



HAL
open science

Filaments magnétiques : application à la conception de capteurs de forces et de nageurs microscopiques artificiels

Rémi Dreyfus

► **To cite this version:**

Rémi Dreyfus. Filaments magnétiques : application à la conception de capteurs de forces et de nageurs microscopiques artificiels. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT : . tel-00011193

HAL Id: tel-00011193

<https://pastel.hal.science/tel-00011193>

Submitted on 4 Jan 2006

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

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

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

Spécialité :

Physique des Liquides

présentée par

Rémi DREYFUS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PARIS VI

**Filaments magnétiques :
application à la conception de capteurs de forces et de nageurs
microscopiques artificiels**

Soutenue le 25 Novembre 2005

Devant le jury composé de :

M.	Pierre-Gilles DE GENNES	Président
M.	Christophe CLANET	Rapporteur
M.	Fernando LEAL-CALDERON	Rapporteur
Mme.	Françoise BROCHARD-WYART	Examineur
M.	Jacques PROST	Examineur
M.	Jérôme BIBETTE	Directeur de thèse

I	INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	6
II	FILAMENTS MAGNÉTIQUES : APPLICATION À LA CONCEPTION DE CAPTEURS DE FORCE	9
II.1.	Introduction : pourquoi mesurer des forces entre surfaces ?.....	9
II.1.1.	Bibliographie : présentation des techniques de mesures de forces	12
II.1.2.	La machine de force (Magnetic Chaining Technique, MCT)	21
II.1.3.	Motivations.....	25
II.2.	Croissance des chaînes	26
II.2.1.	Introduction	26
II.2.2.	Agrégation par les extrémités.....	26
II.2.3.	Chaînes magnétiques et interactions latérales	28
II.2.4.	Conclusion.....	28
II.3.	Calcul de la force magnétique : modèle de Zhang et Widom	29
II.4.	Calcul du signal diffracté par une chaîne de particules.....	31
II.4.1.	Introduction	31
II.4.2.	Cas de N diffuseurs indépendants	31
II.4.3.	Calcul direct du facteur de structure à partir des équations de Maxwell	32
II.5.	Caractérisation des particules magnétiques.....	35
II.5.1.	Introduction	35
II.5.2.	Particules magnétiques : synthèse et caractérisation.....	36
II.5.3.	Diamètre des particules : tri magnétique.....	37
II.5.4.	Mesure de rayon : diffusion dynamique de la lumière.....	42
II.5.5.	Mesure de la masse volumique des particules : centrifugeuse.....	42
II.5.6.	Mesure de concentration : densitomètre.....	43
II.5.7.	Susceptomètre: mesure de la susceptibilité des particules	44
II.5.8.	Sphère intégratrice : mesure des indices optiques des particules.....	45
II.5.9.	Conclusion.....	46
II.6.	Présentation du montage expérimental	47
II.6.1.	Échantillon	47
II.6.2.	Partie magnétique et porte-échantillon.....	48
II.6.3.	Montage optique : illumination	49
II.6.4.	Montage optique : choix de la rétrodiffusion	49
II.6.5.	Interfaçage et programmation	50
II.6.6.	Calibration de la caméra.....	51

II.7.	Signaux mesurés.....	51
II.7.1.	Signaux bruts.....	51
II.7.2.	Traitement des signaux bruts.....	52
II.7.3.	Allure des signaux traités	53
II.8.	Croissance des pics et croissance des chaînes.....	54
II.8.1.	Introduction	54
II.8.2.	Observation de la croissance des chaînes au microscope	55
II.8.3.	Croissance des pics.....	56
II.8.4.	Courbes de force.....	57
II.8.5.	Conclusion.....	60
II.9.	Conclusion générale	60
II.9.1.	Elaboration d'une méthodologie	60
II.9.2.	Comparaison des différentes techniques	61
II.9.3.	Applications et perspectives.....	62
II.10.	Bibliographie.....	64
III	FILAMENTS MAGNÉTIQUES : APPLICATION À LA CONCEPTION DE MICRONAGEURS ARTIFICIELS	69
III.1.	Présentation : la nage à bas nombre de Reynolds	69
III.1.1.	Présentation de micro-nageurs naturels.....	70
III.1.2.	Propositions de nageurs théoriques	81
III.1.3.	Conclusion.....	83
III.2.	Filaments flexibles magnétiques	84
III.2.1.	Introduction	84
III.2.2.	Fabrications des chaînes.....	85
III.2.3.	Observation de la flexibilité des chaînes.....	87
III.3.	Filaments sous champ magnétique : équations générales	90
III.3.1.	Introduction	90
III.3.2.	Description géométrique du filament.....	90
III.3.3.	Description des propriétés magnétiques du filament	91
III.3.4.	Équations du mouvement	93
III.3.5.	Conclusion.....	97
III.4.	Chaînes magnétiques flexibles et champ magnétique statique	97
III.4.1.	Instabilité en épingle : étude théorique	97
III.4.2.	Instabilité en épingle : étude expérimentale	102

III.4.3.	Conclusion.....	107
III.5.	Chaînes magnétiques flexibles et champ oscillant.....	107
III.5.1.	Introduction.....	107
III.5.2.	Description qualitative.....	107
III.5.3.	Prédictions théoriques des frontières séparant les différents régimes.....	108
III.5.4.	Vérification expérimentale des frontières séparant les régimes.....	111
III.6.	Les nageurs colloïdaux.....	113
III.6.1.	Introduction.....	113
III.6.2.	Non-réversibilité apparente du mouvement.....	113
III.6.3.	Brisure de symétrie 1 : le nageur en forme d'épingle.....	115
III.6.4.	Brisure de symétrie 2 : le filament attaché à un globule rouge.....	115
III.6.5.	Influence de la fréquence du champ oscillant sur la vitesse.....	116
III.6.6.	Influence du champ magnétique sur la vitesse.....	119
III.6.7.	Comparaison expériences-modèle.....	119
III.7.	Conclusion.....	122
III.8.	Bibliographie.....	123
IV	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	128
V	ANNEXE 1 : mesures d'indices.....	130
V.1.	Détermination des indices réel et imaginaire des particules magnétiques à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice.....	130
V.1.1.	Principe du montage expérimental.....	130
V.1.2.	Traitement des données.....	131
V.1.3.	Expériences et résultats.....	132
V.2.	Références bibliographiques.....	134
VI	ANNEXE 2 : traitement des spectres.....	135
VII	ANNEXE 3 : article A. Koenig et al. [Koenig, 2005].....	138
VIII	ANNEXE 4 : article R. Dreyfus et al. [Dreyfus, 2005].....	143
IX	ANNEXE 5 : article M. L. Roper et al. [Roper, 2005].....	148
X	ANNEXE 6 : fabrication des nageurs.....	171

En tout premier lieu, je tiens à remercier Jérôme Bibette et Jean Baudry.

Jérôme Bibette, pour l'enthousiasme communicatif avec lequel il excelle à faire partager ses idées. Il m'a accueilli dans son laboratoire, il a su m'encourager tout au long de ma thèse, et il m'a toujours laissé une grande liberté. J'ai aimé être dirigé par Jérôme et je l'en remercie sincèrement.

Jean Baudry, pour les longues et nombreuses discussions que nous avons eues ensemble, pour son incroyable disponibilité, pour son aide qui fut si précieuse lors des expériences et durant la rédaction de thèse, pour tout ce qu'il m'a appris... Travailler avec lui fut un grand plaisir.

Je souhaiterais ensuite remercier les membres de mon jury : Pierre-Gilles de Gennes pour m'avoir fait l'honneur de présider, Fernando Léal-Calderon et Christophe Clanet pour avoir accepté avec enthousiasme la tâche de rapporteur, Françoise Brochard-Wyart, Jacques Prost et Erik Hornes pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

J'ai également pu effectuer cette thèse grâce à Pierre Turq et Valérie Cabuil ; je tiens à les remercier pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées.

C'est avec beaucoup de patience et de pédagogie que Marc Fermigier fait partager son goût pour la mécanique des fluides. Chaque fois que j'en ai eu besoin tout au long de ma thèse, Marc m'a apporté son aide. Merci beaucoup !

I would also like to thank the other members of our « swimming team »: Howard Stone for our long discussions on low-Reynolds flow, especially in Cargese, under the blue sky of Corsica, and Marcus Roper for our long mail and chat exchanges on bending, twisting, swimming filaments... It was a real pleasure for me to work with both of you.

J'ai également bénéficié de l'environnement de l'ESPCI durant ma thèse : Armand Ajdari et David Lacoste m'ont aidé à résoudre certains aspects théoriques de ma thèse, Marie-Claude Potier m'a initié aux secrets de la PCR et de la reverse transcriptase, toujours dans la bonne

humeur... Pascaline Mary, Geneviève Mialon, Philippe Laval et Fabien Montel, José Da-Silva Quintas m'ont aidé à réaliser certaines expériences. Merci beaucoup!

La Fondation Langlois a manifesté un grand intérêt pour mon travail, et lui a apporté son soutien. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Parmi les membres du laboratoire, je remercie Jacques Fattaccioli pour sa bonhomie et les nombreuses discussions scientifiques que nous avons eues ensemble, et Laetitia Cohen-Tannoudji pour sa gentillesse et sa relecture attentive de mon manuscrit. J'ai vraiment apprécié de partager des années d'école puis de bureau avec vous.

Je remercie également Cécile Goubault pour son panache et pour avoir su fabriquer les filaments, Emanuel Bertrand pour tout ce qu'il fait pour le laboratoire et l'enseignement, Anne Koenig pour m'avoir donné de l'ADN, et également Julie pour son énergie inépuisable, Coraline pour sa joie de vivre, Lise, Jean-Yves et Isabelle pour leur aide précieuse au quotidien, les quatre nouveaux post-doc Nicolas, Audrey, Thomas et Abdes pour leur apport au laboratoire, et puis Julien, Djamal, Seb, Geneviève, Catherine, Nicolas, Florence, Lydie, et Marie...

Il y a aussi une vie en dehors du laboratoire, pendant ces trois ans de thèse, avec les amis, la famille...

Alors je voudrais remercier les colocs de la rue Sainte-Félicité, Nico Be et Nico Bo, et aussi Marie, Christophe, Mathieu, Juliette, Sophie, Marc pour m'avoir laissé gagner quelques sets au tennis, Claire et Jérémie pour leur confiance, et les giffois Tom, Bruno et Adolphe, la famille Moreau avec une petite pensée pour Ben... Je remercie aussi les étoiles du MMN : Arash l'éphèbe suisse, Jean-Baptiste, docteur es fit cum Matlab, Edouard et son flegme légendaire, Cyril Ménérier et Laure Deremble, Guillaume et Julie pour les heures passées au Vieux Chêne ensemble, Barbara, Francesca et les deux Jacques... Et Pierre aussi, pour ce bout de chemin parcouru depuis le DEA...

Et la famille enfin, qui me soutient depuis toujours, les parents, les grand-parents, l'oncle Pierre, Dom et Nico et Véro, merci...

I INTRODUCTION GÉNÉRALE

Cette thèse intitulée « Filaments magnétiques : application à la conception de capteurs de forces et de nageurs microscopiques artificiels » comporte deux chapitres. Chaque chapitre est consacré à une application.

