciences a déjà été largement évoqué. Ces techniques sont idéales pour obtenir des informations libres de tout effet de moyenne, permettant à la fois d'atteindre les propriétés intrinsèques des nano-particules et de mieux comprendre les effets de couplage avec leur environnement. Suivant la nature du matériau, et en plus de la topographie, les propriétés physiques locales sont analysées par microscopie tunnel (STM), puis une étude spectroscopique, souvent à basse température, permet d'examiner les propriétés électroniques traduisant le confinement quantique ou diélectrique de ces nanostructures. Pour le cas des matériaux magnétiques, aucune sonde locale du magnétisme n'existe à l'heure actuelle en solution de routine, mais il est sûr que la microscopie tunnel utilisant des sources d'électrons polarisés en spin va se développer dans un avenir proche.

Il faut souligner aussi l'emploi des microscopes à champ proche pour l'élaboration de nano-objets, construits atome par atome ou molécule par molécule ou encore par la fabrication et la manipulation de petits agrégats. Les microscopes en champ proche permettent également d'organiser artificiellement ces nanostructures sur un substrat non fonctionnalisé, tout comme ils peuvent être utilisés comme outils de gravure, de marquage ou de greffage, contribuant ainsi à la fonctionnalisation des substrats.

Les développements actuels de techniques comme le STM ou l'AFM concernent surtout les observations sous différents environnements. À titre d'exemple, le couplage d'un microscope à force atomique à une micro-machine de traction ou encore l'observation des empreintes de nano-indentations ont ouvert un nouveau champ d'investigations sur les mécanismes de formation des défauts à la surface des solides contraints.

Diffusion inélastique et quasi-élastique de la lumière

La spectroscopie Raman à basse fréquence renouvelle l'étude du vieillissement des matériaux polymères ou vitreux, en mettant en évidence des fluctuations de cohésion à l'échelle du nanomètre résultant de séquences de déplacements atomiques coopératifs.

L'interférométrie Raman, mettant à profit la grande longueur de cohérence spatiale des phonons acoustiques, permet de sonder un grand nombre de diffuseurs et d'en déterminer, grâce aux effets d'interférence, la répartition spatiale. On peut ainsi mettre en évidence la localisation spatiale d'états électroniques 2D par le désordre. On peut également mesurer le degré d'alignement de boîtes quantiques superposées, alignement – en principe – induit par les contraintes d'épitaxie.

Spectroscopie de molécules uniques

Parmi les défis à relever, citons l'observation de molécules adsorbantes non fluorescentes. La microscopie de contraste interférentiel photo thermique pourrait l'autoriser. Elle est d'ores et déjà capable de détecter des particules d'or de quelques nm qui peuvent être couplées par voie chimique à des molécules organiques.

Autre défi, effectuer des observations « à température ambiante », ce qui est essentiel pour les systèmes biologiques. Une piste est l'application de cycles thermiques locaux, rapides, pour reconstituer la dynamique de protéines, par exemple, au moyen d'une série d'instantanés, pris à basse température, de la même molécule.

Sources lasers pulsées et expériences « pompe-sonde »

L'apparition de sources lasers pulsées et accordables donne lieu à un développement important des études de dynamique de la matière condensée, les durées d'impulsions,

qui descendent jusqu'à quelques dizaines de femtosecondes, étant bien adaptées aux temps caractéristiques de nombreux phénomènes. Dans les expériences « pompe-sonde », une première impulsion, de puissance relativement forte, excite l'échantillon puis une seconde, dérivée de la première et retardée, vient mesurer l'état de l'échantillon à un temps donné par le retard imposé. Les cristaux à effet non linéaire permettent de disposer de longueurs d'ondes différentes pour les deux impulsions.

Au niveau microscopique, la relaxation vers l'état d'équilibre de l'excitation induite par l'absorption de photon se fait par une cascade de processus qui dépendent, de façon cruciale, de la structure électronique du matériau considéré (métal, semiconducteur, isolant), ainsi que de sa taille et de son environnement. Au final, l'échantillon aura vu sa température monter, de quelques dizaines à quelques centaines de degrés. Il peut en résulter la disparition d'une phase ordonnée (par exemple, le ferromagnétisme), ce qui signifie que la dynamique de cet ordre est accessible par de telles expériences.

