

05

MATIÈRE CONDENSÉE : ORGANISATION ET DYNAMIQUE

Président de la section

Michel ROSSO

Membres de la section

David BENSIMON

Jean-Yves BUZARE

Marie-José CASANOVE

Élisabeth CHARLAIX

Jérôme COLIN

Bahram DJAFARI-ROUHANI

Éric DOORYHEE

Yann GIRARD

Jacques JUPILLE

Hamid KELLAY

Christophe KNEULE

David LE BOLLOC'H

Jacques LE BRUSQ

François LE NORMAND

Alain MENELLE

Daniel PERRIN

Laurent PIZZAGALLI

Louis PORTE

Jacques RABIER

Bart VAN TIGGELEN

Nota bene :

Ce document reprend en grande partie la synthèse réalisée par nos prédécesseurs (mandature 2000-2004, sous la présidence d'Amand George). Il a été mis à jour à partir des contributions des membres de la section 05, incluant à la fois le travail des rapporteurs et des comités d'évaluation.

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.), à différentes échelles spatiales et temporelles (nano-, méso- et macro-, de la picoseconde à des temps longs) 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 des objets étudiés et ses conséquences sur les méthodes nécessaires à leur analyse. En particulier, l'évolution, continue depuis une dizaine d'années, vers l'étude de systèmes de très faibles dimensions a été spectaculaire et sera durable. D'un point de vue structural, la cristallographie est indispensable, à la fois à l'identification des nouvelles phases liées aux faibles dimensions et à l'étude des petites et moyennes molécules organiques et jusqu'aux macromolécules. Le développement des études sous conditions extrêmes et des mesures résolues en temps – qu'autorise les nouvelles sources de rayonnement – enrichit beaucoup notre connaissance des diagrammes de phase et des cinétiques des transitions.

L'apparition, aux échelles de longueurs nanométriques, de nouveaux effets physiques et de nouvelles propriétés contribuent largement à l'intérêt pour les nanomatériaux.

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 morphogenèse, 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.

Les interfaces

Le périmètre de la section 05 s'est considérablement modifié ces dernières années. La physique de la matière condensée est en interactions profondes et permanentes avec les mathématiques, la chimie, les sciences de l'ingénieur, les sciences de la Terre et de l'Univers et les sciences du vivant, jusque parfois les sciences humaines et sociales. 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.

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. Il est aujourd'hui possible d'obtenir, avec les synchrotrons de troisième génération, des données à résolution ultra haute (0,5 Å à 0,8 Å) qui donnent accès à la densité électronique précise et aux propriétés électrostatiques. Des progrès restent à accomplir pour extraire les informations de nature électronique des données de diffraction (réduction des données, cartographie de densités électroniques, modélisation, validation des modèles issus de calculs théoriques, type DFT d'ordre n). On peut noter ici que l'arrivée des synchrotrons de troisième génération a joué un rôle essentiel dans la détermination de structures biologiques. En quelques années, le nombre de structures biologiques déterminées par diffraction X a largement dépassé celui déterminé par RMN.

Un autre problème toujours difficile concerne les résolutions de structures à partir de données de diffraction très pauvres. Les progrès récents de la cryomicroscopie devraient apporter une solution alternative à la résolution de ce problème.

Nous pouvons également mentionner l'apparition de la diffraction cohérente grâce aux multiples synchrotrons de nouvelle génération qui sont apparus, ou en passe de l'être, partout dans le monde.

Toujours à l'interface physique-biologie, beaucoup reste à faire pour décrypter les infor-

mations 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 automatisation quasi-totale. La nature est moins simpliste. Très récemment, des notions venues du monde de la physique (par exemple : transfert de dimensionnalité, 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.

On peut noter aussi que l'apparition de spectre de diffraction obtenu à partir d'un faisceau X cohérent nous laisse entrevoir la possibilité de résoudre enfin le problème fondamental de la diffraction : remonter directement à la phase de l'objet diffractant. Ce sujet fait actuellement l'objet d'une intense activité, surtout aux USA et en Allemagne, dans le domaine de la biologie mais aussi des nanostructures afin de remonter directement à l'image de l'objet dans l'espace direct.

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 en surface, par exemple. L'influence de défauts ou de désordre sur les propriétés reste un sujet d'actualité. Si de nombreuses études se sont attachées à comprendre l'influence de défauts ponctuels sur le comportement d'une onde de densité de charge (ODC), les nouvelles orientations concernent plus la dynamique de ces ODC sous courant.

Le nombre de groupes travaillant sur les quasicristaux s'est considérablement réduit depuis une dizaine d'année. Il n'en reste pas moins que la répartition chimique des éléments sur les sites cristallographique d'une structure quasi périodique, afin de comprendre l'intensité des raies de diffraction, reste un problème étudié.