Le domaine des colloïdes a pour objet d'étude la matière finement divisée en très petites particules : leur taille est telle que leur énergie thermique est de l'ordre de grandeur de l'énergie qu'elles dissipent par frottement visqueux. Cette taille limite est typiquement de l'ordre du micromètre. Étant suffisamment petites pour être sensibles aux chocs des molécules du solvant sur leur surface, les particules colloïdales en solution sont animées d'un mouvement erratique décrit par Jean Perrin au début du 20^{ème} siècle, appelé mouvement brownien [Perrin, 1913]. Sous l'effet de ces chocs, les particules bougent en solution et explorent l'espace. Les colloïdes ont fait l'objet de très nombreuses études, qui ont débouché sur de nombreuses applications industrielles dans des domaines vastes et variés : agroalimentaire, cosmétique, automobile, médical...

De nos jours, les colloïdes sont dotés de propriétés spécifiques : ils peuvent être magnétiques, diélectriques, fluorescents, adhésifs, et même avoir plusieurs propriétés à la fois. Ces propriétés permettent d'accéder à des champs d'applications de plus en plus sophistiqués. Dans la plupart des cas, l'association entre les caractéristiques browniennes des colloïdes et leurs propriétés spécifiques ouvrent de nouvelles perspectives.

Les colloïdes magnétiques sont un exemple illustratif de ces applications. Aujourd'hui ils sont essentiellement utilisés comme des transporteurs. Imaginons par exemple une population de cellules dont certaines, que l'on souhaite détecter, possèdent à leur surface une protéine connue. Si l'on a greffé à la surface des colloïdes une autre protéine, connue pour avoir une grande affinité avec la première, et si l'on mélange ensuite ces colloïdes avec les cellules, il est possible de détecter les cellules qui adhèrent aux colloïdes. Pour séparer ensuite les cellules détectées des autres cellules, il faut, par exemple, pouvoir regrouper les colloïdes à un endroit. A cet égard, créer des colloïdes magnétiques que l'on peut attirer dans un gradient de champ s'est révélé très fructueux.

Ces colloïdes magnétiques sont utilisés dans le domaine de la biophysique pour appliquer des forces : ils constituent un outil puissant pour sonder les forces à l'échelle moléculaire à l'aide d'un champ magnétique externe [Strick, 1996].

Sous l'effet d'un champ magnétique, les particules magnétiques acquièrent une aimantation qui leur permet d'interagir. Nous tirerons profit de cet effet tout au long de ce manuscrit. Cette interaction est à l'origine d'un processus de formation progressive de chaînes de colloïdes. Ce processus est le point de départ d'une technique expérimentale qui permet de mesurer directement des profils de forces colloïdales. Cette technique appelée Magnetic Chaining Technique (MCT) » ou « machine de force » a déjà permis d'étudier certains types de forces colloïdales [Calderon, 1994]. A partir de ces chaînes, Goubault et al. ont su créer des assemblages permanents en rajoutant un ingrédient supplémentaire : le collage des particules, induit par le champ magnétique en présence de molécules qui pontent les colloïdes [Philip, 1997; Goubault, 2005]. Ces assemblages ont permis d'étudier les propriétés mécaniques des molécules qui collent les particules entre elles [Goubault, 2003; Koenig, 2005].

La présente thèse porte sur deux aspects du phénomène. Dans le premier chapitre, nous avons revisité les aspects expérimentaux et théoriques de la M.C.T. et nous avons comparé ses performances aux autres techniques de mesure de forces.

Dans le second chapitre, nous avons étudié la manière dont un filament magnétique se déforme. Il existe dans la nature des exemples de filaments flexibles, dont la souplesse est mise à profit à des fins de propulsion. Ainsi, la déformation du flagelle d'un spermatozoïde peut être modélisée comme une onde progressive sinusoïdale [Taylor, 1951]; celle qui est engendrée au niveau des cils s'apparente à un mouvement de brasse [Brennen, 1977]. Inspirés par les solutions trouvées par la nature qui permettent aux microorganismes naturels de se déplacer, nous avons appliqué les filaments magnétiques flexibles à la conception de nageurs à l'échelle microscopique.

Nous évoquerons enfin en conclusion les travaux et les perspectives qu'ouvre chacune des ses applications.

Bibliographie

Brennen C. and Winet H. (1977). "Fluid-Mechanics of Propulsion by Cilia and Flagella."
Annual Review of Fluid Mechanics **9**: 339.

Calderon F. L., Stora T., Monval O. M., Poulin P. and Bibette J. (1994). "Direct Measurement of Colloidal Forces."
Physical Review Letters **72**: 2959.

Goubault C., Jop P., Fermigier M., Baudry J., Bertrand E. and Bibette J. (2003). "Flexible magnetic filaments as micromechanical sensors."
Physical Review Letters **91**: 260802.

Goubault C., Leal-Calderon F., Viovy J. L. and Bibette J. (2005). "Self-assembled magnetic nanowires made irreversible by polymer bridging."
Langmuir **21**: 3725.

Koenig A., Hebraud P., Gosse C., Dreyfus R., Baudry J., Bertrand E. and Bibette J. (2005). "Magnetic force probe for nanoscale biomolecules."
Physical Review Letters **95**: 128301.

Perrin J. (1913). "Les atomes". Paris, Flammarion.

Philip J., MondainMonval O., Calderon F. L. and Bibette J. (1997). "Colloidal force measurements in the presence of a polyelectrolyte."
Journal of Physics D-Applied Physics **30**: 2798.

Strick T. R., Allemand J. F., Bensimon D., Bensimon A. and Croquette V. (1996). "The elasticity of a single supercoiled DNA molecule."
Science **271**: 1835.

Taylor G. (1951). "Analysis of the Swimming of Microscopic Organisms."
Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **209**: 447.

II FILAMENTS MAGNÉTIQUES : APPLICATION À LA CONCEPTION DE CAPTEURS DE FORCE

II.1. Introduction : pourquoi mesurer des forces entre surfaces ?

Dans l'état colloïdal, la matière, qui peut être un liquide, un solide ou un gaz, est très finement divisée et dispersée dans un liquide ou un gaz. La frontière entre le domaine colloïdal et le domaine non colloïdal peut être définie par le diamètre des particules pour lequel l'énergie dissipée par le frottement visqueux est de l'ordre de grandeur de l'énergie thermique $k_B T$ où T est la température et k_B la constante de Boltzmann. Si $k_B T \sim \eta a^2 U$, où $\eta = 10^{-3} \text{P}$ est la viscosité du milieu (ici l'eau), $U = 1 \mu\text{m/s}$ est la vitesse de la particule colloïdale, et a le rayon caractéristique, Ce dernier vaut $a = 2 \mu\text{m}$. Cet ordre de grandeur permet de définir le domaine colloïdal comme celui des particules de diamètre inférieur à une dizaine de microns environ. Comparé à un objet macroscopique, dont la taille est de l'ordre du millimètre par exemple, le rapport de la surface au volume est beaucoup plus grand, d'un facteur 1000 pour l'exemple considéré. Ainsi, dans le domaine colloïdal, les effets de surface prennent une importance considérable. Il est intéressant de comparer les différentes énergies mises en jeu à cette échelle [Russel, 1989]:

$$\frac{\text{Energie électrique}}{\text{Energie thermique}} \sim \frac{a \varepsilon \varepsilon_0 \zeta^2}{k_b T} \sim 10^2$$

$$\frac{\text{Energie de pesanteur}}{\text{Energie thermique}} \sim \frac{a^4 \Delta \rho g}{k_b T} \sim 10^{-1}$$

$$\frac{\text{Energie cinétique}}{\text{Energie thermique}} \sim \frac{\rho a^3 U^2}{k_b T} \sim 10^{-6}$$

où $\varepsilon \approx 100$ est la permittivité relative du fluide environnant, ε_0 celle du vide, $\zeta \approx 50 \text{mV}$ est une valeur typique de potentiel de surface, $g = 10 \text{m/s}^2$, où $\rho = 10^3 \text{kg/m}^3$ et $\Delta \rho / \rho = 10^{-2}$.

Les premières synthèses de colloïdes modèles, monodisperses, de tailles contrôlées ont été réalisées dans les années 1950 [Vanderhoff, 1956], ce qui a permis d'élaborer des théories et de les vérifier expérimentalement en s'affranchissant des effets de polydispersité. Le développement de techniques expérimentales comme la microscopie électronique a permis de caractériser précisément la taille et l'état de surface des colloïdes. Les années 1960 et 1970

ont vu la mise au point de techniques expérimentales telles que la Surface Force Apparatus [Tabor, 1968; Tabor, 1969; Israelachvili, 1972] permettant de mesurer les forces entre des surfaces et de vérifier des théories développées par Derjaguin et al. [Derjaguin, 1941] et Verwey et al. [Verwey, 1948]. Ce domaine s'est considérablement développé, tant en physique qu'en chimie et en biologie : si l'on entre le mot clef « colloid » dans le moteur de recherche de Isi Web of Science, plus de 47000 références apparaissent depuis 1980.

Les forces entre surfaces se révèlent donc particulièrement importantes dans les colloïdes. Elles interviennent dans de nombreux phénomènes physiques et biologiques, ce qui a motivé le développement d'outils très sophistiqués destinés à leur étude. Si l'on s'intéresse aux systèmes colloïdaux, domaine vaste et à grand impact industriel (pigments, peintures, cosmétiques, agroalimentaire...), ces forces jouent un rôle capital. En effet, un système colloïdal est un système métastable d'un point de vue thermodynamique [Cabane, 2003]. Or, certaines de ces solutions colloïdales restent dans leur état dispersé même si elles ne sont pas dans leur état d'énergie minimum. Ceci est dû aux forces entre les surfaces des colloïdes. Derjaguin et Landau [Derjaguin, 1941] d'abord, puis Verwey et Overbeek [Verwey, 1948] ont été les premiers à comprendre cet effet, qui empêche ces systèmes de tomber dans leur état d'énergie le plus favorable, donc de s'agréger. Leur théorie (théorie DLVO) montre que l'énergie potentielle d'interaction entre deux surfaces E_{tot} est la somme de deux contributions. La première est le potentiel de Van der Waals, dont l'expression pour deux sphères séparées d'une distance D est [Israelachvili, 1992] :

$$E_{vdw}(D) = -\frac{C_{vdw}}{D} \quad (2.1)$$

où C_{vdw} est une constante dépendant de paramètres géométriques et de la constante de Hamaker. La seconde est le potentiel répulsif électrostatique dont la portée est donnée par la longueur de Debye κ^{-1} :

$$E_{el}(D) = C_{el}e^{-\kappa D} \quad (2.2)$$

où C_{el} est une constante dépendant de paramètres géométriques, de la salinité de la solution et de la densité surfacique de charges. L'intensité des forces électrostatiques mises en jeu à l'échelle colloïdale varie entre quelques pN et 100pN, suivant la taille des particules considérées et leur état de surface. La portée de ces forces est donnée par la longueur de Debye et varie entre quelques nm (9.6nm dans une solution dont la concentration en ions monovalents vaut 1mM) et quelques microns si la solution contient très peu d'ions. La Figure 1 montre un exemple du potentiel d'interaction obtenu en superposant les deux contributions.

À haute densité de charge, il existe une barrière d'énergie que le système doit franchir pour tomber dans l'état d'énergie le plus stable. Cette théorie permet donc d'expliquer pour quelle raison il est possible de créer des systèmes colloïdaux qui ne s'agrègent pas pendant la durée des expériences.

Quand les forces répulsives sont électrostatiques, les charges de surface stabilisent le système colloïdal. Il est également possible d'utiliser d'autres types d'agent stabilisant comme des polymères ou des surfactants. Ces problèmes de stabilité colloïdale sont à l'origine de la plupart des difficultés rencontrées dans le domaine de la formulation.