Le paramètre-clé de ces études est l'accordabilité en longueur d'onde, qui permet de créer une excitation bien spécifiée, puis de sonder sélectivement l'état de l'échantillon, ce qui est indispensable pour séparer les différents processus de la cascade de relaxation de l'énergie.

Le développement de sources laser à impulsions courtes (fs) et d'énergie importante (J) permet de créer à la surface de l'échantillon un champ électrique extrêmement important. Entre autres types de particules, des rayons X sont émis en impulsions d'une centaine de femtosecondes. Ceci donne accès à une science X ultra-rapide d'un grand intérêt pour les études de dynamique structurale.

Un gain de plusieurs ordres de grandeurs tant en augmentation de la brillance qu'en diminution de la durée des pulses est attendu des futurs lasers à électrons libres. Une autre voie, beaucoup moins lourde, et également prometteuse pour approcher le domaine de la femtoseconde est celle des tubes X utilisant les sources lasers pulsées accordables mention-

nées ci-dessus, même si le plus faible flux en restreint l'application aux phénomènes reproductibles périodiquement.

Élaboration de films minces et autres matrices de nano-objets

Les outils d'élaboration des films minces et ultra-minces, souvent à la base des nanostructures, ont bien évolué. L'épitaxie par jets moléculaires permet par exemple une gradation très précise des compositions qui permet de mieux contrôler les niveaux de contrainte dans les hétérostructures, et d'améliorer la qualité cristalline, même si les dislocations restent encore un réel problème dans nombre de systèmes.

Les méthodes de préparation d'oxydes par des procédés chimiques doux de polymérisation inorganique tels que la voie sol-gel connaissent un développement justifié par la pureté et la stoechiométrie des composés obtenus. L'obtention de couches de haute qualité structurale (sans défauts, ni craquelures ou rugosité, capables de supporter des flux laser importants) est nécessaire pour des applications industrielles. Des succès importants ont été obtenus dans le domaine de l'optique. Des oxydes peuvent aussi être obtenus par voie sol-gel sous forme monolithique dense (xérogel) ou extrêmement poreuses (aérogel). De manière générale, ils peuvent être utilisés soit pour leurs propriétés intrinsèques, soit comme matrice hôte pour des dopages homogènes à l'échelle moléculaire ou à l'échelle nanométrique par précipitation in situ par des ligands appropriés et maîtrisés. Un axe prometteur semble être celui du greffage sélectif en vue de l'auto-organisation. Cela suppose une interaction forte avec la chimie des colloïdes pour une plus efficace fonctionnalisation des échantillons préparés.

Les techniques utilisant les faisceaux d'ions, au même titre que la chimie douce, font aujourd'hui partie de la panoplie alternative d'élaboration de matériaux nanostructurés en films minces ou en îlots disséminés en surface ou à proximité.

3.4 MODÉLISATION

De façon générale, le problème majeur de la modélisation en science de la matière condensée est de rendre compte des diverses échelles mises en jeu : spatiales (du nm au μm) ou de temps (de la picoseconde à l'heure, voire plus). Ces diverses échelles interviennent simultanément. Par exemple, diverses longueurs caractéristiques sont à considérer dans un phénomène d'auto-organisation, divers temps caractéristiques interviennent dans les processus cinétiques de croissance et de diffusion. La méthodologie moderne part d'une description à l'échelle atomique des interactions (structure électronique), ce qui permet d'identifier ensuite les mécanismes élémentaires mis en jeu à des échelles inférieures au nanomètre et à la nanoseconde (c'est typiquement le domaine de la dynamique moléculaire), puis d'en déduire des mécanismes effectifs donnant accès aux échelles supérieures de distance et de temps, par l'utilisation des simulations de type Monte-Carlo.