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 inter-atomiques 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 le manteau inférieur de la Terre. On peut ainsi déterminer les structures et les domaines de stabilité (pression et température) des principaux minéraux terrestres et mesurer le tenseur des constantes élastiques qui régissent la propagation des ondes acoustiques et son anisotropie dans les géomatériaux.

Les hautes pressions sont connues pour modifier considérablement les propriétés phononiques, 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 ainsi modifier la température d'ordre, la nature de l'ordre magnétique, la valeur des moments et des susceptibilités et même rendre magné-

tique des composés non magnétiques. À noter une évolution récente vers des expériences étendues aux hautes températures, en particulier sous l'effet de chauffage flash par laser.

Un autre point concerne l'effet des hautes pressions sur la transition vitreuse, la dynamique des verres et leurs propriétés (viscosité, etc.) ainsi que sur le processus d'amorphisation.

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 sont maintenant obtenues, en particulier à l'ESRF, permettant de suivre des

transitions structurales métastables photo-induites. Cette nouvelle activité qui relève maintenant pleinement de la section 05 sera aussi développée sur SOLEIL et devrait connaître un grand développement dans les années à venir. De grands espoirs se focalisent aussi sur le FEL allemand qui devrait permettre de descendre à des temps de l'ordre de la femtoseconde et de suivre la dynamique de transition électronique.

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.

Notons aussi, récemment, un effort important sur la croissance de nanofils de semi-conducteurs (Si, Ge, etc.).

Spectroscopie de molécules uniques

Grâce aux développements des microscopies en champ proche, les études de molécules uniques sont maintenant réalisables et 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 et permet maintenant de 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 techni-

ques 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 bio molécules se développent également, un des buts étant de pouvoir étudier l'hybridation des molécules d'ADN sans devoir recourir à la microfluorescence qui nécessite l'incorporation de fluorophores dans l'ADN.

Des surfaces aux nanostructures

À côté des méthodes usuelles de nanostructuration par lithographie post-dépôt, les approches dites bottom-up combinent l'effet des contraintes et la maîtrise des techniques de croissance. La fonctionnalisation des substrats permet, de plus, d'accéder à des auto-organisations régulières. Parmi les plus récents développements, on peut noter l'élaboration de nanofils semi-conducteurs par la voie vapeur-liquide-solide.

Surfaces dans le milieu ambiant

L'espace 2D est exploré depuis des décennies par la physique des surfaces et interfaces qui est 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, réactivité), transitions de phase (pré-fusion, désordre ou ordre induit par la surface, mouillage). De nombreuses questions fondamentales restent posées, que ce

soit sur des systèmes *a priori* simples (dynamique de surface, marches) ou plus complexes (surfaces de quasicristaux, alliages de surfaces, surfaces d'oxydes, interfaces entre matériaux de nature différente).

Dans le domaine de la matière condensée, les objets sont de plus en plus considérés à l'échelle nanométrique, et pas seulement les domaines où la basse dimensionnalité est un art obligé, comme la microélectronique, mais bien d'autres où elle est moins habituelle, comme les sciences de la terre, de la vie et de l'environnement. Encline par nécessité à opérer sous vide sur des substrats métalliques ou semi-conducteurs, la recherche sur les surfaces et interfaces doit relever aujourd'hui des défis moins académiques tels que :

- les surfaces de matériaux complexes (en particulier isolants) ;
- les surfaces sous atmosphère gazeuse, à pression variable ;
- les interfaces liquide/solide et/ou inorganique/organique ;
- l'observation des surfaces et interfaces *in situ* ou *in operando*.

Symbole de cette mutation, la microscopie à forces atomiques et les techniques associées deviennent des instruments d'usage courant en recherche industrielle, y compris dans le cadre d'industries dites lourdes (ciments, verres, céramiques industrielles). Dans les publications scientifiques, l'impact de ces méthodes dépasse même celui de la microscopie à effet tunnel. Cette évolution est accompagnée par les techniques associées au rayonnement synchrotron mais entraîne aussi le développement de méthodes spécifiques : microscopie en transmission et photoémission environnementales, génération de second harmonique ou infra-rouge lointain qui sondent exclusivement les interfaces. L'ensemble permet d'associer la connaissance dans les réseaux réel et réciproque à celle de l'état chimique des systèmes et permet de confronter les concepts propres à la physique des surfaces à d'autres approches du contact entre milieux

différents comme la rhéologie, la mécanique ou les forces de surfaces.