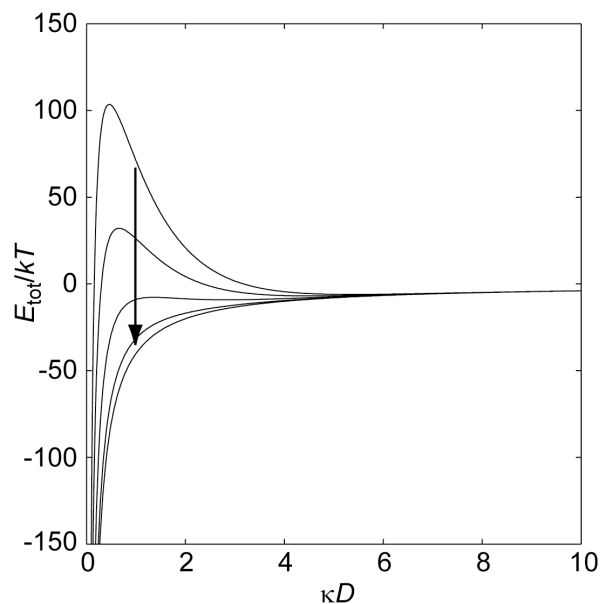


Figure 1 : profil du potentiel d'interaction typique obtenu par la théorie DLVO pour deux petites sphères chargées. La flèche indique l'évolution du profil quand la densité surfacique de charge diminue. L'état métastable disparaît si la densité de charge est trop faible.

Le second domaine émergeant, où le problème des forces est crucial, est celui de la biologie [Bao, 2003]. En effet, même si les interactions en biologie ne diffèrent pas fondamentalement de celles que l'on retrouve en physique ou en chimie, elles se révèlent en général nettement plus complexes que ces dernières. Cela est dû en partie à la grande complexité des macromolécules biologiques, dont la taille et la forme peuvent varier d'une structure globulaire de quelques nanomètres de diamètre, pour une protéine par exemple, à une structure allongée de plusieurs microns de longueur pour une double hélice d'ADN. Ces interactions sont cruciales en biologie car elles déterminent la fonction biologique des molécules. Considérons le cas de l'ADN. L'ADN est constitué de deux brins appariés par les bases adénine, cytosine, thymine et guanine. Lors de la réplication de l'ADN, les bases se désappariant. Ceci n'est possible que si les interactions entre les paires de base sont faibles.

En l'occurrence, les bases sont reliées par des liaisons hydrogènes : elles se dissocient donc facilement. De nos jours, la plupart des techniques initialement utilisées pour mesurer des forces entre surfaces servent à sonder les interactions en biologie. Ces interactions sont des interactions entre membranes de cellules [Pierres, 1998; Zhu, 2000; Senden, 2001], entre protéines [Leckband, 1994; Evans, 1998; Lakey, 1998; Bongrand, 1999; Leckband, 2000], entre membranes et protéines [Blomberg, 1998; Boulbitch, 2001]. En étirant les molécules d'ADN ou d'ARN [Smith, 1992; Clausen-Schaumann, 2000; Harlepp, 2003], on a étudié les interactions entre ses bases [EssevazRoulet, 1997; Cocco, 2003].

Mesurer des forces est donc utile. Pour cela, plusieurs techniques expérimentales ont été développées récemment. Nous les rappelons ici en insistant sur les avantages et inconvénients qu'elles présentent.

II.1.1. Bibliographie : présentation des techniques de mesures de forces

II.1.1.a. Principe général des mesures de forces

Commençons par rappeler quelques généralités sur les mesures de force. La manière la plus simple et la plus directe pour mesurer des forces entre deux surfaces est de suspendre une surface à un ressort dont la raideur k est connue, d'approcher une surface de l'autre, et de mesurer l'allongement du ressort quand les deux surfaces sont à l'équilibre mécanique à une distance D l'une de l'autre. Le schéma de la Figure 2 montre le principe simplifié de ce type d'expérience.

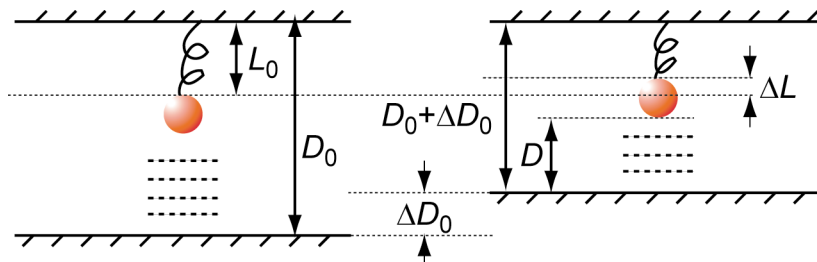


Figure 2 : principe d'une expérience permettant de mesurer des forces.

On suppose sur ce schéma que c'est la surface inférieure que l'on peut déplacer. Elle est initialement positionnée à une distance D_0 suffisamment éloignée de la sphère pour que celle-ci ne soit pas soumise à une force due à la surface en regard. Le ressort est à l'état de référence, de longueur L_0 et d'allongement nul. Lorsque l'on rapproche la surface inférieure, la sphère est soumise à une force extérieure (ici répulsive) et le ressort se contracte d'une distance ΔL telle que $\Delta L = \frac{F(D)}{k}$ où F est la force répulsive exercée sur la sphère. Si, de

manière idéale, on connaît la valeur de D et l'allongement du ressort, alors on peut calculer F et reconstruire expérimentalement le profil force-distance entre la sphère et la surface en regard. En pratique nous verrons que mesurer ces deux grandeurs se révèle expérimentalement très difficile. En effet, la grande difficulté est d'obtenir une mesure absolue de la distance entre les surfaces. En outre, si l'une des deux surfaces est déformable, il est difficile de savoir si elle s'est déformée. Or cette déformation peut avoir une influence sur la mesure de la distance entre les deux parois.

Il existe actuellement différentes techniques expérimentales qui permettent de mesurer ces forces. Nous allons tenter ici de faire un bref résumé de ces techniques afin de pouvoir les comparer. Une telle comparaison exige tout d'abord de trouver des grandeurs mesurables qui soient communes à chacune de ces techniques. La force mesurée, par exemple, n'est pas une grandeur pertinente. En effet, une technique telle que l'Appareil à Force de Surface (SFA) mesure des forces entre des surfaces macroscopiques qui sont de l'ordre du nN, avec une résolution du même ordre de grandeur [Leckband, 2001]. On ne peut pas comparer cette résolution directement à celle obtenue grâce à la Microscopie à Réflexion Interne Totale (TIRM) car les objets d'étude n'ont ni la même taille, ni la même forme [Prieve, 1999]. En effet la TIRM permet de mesurer des forces de l'ordre du pN avec une résolution inférieure au pN entre une particule colloïdale et une surface. Il faut donc trouver une grandeur mesurable qui soit indépendante de la géométrie de l'appareil utilisé. En revanche, l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux surfaces planes $W(D)$ constitue un bon élément de comparaison. En effet, il est possible de relier simplement la force entre deux surfaces courbes à $W(D)$ [Derjaguin, 1934; Israelachvili, 1992]. Considérons deux sphères de rayon R_1 et R_2 séparées par une distance D petite devant R_1 et R_2 (Figure 3). L'approximation de Derjaguin consiste à considérer que la portée des interactions est faible devant le rayon des particules. Ainsi l'interaction entre deux sphères est égale à celle de deux paraboles en regard. La force résultante entre les deux sphères est alors :

$$F(D) = \int_{z=D}^{z=\infty} 2\pi r f(z) dz \quad (2.3)$$

où $f(z) = -\frac{dW}{dz}$ est la force par unité de surface entre deux surfaces planes et où z et r sont définies sur la Figure 3. En appliquant l'approximation parabolique, on obtient :

$$r^2 = 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2 \quad (2.4)$$

L'expression de la distance z séparant les deux plans en z_1 et z_2 est donc :

$$z = D + z_1 + z_2 \approx D + \frac{r^2}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.5)$$

ainsi :

$$dz = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) r dr \quad (2.6)$$

L'expression de la force entre les deux particules en fonction de l'énergie de surface est :

$$F(D) = \int_{z=D}^{z=\infty} 2\pi r f(z) dr \approx \int_{z=D}^{z=\infty} 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) f(z) dz = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) W(D) \quad (2.7)$$

Cette formule montre donc que, dans le cas de deux sphères de tailles différentes, l'énergie d'interaction par unité de surface est égale à la force mesurée divisée par un terme purement géométrique qui dépend de l'expérience.

L'équation (2.7) devient dans le cas de l'interaction entre une sphère de rayon R et un plan :

$$F(D) = 2\pi R W(D) \quad (2.8)$$

et, dans le cas de l'interaction entre deux sphères de même rayon R :

$$F(D) = \pi R W(D) \quad (2.9)$$

Pour chaque expérience, on définit donc un rayon caractéristique R_{eff} qui dépend de la géométrie des surfaces étudiées. L'approximation de Derjaguin montre que $W=F/R_{eff}$. Or W est une grandeur indépendante de l'expérience effectuée : W est donc le bon élément de comparaison.

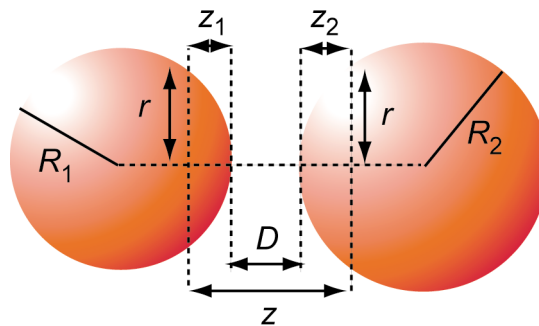


Figure 3 : approximation de Derjaguin. La distance entre les sphères n'est pas à l'échelle : elle est supposée très faible devant les rayons des deux particules. Cette approximation permet de mesurer l'énergie d'interaction par unité de surface qui est une grandeur indépendante du type d'expérience effectuée.

II.1.1.b. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique a été développée par Binnig et al. [Binnig, 1986; Binnig, 1987], au milieu des années 80 pour visualiser à l'échelle atomique des surfaces non conductrices. C'est un instrument mécano-élastique qui détecte des forces au niveau atomique grâce au mouvement d'une petite lame élastique (cantilever) très sensible, de raideur connue, terminée par une pointe de très faible rayon de courbure. Un détecteur mesure le déplacement relatif de cette lame lorsqu'on approche la pointe d'une surface. Optiquement, le déplacement est mesuré en analysant l'intensité d'un faisceau laser envoyé sur le cantilever et réfléchi par celui-ci sur une photodiode à quadrants. La résolution de la mesure du déplacement de la pointe est de l'ordre de 0.1nm. Selon le type d'interaction entre la pointe et la surface, le cantilever s'approche ou s'écarte de celle-ci. La pointe de l'AFM ne permet pas vraiment de mesurer la force entre deux surfaces, car elle est quasiment ponctuelle. Elle permet, en revanche, de sonder la rugosité d'une surface et de mesurer des forces sur des molécules quand celles-ci sont attachées d'un côté à la surface et de l'autre à la pointe. Pour remédier à ce problème, on peut coller sur la pointe une particule sphérique de taille connue. L'interaction mesurée est alors celle qui existe entre une particule sphérique et une surface plane [Ducker, 1992; Senden, 2001; Hodges, 2002]. Parmi les avantages de cette technique, soulignons la facilité d'utilisation du microscope à force atomique dans sa version commerciale. Ainsi, étant donné que l'on peut à la fois approcher et écarter la pointe de la surface, ce type d'appareil permet de mesurer à la fois des profils de forces attractives et répulsives. En revanche, la microscopie à force atomique ne permet pas de mesurer directement la distance absolue par rapport à la paroi, mais seulement la variation de la force par rapport à une variation mesurable de la distance du cantilever à la paroi. C'est donc, en toute rigueur, un gradient de force plutôt qu'une force, qui est mesuré. Notons en outre qu'elle n'apporte pas d'information sur la manière dont les surfaces se déforment si celles-ci ne sont pas rigides, comme cela peut être le cas pour des membranes. Aujourd'hui, l'AFM est de plus en plus fréquemment couplée à d'autres techniques qui détectent les déformations des surfaces.