Pour l'étape « structure électronique », l'éventail des méthodes disponibles est vaste depuis les méthodes dites *ab initio*, c'est-à-dire ne faisant appel à aucune paramétrisation, jusqu'aux approches plus légères mais paramétrées (liaisons forte, milieu effectif, etc.). En ce qui concerne les premières, la situation en France a évolué favorablement ces dernières années mais demeure déséquilibrée. L'utilisation des approches *ab initio* pour aborder des problèmes relevant de la physique de la matière condensée est assez bien développée, que ce soit dans des petites équipes, par des chercheurs isolés intégrés dans des groupes expérimentaux, ou par les expérimentateurs eux-mêmes. Toutefois, en matière d'avancées méthodologiques, de développement d'algorithmes et de logiciels, la taille des équipes françaises est restée longtemps sous-critique, leur permettant difficilement d'être au plus haut niveau de la compétition internationale. Cela est en train de changer et une activité importante de développement de codes est apparue très récemment autour du projet ABINIT, en particulier pour le calcul des spectres d'états excités. Le nouveau GDR « DFT » devrait jouer un rôle essentiel.

Cependant, la lourdeur de ces méthodes en restreint actuellement l'usage à des systèmes « simples », aux échelles de temps et d'espace les plus basses, même si des avancées sont en cours vers l'étude d'une matière plus complexe : nanotubes, verres (couplage entre dynamique moléculaire quantique et classique). Pour des simulations numériques de matériaux plus réalistes, plus ou moins loin de l'équilibre, dans des conditions (température, pression, etc.) variées, on ne peut pas décrire la structure électronique à l'aide des seules méthodes *ab initio*. L'alternative est de les utiliser pour fonder des potentiels d'interactions, semi-empiriques, qui soient réalistes et adaptés aux liaisons chimiques mises en jeu. Le meilleur protocole en modélisation des solides semble être le suivant :

Structure électronique *ab initio* → potentiels semi-empiriques → mécanismes élémentaires (dynamique moléculaire) → mécanismes effectifs → processus à grande échelle (Monte-Carlo cinétique). Notons, à un niveau de description macroscopique, les avancées remarquables obtenues en utilisant une technique de champ de phase, qui permet de rendre compte aisément de changements de topologie au sein d'un milieu.

Les développements algorithmiques et numériques que nous venons de citer mettent le doigt sur la nécessité de réaliser des compromis appropriés entre le niveau de détail de la description, l'investissement que le calcul représente, et l'information que l'on peut en extraire. Ceci rappelle que la modélisation (qui comprend le calcul numérique mais aussi les approches analytiques) est par essence même un art où s'exprime le sens physique dans un dialogue fructueux avec l'expérimentation.

On peut conclure en soulignant combien l'intérêt porté aux nano-structures et aux nano-matériaux a rapproché modélisation et expérimentation : ainsi, il est maintenant possible de confronter les volumes simulés en Monte-Carlo aux volumes reconstruits – atome par atome – par tomographie pour étudier les cinétiques de transformation de phases. La simulation numérique est directement validée par l'expérience grâce aux développements de l'instrumentation.

ANNEXE

RÉPARTITION DES CHERCHEURS ÉVALUÉS PAR LA SECTION 05 PAR THÈMES DE RECHERCHE ET TECHNIQUES UTILISÉES EN 2003

Méthodes Thèmes	Expériences				Théorie et Simulations	Total
	TGE	MET	Microscopies Champ Proche	Autres		
Structures excitations élémentaires	16	3		15	16	50
Nano-objets Molécules uniques Molécules biologiques	6	7	3	19	5	40
Surfaces, Interfaces Nanostructures	34	15	8	12	9	78
Matériaux Nanostructurés	9	5		6	1	21
Instabilité, Croissance Morphogénèse				12	7	19
Systèmes élastiques				2	2	4
Systèmes Vitreux	4		1	10	2	17
Ondes en milieux complexes				9	1	10
Liquides fluides confinés	2			13	4	19
Granulaires, mousses				8	4	12
Plasticité	3	8	1		6	18
Interface Physique- Biologie	8			11	7	26
Autres	8	2		3	3	16
TOTAL	90	40	13	120	67	330

Remarque : Le total est supérieur au nombre de personnes en raison des réponses multiples. Toutefois les activités et techniques retenues représentent au moins un tiers de l'activité de chaque chercheur.