Auto-organisation

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. De nombreux travaux sont en cours pour trouver des méthodes d'élaboration alternatives fondées sur l'auto-organisation « naturelle » (par exemple, à partir des reconstructions) ou « artificielle » (par exemple, par pré-adsorption). 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.). Dans la continuité des études de l'auto-organisation de nanostructures, une nouvelle étape apparaît : la nanostructuration des propriétés. Il ne s'agit pas seulement de comprendre et d'étudier l'origine de l'auto-organisation des systèmes, mais de contrôler les propriétés qui découlent de l'auto-organisation. Citons les effets de couplage dipolaire de nanoplots magnétiques, l'influence des corrélations spatiales des boîtes quantiques dans les modes dit de galerie de nanodisques à base de semi-conducteurs, les modifications des propriétés élastiques et plastiques induites par la mise en ordre d'inclusions de tailles nanométriques au sein d'un film mince. Cette nouvelle étape à un effet structurant sur la communauté scientifique et incite les chercheurs de différentes disciplines à collaborer.

Agrégats structurés

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 nano-structurées 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.

Phases nouvelles en films minces

Des travaux innovants sont impulsés par les progrès des microscopies en champ proche et des techniques de diffraction sur les alliages de surface (interface) et les films minces, seuls ou en multicouches. Le jeu entre thermodynamique et cinétique et la variété des effets de support permettent d'obtenir nombre de structures et/ou de compositions qui n'existent pas dans les phases volumiques. Un renouveau des problématiques vient aussi de ce que les matériaux étudiés changent. À côté des interfaces entre métaux, semi-conducteurs et oxydes, un domaine en pleine évolution est celui de l'interaction entre surfaces et molécules organiques ou systèmes biologiques.

Matériaux nanostructurés massifs

On peut également qualifier de nanomatériaux 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 nano-structure. 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 ET DES SYSTÈMES COMPLEXES

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.

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 DÉSANCORAGE

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, le décrochement d'une onde de densité de charge sous courant, 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, au contrôle non destructif des matériaux, à la caractérisation de la matière molle et même en imagerie de la croûte terrestre. Dans la plupart des cas, il s'agit des méthodes empruntées de la matière condensée, et plus particulièrement de la physique mésoscopique.

Ce sujet est en fort développement, motivé par les besoins en imagerie, télécommunications, télédétection, avec un effort important d'interdisciplinarité. L'approche actuelle fait du désordre et de la complexité des alliés 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 du bruit.

Les techniques de focalisation par retournement temporel sont beaucoup plus efficaces en milieu diffus ou chaotique, et permettent parfois de franchir la limite de Rayleigh. La spectroscopie des ondes diffuses (DWS), couplée à des mesures rhéologiques, donne accès aux changements topologiques qui se produisent à l'échelle microscopique dans des systèmes en écoulement, comme les mousses aqueuses. La localisation forte d'Anderson est un sujet plus étudié que jamais. Son observation exige un libre parcours moyen des ondes qui est plus petit que la longueur d'onde. De nombreuses expériences se sont déroulées en utilisant les ondes électromagnétiques – des micro-ondes dans les milieux de billes d'aluminium jusqu'aux ondes infrarouges dans les poudres semi-conductrices, les ultrasons dans les bulles d'eau, et même les atomes froids soumis aux tavelures optiques. On a également beaucoup avancé sur la compréhension du laser aléatoire, c'est-à-dire l'effet laser en milieu désordonné ou chaotique, en présence de gain.

Parmi les sujets en émergence : la diffusion multiple des ondes lumineuses en présence de non-linéarité. En mariant désordre et non-linéarité, on s'attend à une grande richesse de comportement. Les expériences se font actuellement avec les condensats de Bose-Einstein contenant des bosons en interaction. Les milieux « gauchers » sont actuellement à l'étude. Ils ont un indice de réfraction négatif, ce qui en fait des candidats potentiels pour la réalisation des lentilles idéales. Enfin, la télécommunication en milieu désordonné : est-il possible de franchir la limite fondamentale de Shannon en communication codée en utilisant le protocole MIMO (*Multiple In – Multiple Out*)?

2.5 LIQUIDES, HYDRODYNAMIQUE, FLUIDES CONFINÉS

La communauté 05 est très active sur le sujet des fluides confinés : phénomènes de glis-

sement 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 non-universels caractérisant la transition. Ces nouvelles transitions sont également susceptibles d'applications à l'exploitation de gisements 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, multiples et 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 génériquement 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 (par exemple mousses agro-alimentaires, lits fluidisés).

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'érouissage. Des études récentes concernent les processus de nucléation des dislocations à partir de défauts de surface ;

– 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 microscopie électronique en transmission (MET) ont montré comment les dislocations se déplacent sous contraintes dans les quasicristaux et des matériaux à microstructures complexes. La méthode des phases géométriques a été utilisée en MET pour mesurer les champs de contrainte de précipités nanométriques ce qui a permis de relier les propriétés mécaniques à la microstructure réelle du matériau. 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 nano structurés est un domaine actif qui a bénéficié de l'apport de techniques de diffraction de RX *in situ* et de simulation en dynamique moléculaire. La nano indentation est maintenant très utilisée : elle permet de sonder les propriétés

mécaniques aux échelles nanométriques et aussi dans des zones exemptes de défauts. C'est ainsi une technique de choix pour étudier la nucléation des dislocations.