En termes de résolution, un montage optique à quatre quadrants permet de résoudre des variations de distance à 0.1nm près. La résolution en force dépend alors de la raideur du cantilever. Si l'on veut résoudre une force au pN près, ce qui est l'ordre de grandeur nécessaire pour mesurer une force entre une paroi et une particule sphérique de quelques centaines de nanomètres de diamètre par exemple, la raideur du cantilever k doit être de

l'ordre de $k \approx 1\text{pN}/0.1\text{nm} \approx 0.01\text{N.m}^{-1}$, ce qui est actuellement réalisable. Ceci donne la résolution de l'appareil pour l'énergie d'interaction par unité de surface. Pour une particule de 200nm de diamètre, $R_{AFM} \sim 1.6 \cdot 10^{-6}\text{J.m}^{-2}$. Notons qu'une telle mesure reste néanmoins très bruitée. En effet, pour une telle raideur de cantilever, on peut estimer les fluctuations du cantilever dues au bruit thermique, $\frac{1}{2}k\langle x^2 \rangle \sim k_b T$ donc $\langle x^2 \rangle \approx 40 \cdot 10^{-20}\text{m}^2$, donc la force mesurée fluctue autour de sa position moyenne avec une amplitude d'environ 6pN. Certes, il est possible de moyennner le signal sur un temps long afin de s'affranchir des fluctuations thermiques, mais ce calcul montre que la précision de l'AFM n'est pas seulement liée à la résolution sur la mesure optique de la distance et à la raideur du ressort. Il faut également tenir compte de la présence de fluctuations thermiques. Pour donner une idée de l'importance actuelle de l'AFM, notons que plus de 2000 articles utilisant l'AFM ont été publiés en 2005.

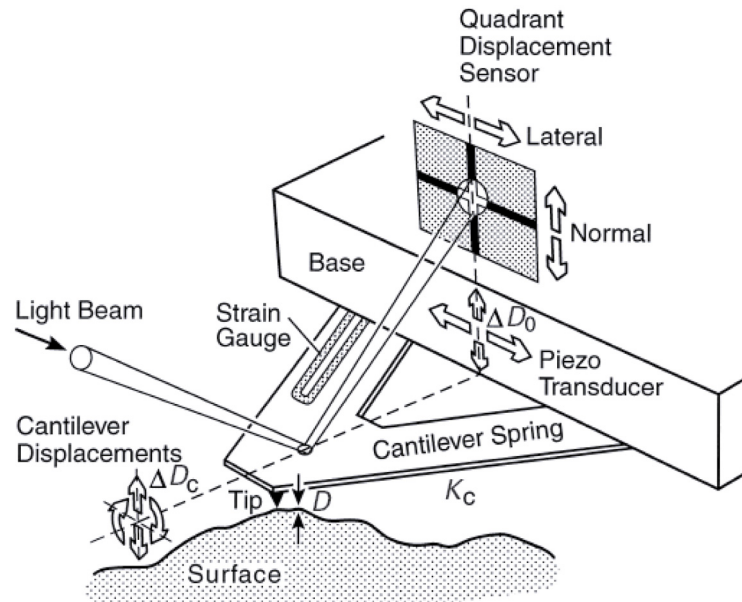


Figure 4 : principe du fonctionnement du microscope à force atomique. En balayant la surface, la pointe s'écarte ou se rapproche de la surface selon le type d'interaction entre la pointe et la surface. Le déplacement du cantilever peut être mesuré optiquement en analysant le signal d'un laser envoyé sur la pointe et réfléchi sur une photodiode à quatre quadrants. [Leckband, 2001]

II.1.1.c. Microscopie à réflexion interne totale (TIRM)

Cette technique a été développée par Prieve à la fin des années 80 [Prieve, 1987]. Elle permet de reconstruire de manière non invasive le potentiel d'interaction entre une surface et une sphère dont le diamètre est compris entre quelques microns et une cinquantaine de microns [Prieve, 1999]. Étant plus dense que le fluide environnant, la sphère sédimente et se trouve près de la surface. À l'équilibre, elle est à une distance h de la surface déterminée par les

effets de la gravité et des forces répulsives électrostatiques ou stériques qui s'exercent entre la surface et la sphère. À l'équilibre, la sphère fluctue dans son puits de potentiel sous l'effet de l'agitation thermique, donc h fluctue. La densité de probabilité de la distance h est donnée par la loi de Boltzmann :

$$p(h) = A \exp\left(-\frac{\Phi(h)}{kT}\right) \quad (2.10)$$

où $p(h)dh$ est la probabilité de trouver la sphère à une distance comprise entre h et $h+dh$, $\Phi(h)$ est l'énergie potentielle de la sphère, kT est l'énergie thermique et A est une constante de normalisation. La formule précédente montre que l'énergie potentielle de la sphère au voisinage de la surface peut être déduite d'une estimation de $p(h)$. Éclairons la particule par une onde évanescente (Figure 5). L'intensité de la lumière diffusée dépend de h selon une loi calculée par Chew et al. [Chew, 1979] et Prieve et al. [Prieve, 1993] ; en calibrant le système et en effectuant un grand nombre de mesures d'intensité, il est possible de construire un histogramme d'intensité directement lié à la distribution de probabilité $p(h)$ par le calcul de Chew et al.. On reconstruit alors le profil de l'énergie potentielle de la sphère. La résolution de la mesure d'intensité diffusée détermine la résolution spatiale de cette technique. Elle est estimée à 1nm. La résolution en force est de 10^{-14} N, ce qui correspond à une résolution R_{TIRM} en énergie par unité de surface de $R_{TIRM} \sim 10^{-10}$ J/m². Notons enfin que la TIRM ne permet pas de mesurer des forces élevées ce qui est son principal inconvénient. En effet, si le potentiel dans lequel se trouve la particule est trop raide, la particule fluctue très peu et les fluctuations du signal mesuré correspondent au bruit induit des instruments de mesure. Ceci est intimement lié au caractère très particulier de cette expérience, pour laquelle la sonde de force n'est autre que le bruit thermique. Cette technique est encore peu utilisée (7 articles en 2005).

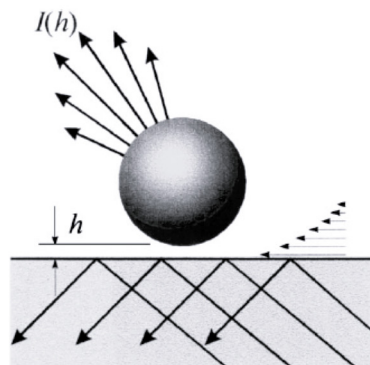


Figure 5 : principe de la TIRM : une particule sphérique qui a sédimenté au voisinage de la surface est éclairée par une onde évanescente. La lumière diffusée dans le demi-plan supérieur est collectée par l'objectif d'un microscope. La mesure de l'intensité diffusée permet d'estimer la distance h entre la surface et la particule [Prieve, 1999].

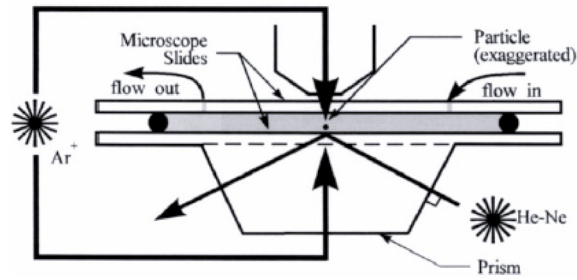


Figure 6 : schéma d'un montage expérimental de TIRM ; la particule est piégée latéralement à l'aide d'un laser à Argon. Il est également possible d'exercer une force verticale dans les deux sens en modifiant la focalisation du laser. La particule est éclairée par l'onde évanescente issue d'un faisceau lumineux d'un laser Helium-Néon réfléchi totalement. L'objectif supérieur ayant une grande ouverture, une grande partie de la lumière diffusée par la particule est collectée [Prieve, 1999].

II.1.1.d. Pinces optiques

Crocker et al. [Crocker, 1994] ont montré en 1994 qu'il est possible de mesurer des profils de force électrostatique à l'aide d'un montage de pinces optiques. Le principe de l'expérience consiste à piéger deux particules colloïdales à l'aide d'un laser qui passe à travers l'objectif d'un microscope. En réglant le laser, il est possible de rapprocher les deux particules à une distance définie. Le faisceau du laser est ensuite supprimé au temps t_0 , ce qui permet aux particules de sortir de leur piège. À partir de ce temps t_0 , la trajectoire des particules est enregistrée à l'aide d'une caméra. Crocker et al. estiment la densité de probabilité de la distance d entre les deux particules quand elles relaxent. À partir de cette densité de probabilité, on peut reconstruire le profil du potentiel d'interaction entre les particules [Crocker, 1994; Crocker, 1996]. La mesure de la distance d entre les particules est effectuée avec un microscope. La précision est approximativement 50nm [Crocker, 1994]. Cette précision fixe la résolution de la technique sur la mesure de distance. La résolution sur la mesure de force est estimée par Crocker et al. : elle vaut 10^{-15} N, ce qui équivaut à une résolution en énergie par unité de surface $R_{PO} \sim 9 \cdot 10^{-10}$ J/m². Le principal inconvénient de cette technique est sa faible résolution spatiale. Les colloïdes doivent donc interagir à longue distance afin que le profil d'interaction soit mesuré sur des distances grandes devant la résolution de l'appareil. C'est pourquoi Crocker et al. ont mesuré des profils de force électrostatique dans l'eau pure, quand la longueur de Debye est très grande (116nm). Soulignons enfin qu'au moins 123 articles sur les pinces optiques sont parus en 2005.

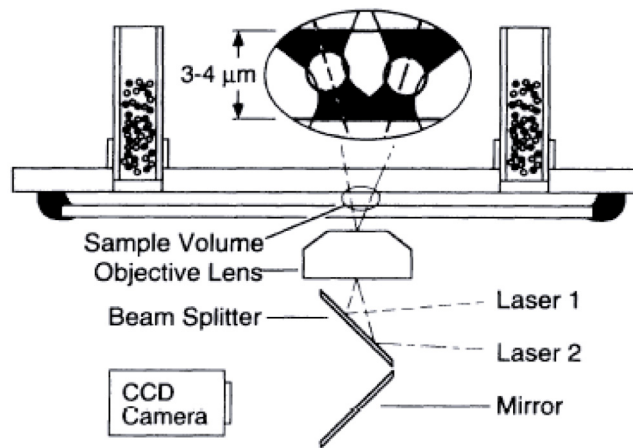


Figure 7 : schéma de l'expérience de Crocker et al. permettant de mesurer le profil du potentiel d'interaction entre deux particules colloïdales. À l'aide d'un double piège optique, les particules sont approchées à une certaine distance l'une de l'autre. En coupant le faisceau du piège et en analysant ensuite la manière dont les particules relaxent, le profil du potentiel est reconstruit [Crocker, 1994].

II.1.1.e. Appareil à Force de Surface (SFA)

Apparue au début des années 70, élaborée par Tabor et Winterton [Tabor, 1968] et Israelachvili et Tabor [Israelachvili, 1972], le SFA s'est révélé être un outil très puissant pour mesurer des profils de forces entre des surfaces macroscopiques. Depuis, plusieurs générations d'appareils de ce type ont été développées ; ces derniers sont également adaptés à des mesures dans des liquides. La Figure 8 montre le schéma de fonctionnement d'un appareil de SFA. Cet appareil est très performant mais, bien qu'il soit simple dans son principe, il est très difficile à mettre en oeuvre. Les deux surfaces en regard peuvent être deux cylindres croisés ou une sphère et un plan. Ces deux surfaces sont reliées à deux parties indépendantes de l'appareil. Dans le cas présenté ici, il est possible de déplacer la surface supérieure à l'aide de deux micromètres de précision, et d'affiner ce déplacement par un cristal piézo-électrique. La surface inférieure est reliée à deux ressorts de raideur connue. Lorsque l'on approche les deux surfaces, les ressorts se déforment. Pour mesurer les distances entre les surfaces, on envoie un faisceau de lumière blanche à travers celles-ci. Comme elles sont suffisamment proches l'une de l'autre, les réflexions successives de la lumière blanche interfèrent. L'analyse de la figure d'interférences permet de mesurer leur distance absolue, et de détecter d'éventuelles déformations des surfaces si celles-ci ne sont pas trop rigides [Israelachvili, 1973; Heuberger, 1997].

Pour mesurer la force, on procède de la façon suivante : partant d'une distance D connue avec une force $F(D)$ connue, on rapproche les deux surfaces d'une longueur ΔD_0 (Figure 2). On mesure ensuite la variation de distance ΔD induite par ce déplacement entre les deux surfaces. Le déplacement du ressort est $\Delta L = \Delta D - \Delta D_0$ donc la force devient :

$$F(D + \Delta D) = F(D) + k(\Delta D_0 - \Delta D) \quad (2.11)$$

ce qui permet ensuite de reconstruire le profil des forces entre les deux surfaces, en partant d'une distance suffisamment grande entre les parois pour qu'elles n'exercent pas de force l'une sur l'autre.

La résolution de l'appareil R_{SFA} est de 0.1nm, ce qui est égal à la résolution de l'AFM. La raideur des ressorts utilisés varie typiquement entre 50N.m^{-1} et 50.10^3N.m^{-1} , ce qui donne une résolution en force variant entre 5nN et $5\mu\text{N}$. Pour une expérience faite entre deux cylindres croisés de rayon 2cm, la résolution de l'appareil R_{SFA} pour l'énergie d'interaction par unité de surface est estimée grâce à l'approximation de Derjaguin : suivant le type d'expérience réalisé, on obtient une résolution comprise entre 4.10^{-8} et 2.10^{-6}J.m^{-2} . Le bruit thermique fait aussi fluctuer la force. On peut l'estimer, comme on l'a fait pour l'AFM : il vaut 0.1nN quand la résolution vaut 5nN et 20nN quand elle vaut $5\mu\text{N}$. Le problème du bruit thermique est donc moins important en SFA qu'en AFM. En 2005, 102 articles portant sur des travaux liés à la SFA sont parus.

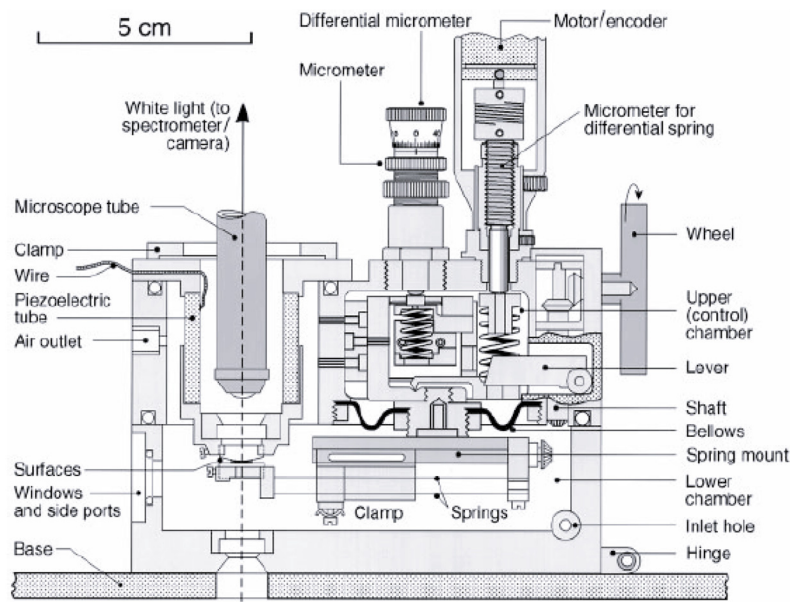


Figure 8 : principe d'un SFA qui permet de mesurer directement la force en fonction de la distance séparant deux surfaces macroscopiques cylindriques de rayon de l'ordre du centimètre. La distance entre les deux parois est déterminée optiquement en analysant les interférences de la lumière blanche lorsqu'elle traverse les deux surfaces [Leckband, 2001].

II.1.2. La machine de force (Magnetic Chaining Technique, MCT)

II.1.2.a. Principe

C'est cette technique que nous allons utiliser dans la suite de ce chapitre. Mise au point par Leal-Calderon et al. en 1994 [Calderon, 1994], elle permet de mesurer des profils de force entre des colloïdes sphériques superparamagnétiques dont le diamètre est d'environ 200nm. Ces colloïdes contiennent des petits grains d'oxyde de fer, qui possèdent un moment magnétique thermiquement agité et orienté aléatoirement en l'absence de champ. Les billes n'ont donc pas de moment magnétique global : il n'y a pas d'interaction entre elles et elles sont soumises au seul mouvement brownien. En présence d'un champ magnétique extérieur, tous les dipôles s'orientent dans la direction du champ extérieur et un moment magnétique global apparaît. Les billes interagissent alors de façon attractive ou répulsive, suivant l'angle entre la direction du dipôle et la direction définie par les deux particules (Figure 9).

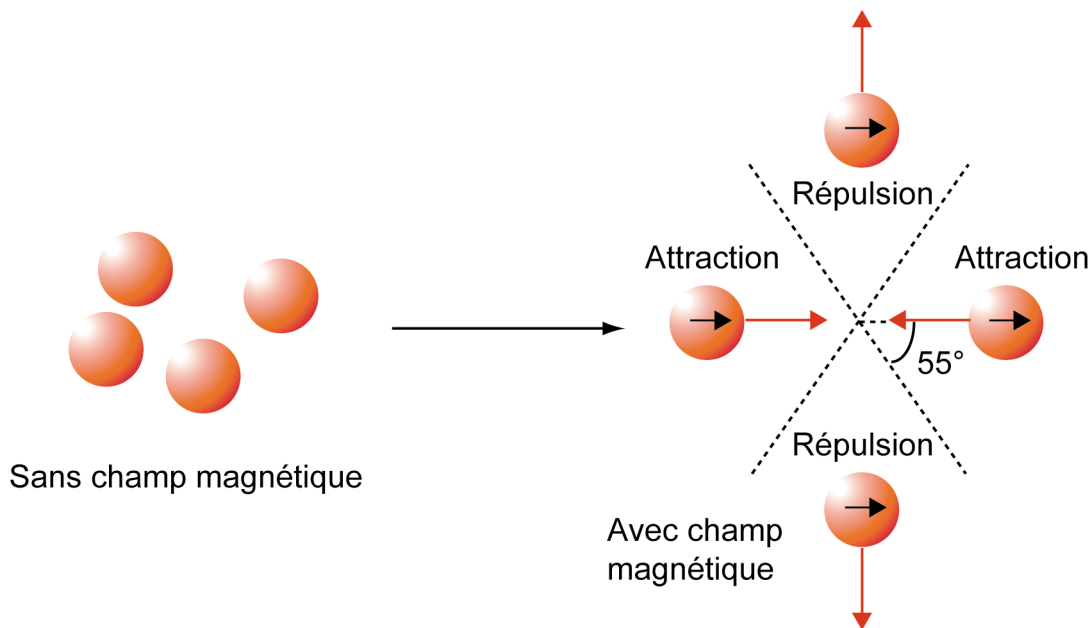


Figure 9 : comportement des particules magnétiques sous champ magnétique. En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive.

Afin de minimiser leur énergie d'interaction, les particules sous champ s'organisent en chaînes, ce que l'on observe au microscope optique sur la Figure 10.

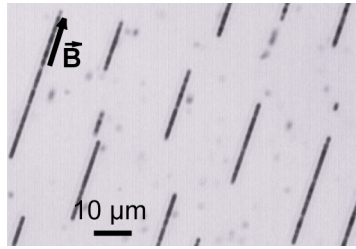


Figure 10 : alignement de particules magnétiques sous l'effet du champ magnétique.

(Photo prise par C. Goubault).

Lorsqu'on supprime le champ extérieur, les particules perdent leur aimantation et redeviennent browniennes. Les particules sont dites superparamagnétiques car elles ont un comportement paramagnétique avec une susceptibilité magnétique χ de l'ordre de 1, très supérieure à celle des matériaux paramagnétiques habituels ($\chi \approx 10^{-3}$). Intéressons-nous plus particulièrement aux chaînes de colloïdes formées sous champ. Supposons que les colloïdes sont monodisperses. Lorsque le champ est appliqué, les particules se mettent en chaînes, au sein desquelles elles sont régulièrement espacées d'une distance centre à centre d , qui résulte de l'équilibre mécanique entre les forces attractives qui s'exercent entre les billes et les forces répulsives colloïdales. Les forces attractives mises en jeu ici sont, d'une part, les forces dipolaires magnétiques, qui dépendent de la distance d et du champ magnétique extérieur B appliqué, et, d'autre part, les forces de Van der Waals dont l'expression est connue. Les forces répulsives sont des forces électrostatiques si la surface des billes est chargée, ou stériques si des polymères sont adsorbés à la surface. On montrera (paragraphes II.2.1 et II.7.5) qu'il est possible de calculer la valeur des forces attractives magnétiques et des forces de Van der Waals si l'on connaît d , B et les indices optiques des particules. À l'équilibre mécanique, on a :

$$F_{mag}^{att}(d, B) + F_{vdW}^{att}(d) = F^{rep}(d) \quad (2.12)$$

En augmentant l'amplitude du champ magnétique, la force attractive magnétique rapproche les particules, donc diminue d . Il est possible de calculer l'amplitude des forces répulsives colloïdales pour différentes distances intercolloïdales et de reconstruire expérimentalement le profil des forces répulsives entre les colloïdes. La principale difficulté que présente cette technique est la détermination précise expérimentale de d . Leal-Calderon et al sont parvenus à mesurer la distance intercolloïdale à l'aide des propriétés optiques des solutions de particules en chaînes. En effet, une solution de particules magnétiques monodisperses change de couleur en fonction de l'intensité du champ appliqué.

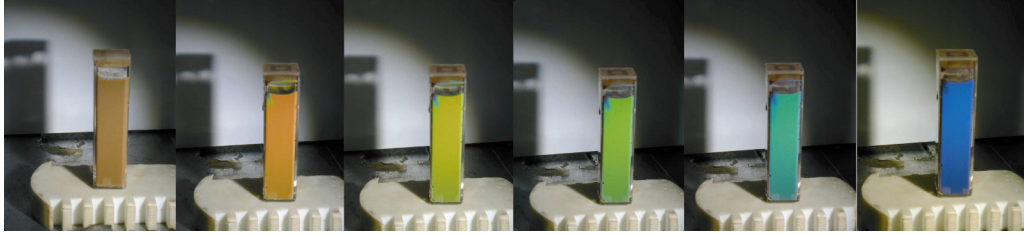


Figure 11 : changement de couleur d'une solution de particules magnétiques de 200nm de diamètre environ. De gauche à droite, le champ magnétique augmente, les billes dans les chaînes se rapprochent, la longueur d'onde diffractée diminue donc. Photos tirées du site Internet de la société Ademtech, www.ademtech.com.