Dans les matériaux qu'ils soient nano structurés ou massifs, des progrès restent à faire pour comprendre les mécanismes de nucléation des défauts étendus : l'enjeu va de la compréhension des mécanismes de déformation des nanomatériaux à celui de la transition fragile ductile des matériaux massifs.

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.

Biologie systémique

Un domaine en pleine évolution ces dernières années est la biologie systémique qui cherche à comprendre le fonctionnement des systèmes biologiques (bactéries, cellules, tissus, organismes) par une approche globale des circuits de régulation plutôt que par une compréhension du fonctionnement moléculaire des différents modules impliqués dans certains réseaux de régulation ou de réponse (tels que la réponse chimiotactique, la réponse à un changement de milieu ou à une agression (irradiation UV) ou encore l'horloge circadienne). Comme en ingénierie, on remplace la description détaillée d'un transistor par un schéma qui résume ses propriétés microscopiques, ainsi dans cette approche on remplace la description moléculaire des acteurs de la cellule (les enzymes qui participent à cette réponse) par une représentation en terme d'équations différentielles ordinaires (EDO). Il s'agit alors de déterminer qu'elle est cette représentation, quels sont les paramètres dynamiques qui la caractérisent et quel est la sensibilité des résultats à une variation de ces paramètres (étant entendu que la survie de la cellule, sa résistance aux fluctuations du nombre d'enzymes et à leur mutation implique une certaine robustesse de cette représentation quant à une variation de ces paramètres).

Au niveau expérimental, cette approche nécessite le développement d'outils (très sou-

vent optiques : fluorescence, microscopie, imagerie, etc.) qui permettent de stimuler une seule cellule et d'effectuer des mesures quantitatives sur la réponse de cette cellule à une variation de certains de ses paramètres (environnement, expression de certains gènes, état phénotypique, etc.). Cela peut aussi nécessiter le suivi d'une seule cellule (et/ou de ses descendantes) sur plusieurs générations (ce qui implique le développement d'algorithmes de traitement d'images nouveaux et performants). À partir de ces mesures, on peut dégager une idée de la réponse cellulaire à certaines excitations et de la sensibilité de cette réponse aux variations extrinsèques ou intrinsèques (*i.e.* extra ou intra-cellulaire) et aux mutations génétiques.

Il y a tout à apprendre sur la logique de ces circuits biologiques de régulation et de réponse.

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'ins-

trumentation 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. Se discute à présent la possibilité d'associer imageries chimique et structurale (XAFS) à l'échelle nanométrique par combinaison de microfaisceaux X et de microsondes locales (AFM ou SNOM). Pour étudier des interfaces enterrés et des systèmes multicouches, il est essentiel d'utiliser aussi d'autres techniques, par exemple la diffraction de rayons X en incidence rasante (GISAXS et GIWAXS). 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 ».

2007 est l'année des premiers photons fournis par le nouvel anneau de lumière de 3^e génération, SOLEIL, construit en Île-de-France. Après quelques retards, on peut raisonnablement espérer qu'un grand nombre des 24 lignes de lumière prévues dans le budget initial seront opérationnelles début 2008. Le choix des lignes de lumière assure le caractère

pluridisciplinaire de ce centre de recherche et garantit une interaction fructueuse entre les diverses communautés de chercheurs. Parmi les avantages de Soleil, 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'infrarouge 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 mésoscopique, 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 : micro-tomographie 3D avec une résolution spatiale approchant le m, 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 connais-

sances 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 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 ». Notons que la microscopie électronique dédiée aux objets magnétiques est encore peu développée en France.

L'exploitation quantitative des données, tant structurales que chimiques, connaît un véritable essor grâce à la performance des nouveaux logiciels de traitement, mais surtout grâce aux avancées récentes des techniques (correcteur de sonde, correcteur d'aberration sphérique, monochromateur, etc.). La microscopie peut ainsi combiner une résolution spatiale de l'ordre du nm avec une excellente résolution en énergie (tendant vers 0,3 eV).

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 sur-

tout les observations sous différents environnements. À titre d'exemple, le couplage d'un microscope à force atomique à une micromachine 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 mentionnées 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 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 nano structurés en films minces ou en îlots disséminés en surface ou à proximité.

3.2 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 m) ou de temps (de la picoseconde à l'heure, voire plus). Ces diverses échelles interviennent simultanément. Par exemple, diverses lon-

gueurs 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 récemment autour du projet ABINIT, en particulier pour le calcul des spectres d'états excités. Le GDR « DFT » a joué un rôle essentiel dans ce développement, lequel devrait se poursuivre dans le cadre du nouveau GDR DFT++.

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 com-

plexe : 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.