Ces couleurs sont liées à la diffraction de la lumière blanche incidente par le cristal unidimensionnel que forment les particules placées à intervalles réguliers dans les chaînes. Chaque particule diffuse la lumière blanche dans toutes les directions. Les intensités diffusées par chaque bille interfèrent entre elles. La couleur que l'on voit alors apparaître correspond à la longueur d'onde pour laquelle toutes les interférences sont constructives. Ceci conduit à écrire la loi de Bragg :

$$d = \frac{k\lambda}{n(1 + \cos\theta)} \quad (2.13)$$

où k est un entier positif, λ la longueur d'onde diffractée, n l'indice du milieu et θ l'angle entre la direction de la lumière incidente et la direction d'observation de la lumière diffractée (Figure 12).

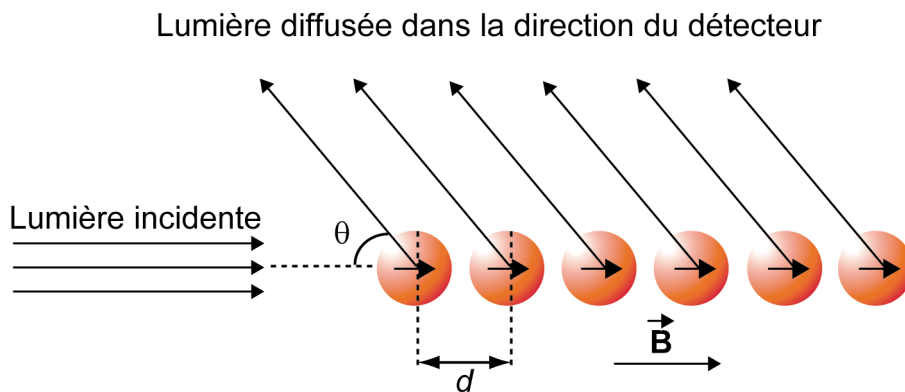


Figure 12 : sous champ magnétique, les particules s'alignent et diffusent la lumière. Dans la direction du détecteur, il existe une longueur d'onde pour laquelle les ondes diffusées interfèrent de manière constructive, ce qui explique la coloration des solutions de particules sous champ magnétique.

À partir de la mesure de d , Leal-Calderon et al. ont reconstruit les profils de forces répulsives colloïdales.

II.1.2.b. Différentes applications

Cette technique a déjà été utilisée pour mesurer et caractériser des forces répulsives colloïdales. Ce paragraphe est consacré à un bref rappel des résultats qu'elle a permis d'obtenir. Il s'est agi essentiellement de revisiter et de comprendre les phénomènes qui permettent de stabiliser des solutions colloïdales, notamment les émulsions. En effet, une émulsion d'un liquide comme l'huile dans l'eau est un état métastable, les gouttes ayant tendance à coalescer et à démixer pour retrouver un état thermodynamiquement stable. Il existe plusieurs moyens d'éviter ce phénomène (appelé mûrissement) afin de conserver les émulsions pendant un certain temps. Il faut, d'une part, trouver les formulations évitant le mûrissement d'Oswald, pendant lequel la phase dispersée passe à travers la phase continue, permettant aux grosses gouttes de capter les plus petites [Cabane, 2003]. Il faut, d'autre part, empêcher les gouttes de se rencontrer afin d'éviter leur coalescence ; pour cela, il suffit d'adsorber ou de greffer, à la surface des gouttes, des molécules qui induisent des forces répulsives. Ces molécules peuvent être des agents tensioactifs chargés, qui induisent des forces répulsives électrostatiques, des polymères qui induisent des forces répulsives stériques ou encore un mélange des deux. Le premier article [Calderon, 1994] présentant la machine de force portait sur la stabilisation de gouttelettes d'émulsion. Le matériau de base est une émulsion monodisperse d'huile contenant des grains d'oxyde de fer dans une solution d'eau contenant un agent tensioactif ionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). Les expériences présentées dans cet article montrent que la théorie DLVO est vérifiée entre des colloïdes sphériques. Plus tard, cette technique a été utilisée pour mesurer des forces entre des émulsions stabilisées par des polymères [Mondain-Monval, 1998], [Espert, 1998], des protéines [Dimitrova, 1999]. Elle a permis d'étudier les interactions de déplétion induites par la présence de micelles en solution [Mondain-Monval, 1996; Mondain-Monval, 1998]. Récemment, John Philip a utilisé cette technique pour étudier les changements de conformation de polymères adsorbés à la surface en présence d'un surfactant [Philip, Jaykumar, 2002; Philip, Prakash, Jaykumar, Kalyanasundaram, Mondain-Monval, 2002; Philip, Prakash, Jaykumar, Kalyanasundaram and Raj, 2002; Philip, 2003][Philip 2003]. Koenig et al. [Koenig, 2005] ont étudié les propriétés mécaniques de petites molécules d'ADN à l'aide de la machine de force.

II.1.3. Motivations

Ce chapitre est consacré à l'étude de cette technique. Rappelons maintenant nos motivations.

II.1.3.a. De nouveaux matériaux

Depuis les premières fabrications in situ de particules en laboratoire, quelques entreprises se sont consacrées à leur production et se sont considérablement développées. Parmi celles-ci, citons Dynal-Invitrogen, Miltenyi, Seradyn, Estapor et Ademtech. Elles fabriquent des matériaux en grande quantité, de tailles bien calibrées, qui évoluent peu dans le temps, et dont l'état de surface est caractérisé même s'il reste souvent secret. Ces entreprises produisent des particules qui ont les mêmes propriétés d'un lot à l'autre, ce qui est capital si l'on souhaite réaliser des expériences reproductibles. Il est donc possible maintenant d'acheter des matériaux commerciaux pour réaliser ces expériences, ce qui constitue une grande simplification expérimentale. Les particules d'Ademtech ayant la taille requise ($\approx 200\text{nm}$ de diamètre) pour diffracter la lumière dans le spectre visible, ce sont celles que nous avons utilisées pour les expériences. Seul le montage optique restait à réaliser.

II.1.3.b. Développement d'une technique applicable à la biologie

Deux raisons nous ont poussés vers l'étude de matériaux biologiques : d'une part les propriétés physiques des interactions entre les molécules biologiques sont encore peu connues et il est tentant de les étudier avec notre technique. D'autre part, nous pouvons réaliser des expériences avec peu de matériau : nous pouvons donc concevoir des expériences utilisant des molécules de coût élevé.

II.1.3.c. Objectifs poursuivis

L'utilisation de cette technique doit être aussi simple que possible, l'utilisateur n'ayant qu'à se procurer les particules dans le circuit commercial et à construire un montage rapidement utilisable. La simplicité de l'expérience a été testée dans le cadre de l'enseignement des travaux pratiques à l'ESPCI, et a permis aux étudiants d'étudier les propriétés des forces électrostatiques colloïdales.

Afin d'assister un éventuel utilisateur, il faut également fournir une description détaillée et une explication des différents effets observés lors des mesures.

Dans les trois parties suivantes, nous présentons plusieurs modèles physiques. Le premier décrit la croissance des chaînes de particules. Le second montre comment calculer les forces

attractives magnétiques à l'intérieur d'une chaîne de particules. Le troisième est consacré au calcul du signal diffracté par une chaîne de colloïdes. Viennent ensuite quatre paragraphes où sont présentés les résultats expérimentaux. Le premier est consacré à la caractérisation des propriétés physique des particules. Le second présente le montage expérimental. Le troisième aborde la manière de traiter les signaux mesurés. Le quatrième est consacré à l'interprétation de ces signaux. Enfin nous concluons par une comparaison de notre technique aux autres techniques précédemment décrites.

II.2. Croissance des chaînes

II.2.1. Introduction

La machine de force est fondée sur la formation de chaînes de particules magnétiques : il est donc important de rappeler les caractéristiques de ce processus diffusif. Le processus d'agrégation des chaînes s'effectue par leurs extrémités. C'est un processus fortement anisotrope, car l'interaction magnétique qui en est la cause est elle-même fortement anisotrope. Initialement, les particules sont dispersées. Lorsque le champ est appliqué, les particules les plus proches s'assemblent pour former des doublets de particules orientés parallèlement au champ magnétique appliqué. Ces doublets peuvent ensuite s'associer à d'autres particules isolées pour former des triplets ou s'associer à d'autres doublets par leurs extrémités pour former des quadruplets. Ce processus conduit à des chaînes dont la longueur moyenne augmente avec le temps et qui sont polydisperses avec une distribution de longueurs. Outre l'agrégation bout à bout, un autre type d'agrégation, appelé agrégation latérale, se produit : il arrive en effet que deux chaînes se collent l'une à l'autre latéralement.

II.2.2. Agrégation par les extrémités

L'étude de la cinétique de croissance des chaînes de particules magnétiques a donné lieu à de nombreuses études théoriques [Miyazima, 1987; Fraden, 1989], numériques [Klingenberg, 1993; Climent, 2004] et expérimentales [Fermigier, 1992; Promislow, 1995; Brunet, 2005]. Commençons par rappeler quelques résultats théoriques. L'équation générale qui permet de décrire la croissance des chaînes est l'équation de Smoluchowski [Smoluchowski, 1917; Russel, 1989; Promislow, 1995] :

$$\dot{N}_k = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{ij} N_i N_j - N_k \sum_{j=1}^{+\infty} K_{kj} N_j \quad (2.14)$$

où $N_k(t)$ est le nombre de chaînes contenant k particules et K_{ij} est le taux de coalescence d'une chaîne de i particules avec une chaîne de j particules. Le premier terme de l'équation (2.14) correspond à la création d'une chaîne de taille k à partir de chaînes plus petites de taille i et j ; le second terme correspond à la disparition de chaînes de taille k qui s'agrègent à leur tour et s'agrandissent ainsi. Il faut ensuite trouver un modèle au processus d'agrégation pour déterminer l'expression théorique du taux de coalescence. Dans un processus d'agrégation limité par la diffusion, le taux K_{ij} est le produit d'un terme de collision proportionnel à (R_i+R_j) où R_i désigne le rayon d'un agrégat de i particules, et d'un terme lié au coefficient (D_i+D_j) où D_i désigne le coefficient de diffusion d'un agrégat contenant i particules. Dans notre cas, l'agrégation s'effectuant bout à bout, R_i reste constant dans le temps et est proportionnel au rayon a des particules. Si l'on suppose que le coefficient de diffusion dépend de la taille de la chaîne selon une loi de puissance $D_i \sim i^\gamma$, alors la longueur moyenne des chaînes $\langle l \rangle$ suit la dépendance temporelle en loi de puissance $\langle l \rangle \sim t^z$ avec $z = \frac{1}{1-\gamma}$. Pour une chaîne de i particules, en première approximation, $D_i \sim i^{-1}$, ce qui conduit à $\gamma=0.5$. Promislov et al. ont tenté de vérifier expérimentalement cette loi en filmant la croissance des chaînes en solution et en mesurant leur taille moyenne. Les exposants qu'ils trouvent dépendent du champ magnétique appliqué, ainsi que de la fraction volumique en particules ; ils ne sont pas égaux à 0.5 comme prévu, mais varient entre 0.45 et 0.75. Dès lors, il est tentant de chercher à définir un temps caractéristique t_b^* qui permet de superposer les courbes expérimentales décrivant $\langle l \rangle$ en fonction de t/t_b^* . Ce temps est fonction des différents paramètres des expériences telles que le champ magnétique ou la concentration volumique en particules. Dans le cas d'un processus d'agrégation pour lequel seule la diffusion compte, le temps caractéristique est [Russel, 1989; Promislow, 1995]:

$$t_b = \frac{a^2}{6D\phi} \quad (2.15)$$

où a est le rayon des particules, D leur coefficient de diffusion et ϕ leur fraction volumique. Promislov et al ont observé que deux particules sous champ gardent un mouvement brownien tant que la distance entre les particules est supérieure à une distance seuil. En dessous de cette distance seuil, l'attraction magnétique est prédominante : le mouvement brownien disparaît. Cela a conduit ces auteurs à définir un second temps caractéristique [Promislow, 1995] :

$$t_b^* \propto \frac{a^2}{D\lambda\phi} \quad (2.16)$$

où $\lambda = \frac{\mu_0 m^2}{16\pi a^3 kT}$ est le rapport de l'énergie magnétique des deux particules au contact à leur

énergie thermique. La Figure 13 et la Figure 14 montrent que ce temps caractéristique est le paramètre pertinent pour superposer des courbes expérimentales. Une étude numérique effectuée par Climent et al. [Climent, 2004] confirme ce résultat.

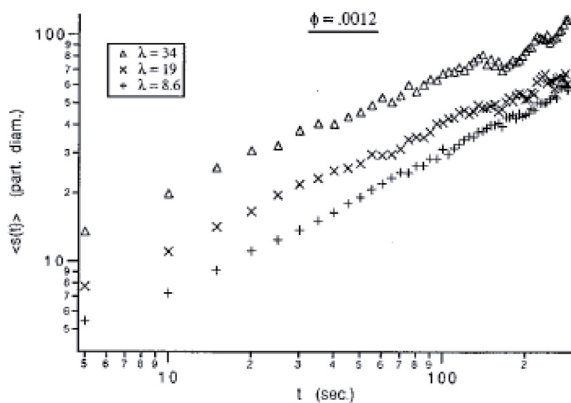


Figure 13 : évolution de la longueur moyenne des chaînes en fonction du temps à concentration volumique fixe et pour différents champs magnétiques en fonction du temps. [Promislow, 1995]

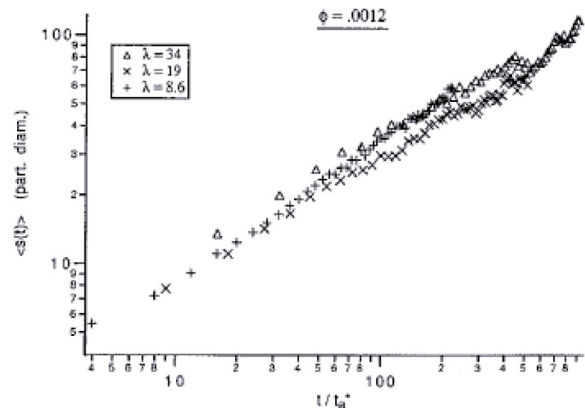


Figure 14 : évolution de la longueur moyenne des chaînes en fonction du temps à concentration volumique fixe et pour différents champs magnétiques en fonction du temps réduit. [Promislow, 1995]

II.2.3. Chaînes magnétiques et interactions latérales

Expérimentalement on peut observer un mûrissement de la solution de chaînes de particules longtemps après avoir appliqué le champ magnétique. Pour de longues chaînes (environ 50 particules), la diffusion brownienne devient très lente, l'agrégation de chaînes ne se fait plus par les extrémités. Un autre mécanisme d'agrégation apparaît : l'agrégation latérale, phénomène qui est utilisé dans la méthode de tri magnétique exposée au paragraphe II.5.3. La Figure 15 montre les structures obtenues.

II.2.4. Conclusion

Le processus d'agrégation de particules en chaînes a donc déjà été étudié de façon approfondie. Il est indispensable de se rappeler ses différentes particularités : (1) il donne lieu à la création des chaînes, qui n'ont pas toutes la même longueur ; (2) selon le temps d'attente,

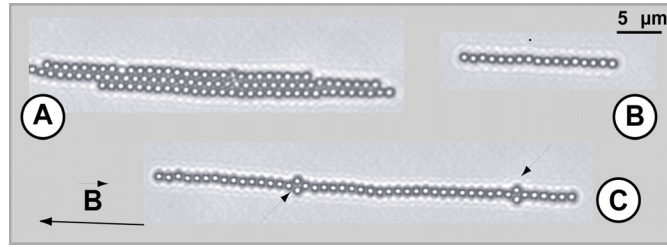


Figure 15 : chaînes de particules de 1μm de diamètre. Les chaînes peuvent être agrégées (A), isolées (B), posséder des défauts (C) Photo prise par C. Goubault.

la valeur du champ appliqué et la fraction volumique, des phénomènes de mûrissement interviennent et des chaînes s'agrègent latéralement.

Ces particularités ont une influence sur la structure des chaînes. Celle-ci détermine les caractéristiques du signal de diffraction que nous observons dans notre machine de force. Lorsque l'on effectue une mesure de profil force-distance à l'aide de colloïdes magnétiques, il faut choisir une concentration volumique en particules. Si celle-ci est très faible, les chaînes ont de petites tailles. Si la concentration en particules est trop élevée, le processus d'agrégation latérale est favorisé et risque d'altérer le signal de diffraction de la chaîne.

Il est donc nécessaire d'avoir en permanence à l'esprit les principales caractéristiques de la croissance des chaînes pour effectuer ce type de mesure.

II.3. Calcul de la force magnétique : modèle de Zhang et Widom

Nous présentons ici succinctement le modèle développé par Zhang et Widom [Zhang, 1995], qui permet de calculer la force attractive magnétique s'exerçant entre les particules dans une chaîne infinie. Nous allons montrer comment la connaissance du champ extérieur appliqué \mathbf{B}_e et de la distance entre les particules d permet de calculer la force magnétique attractive, et d'en déduire la valeur de la force répulsive colloïdale. \mathbf{B}_e correspond au champ appliqué ; il est proportionnel au courant qui traverse la bobine. Il faut faire la distinction entre le champ appliqué \mathbf{B}_e et le champ local \mathbf{B} . Dans une chaîne, une particule voit en effet la résultante du champ externe \mathbf{B}_e et des champs magnétiques créés par toutes les autres particules.

Considérons une chaîne infiniment longue. La force magnétique dipolaire exercée par la particule 1 de moment magnétique $m_1=m$ sur la particule 2 de moment magnétique $m_2=m$ est (voir par exemple [Pérez, 1997]), selon les notation de la Figure 16 :

$$\mathbf{F}_{2 \rightarrow 1} = \frac{3\mu_0 m_1 m_2}{2\pi d^4} \mathbf{e}_r = \frac{3\mu_0 m^2}{2\pi d^4} \mathbf{e}_r \quad (2.17)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide et d la distance entre deux particules. Calculons maintenant la résultante des forces exercées sur la particule 1 par toutes les particules situées à sa droite. Si l'on suppose que les particules forment un cristal unidimensionnel infini de pas parfaitement constant d , la force totale appliquée par la partie droite de la chaîne sur la partie gauche a pour expression :

$$F_{droite \rightarrow gauche} = \sum_{n=1}^{+\infty} n \frac{3\mu_0 m^2}{2\pi (nd)^4} = \zeta(3) \frac{3\mu_0 m^2}{2\pi d^4} \quad \text{où} \quad \zeta(3) = \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{1}{n^3} \approx 1.202 \quad (2.18)$$

La difficulté du modèle réside dans le calcul du moment magnétique m . En effet, pour calculer m , il est nécessaire de calculer le champ local \mathbf{B} . Le champ créé par une particule portant un moment magnétique m est [Pérez, 1997]:

$$\mathbf{B}_{l \rightarrow 2}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{2m \cos \theta}{d^3} \mathbf{e}_r + \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m \sin \theta}{d^3} \mathbf{e}_\theta \quad (2.19)$$

selon les notations de la Figure 16.

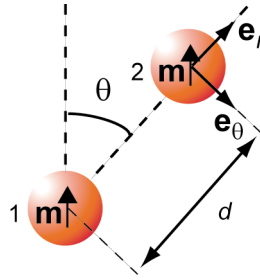


Figure 16 : définition des notations qui apparaissent dans l'expression du champ magnétique crée par le dipôle 1 à l'endroit où se trouve le dipôle 2.

Le champ total à l'endroit où se trouve la particule i est :

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_e + \sum_{\substack{j=-\infty \\ j \neq i}}^{j=+\infty} \mathbf{B}_{dip}^{j \rightarrow i} = \mathbf{B}_e + \zeta(3) \frac{4\mu_0 m}{4\pi d^3} \mathbf{e}_r \quad (2.20)$$

Or, pour un matériau paramagnétique, le vecteur aimantation \mathbf{M} qui correspond à la densité volumique de moment magnétique est lié au champ local par la relation linéaire :

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{\frac{4}{3} \pi a^3} = \chi \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} \quad (2.21)$$

où χ est la susceptibilité magnétique d'une particule. En combinant les deux dernières expressions, on obtient :

$$m = \frac{4\pi a^3 \chi B_e}{3\mu_0 \left(1 - \frac{4}{3} \chi \zeta(3) \frac{a^3}{d^3} \right)} \quad (2.22)$$

Le moment magnétique calculé a la même valeur que celui d'une particule seule soumise au champ \mathbf{B}_e , à un facteur correctif près. Il est intéressant d'estimer ce facteur correctif quand il est maximum. Pour $a=d/2$ et $\chi=1$, le moment magnétique d'une particule est 20% plus élevé dans une chaîne. La formule suivante permet de calculer la force magnétique attractive :

$$F_{mag}(d) = \frac{3\zeta(3)\mu_0 m^2}{2\pi d^4} \quad \text{avec} \quad m = \frac{4\pi a^3 \chi B_e}{3\mu_0 \left(1 - \frac{4/3 \chi \zeta(3) a^3}{d^3}\right)} \quad (2.23)$$

Ce modèle permet donc de calculer l'expression de la force attractive magnétique entre les particules. Elle fait intervenir la distance entre les particules. Nous mesurons cette distance à l'aide du signal de diffraction des chaînes. Calculons ce signal diffracté.

II.4. Calcul du signal diffracté par une chaîne de particules

II.4.1. Introduction

La distance d entre les centres des particules colloïdales est déduite de l'analyse du signal diffracté par les chaînes. Leal et al. [Calderon, 1994] ont appliqué directement la loi de Bragg pour déterminer d . Cependant la loi de Bragg est vérifiée sous certaines hypothèses que nous allons examiner en détail. Différents phénomènes physiques peuvent déterminer l'allure du spectre diffracté :

- les particules ne sont pas parfaitement monodisperses, donc le pas du réseau n'est pas constant,
- le processus de croissance ne mène pas à la formation de chaînes de particules de même longueur, mais à une distribution de taille apparemment assez large (paragraphe II.8.2),
- les particules absorbent la lumière,

et d'autres encore.

Nous n'avons pas évalué les effets dus à la polydispersité des particules, mais nous avons étudié les autres effets. Nous nous sommes donc intéressés à l'allure du signal diffracté par une chaîne isolée formée de particules monodisperses.

II.4.2. Cas de N diffuseurs indépendants

Considérons une chaîne de N particules. Pour calculer simplement le signal diffracté par cette chaîne, on suppose que l'intensité lumineuse incidente sur chaque particule est la même :

l'intensité diffusée par chaque sphère ne dépend donc pas de la présence des sphères situées à proximité. Une telle approximation suppose, soit que la distance entre les particules est grande devant leur rayon, soit que l'indice de réfraction des particules diffère peu de celui du fluide environnant. Dans le cadre de cette approximation, l'intensité du signal diffracté dans la direction θ , pour la longueur d'onde λ est (voir par exemple [Pérez, 1996]) :

$$I_{diff}(\lambda, \theta) = NP(\lambda, \theta)S(\lambda, \theta) \quad \text{avec} \quad S(\lambda, \theta) = \frac{1}{N} \left[\frac{\sin(\pi Nnd(1 + \cos(\theta))/\lambda)}{\sin(\pi nd(1 + \cos(\theta))/\lambda)} \right]^2 \quad (2.24)$$

où P correspond à l'intensité diffusée par une particule isolée. P (voir [Bohren, 1983]) est appelé facteur de forme. S est appelé facteur de structure ; il est caractéristique de la structure de la chaîne dans la solution. n est l'indice de l'eau : $n=1.33$. L'expression de S est appelé formule des réseaux [Pérez, 1996]. (2.24) montre que l'amplitude du facteur de structure est proportionnelle à N et que l'amplitude du signal diffracté est proportionnelle à N^2 .

II.4.3. Calcul direct du facteur de structure à partir des équations de Maxwell

II.4.3.a. Introduction

En pratique, les particules dans les chaînes sont très proches les unes des autres : la distance séparant les surfaces est bien plus faible que le rayon des particules. Nous avons mesuré l'indice de réfraction des particules (paragraphe II.5.8, annexe 1). L'indice des particules ($n_{re}=1.7$) est plus élevé que celui de l'eau ($n=1.33$), et leur indice imaginaire est non nul. L'approximation présentée au paragraphe II.4.2. n'est donc pas vérifiée.

Il existe des programmes téléchargeables qui permettent de calculer les signaux diffusés dans un tel cas. Nous avons utilisé le programme écrit par Mackowski [Mackowski, 1996], disponible à l'adresse http://www.giss.nasa.gov/~crmim/t_matrix.html et avons comparé le facteur de structure calculé grâce au programme à celui obtenu grâce à la formule des réseaux.

II.4.3.b. Présentation du programme

Le signal diffracté est calculé à partir du rayon des particules, de leur indice complexe pour chaque longueur d'onde, de leur position, de la longueur d'onde du faisceau incident, et de l'indice de l'eau. On définit également l'orientation du faisceau incident et la direction de l'espace dans laquelle le signal diffusé à l'infini est calculé. Le principe du calcul est le suivant : on définit une onde incidente \mathbf{E}_0 , et l'onde diffusé \mathbf{E}_{si} par toutes les particules i est calculée en supposant qu'elles sont toutes éclairées de la même manière. L'onde incidente sur

chaque particule devient alors $\mathbf{E}_0 + \sum_i \mathbf{E}_{si}$. Puis le programme effectue itérativement le calcul de l'onde diffusée par les particules. À partir d'un certain nombre d'itérations, le calcul du signal de diffraction a convergé et le programme s'arrête.

II.4.3.c. Vérification de la loi des réseaux

Afin de valider le programme, nous étudions le signal diffracté par une assemblée de sphères alignées, séparées par une distance $d=200\text{nm}$ grande devant leur rayon ($a=10\text{nm}$ et $a=50\text{nm}$). Nous avons testé trois conditions (Figure 17). Dans la première, $a=10\text{nm} \ll d=200\text{nm}$ et $n_p=1.34$ est proche de l'indice de l'eau. Les diffuseurs sont indépendants, et le facteur de structure correspond à la loi des réseaux. Dans la seconde condition, l'indice est plus élevé que celui de l'eau ($n_p=1.8$), le rayon et la distance restant inchangés. Ces changements n'ont pas d'influence sur le facteur de structure (Figure 17). Dans la troisième condition, nous avons augmenté le rayon : $a=d/4=50\text{nm}$. Il faut alors diminuer l'indice des particules ($n_p=1.34$) pour que le facteur de structure se superpose à celui de la loi des réseaux. Pour les particules magnétiques dans une chaîne, $d \approx 200\text{nm}$, $a \approx 90\text{nm}$ et $n \approx 1.7$: les diffuseurs ne sont donc pas indépendants.

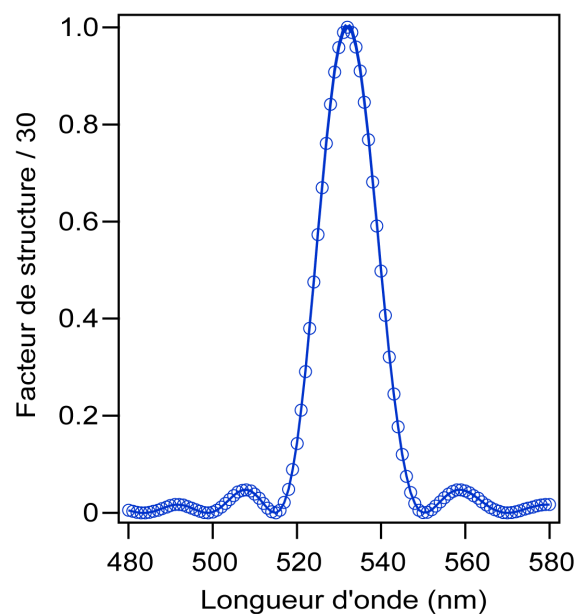


Figure 17 : vérification de la loi des réseaux. Dans le trait continu sont compris trois facteurs de structure calculés par le logiciel de Mackowski ($a=10\text{nm}$ et $n=1.4$, $a=10\text{nm}$ et $n=1.8$, $a=50\text{nm}$ et $n=1.34$) Les cercles bleus correspondent au facteur de structure obtenu à partir de la loi des réseaux. Le facteur de structure est normalisé par le nombre N de particules dans la chaîne, ici $N=30$.

II.4.3.d. Facteurs de structure calculés

Nous avons calculé les facteurs de structure de chaînes en utilisant les valeurs d'indice optique dont les mesures sont décrites dans le paragraphe II.5.8. La longueur des chaînes varie entre 2 et 50 particules (Figure 18). L'amplitude des pics croît avec la taille des chaînes. La Figure 19 montre que la position du maximum du facteur de structure dépend de la taille des chaînes. Il croît d'abord puis décroît dès que la longueur des chaînes dépasse 6 particules.

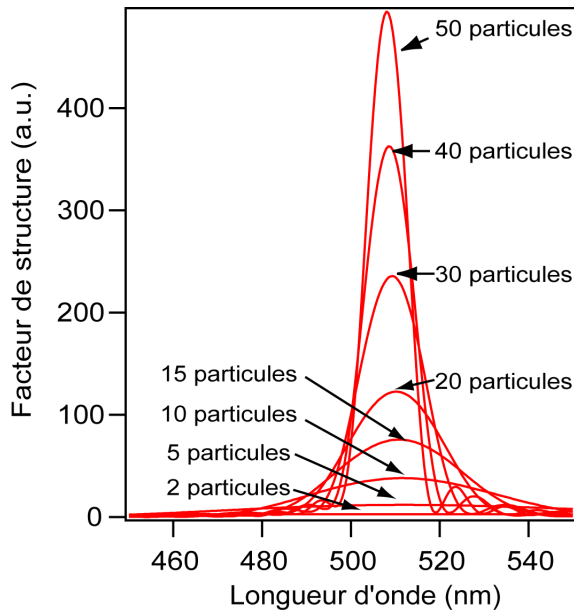


Figure 18 : facteur de structure calculé pour des chaînes de différentes tailles.

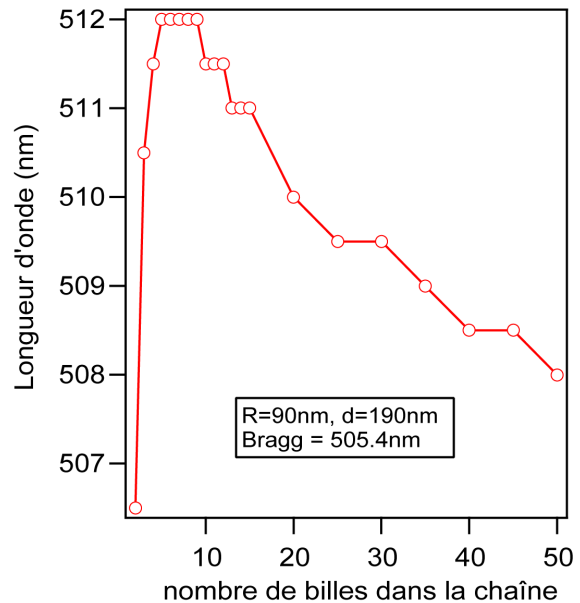


Figure 19 : position du maximum du facteur de structure en fonction du nombre de particules dans la chaîne.

II.4.3.e. Conclusion : comparaison des deux approches

Nous comparons enfin les amplitudes des facteurs de structure obtenus à partir du calcul numérique et à partir de la formule des réseaux (Figure 20). Lorsque l'on utilise la formule des réseaux, on suppose implicitement que chaque particule diffuse la lumière indépendamment des autres particules dans la chaîne. Le facteur de structure calculé à l'aide du programme de Mackowski montre que le facteur de structure est amplifié si l'on tient compte de la présence des autres particules. Constatons également que la position du pic du facteur de structure n'est pas identique à la position donnée par la loi de Bragg (Figure 19). L'écart mesuré dépend de la longueur des chaînes ; il est approximativement de 5nm.

Comprendre précisément la nature du signal diffracté par une chaîne magnétique n'est donc pas simple. L'expression analytique du facteur de structure, fournie par la formule des réseaux, est valable quand les particules sont éloignées les unes des autres ou quand leur indice est très proche de celui de l'eau. Pour les particules magnétiques alignées, aucune de ces conditions n'est vérifiée : il est nécessaire de calculer numériquement le facteur de structure.

Dans la suite (paragraphe I.7), nous verrons comment il est possible de mesurer le signal lié au facteur de structure des chaînes. Nous décrirons ensuite la manière dont ce signal évolue dans le temps et le comparerons aux facteurs de structure calculés dans ce paragraphe.

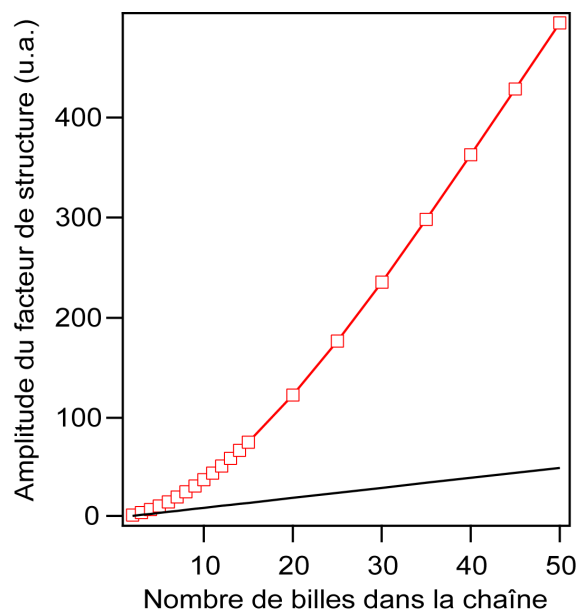


Figure 20 : comparaison des amplitudes des facteurs de structure (carré : calcul de Mackowski, trait plein : formule des réseaux).

II.5. Caractérisation des particules magnétiques

II.5.1. Introduction

Le modèle décrit dans la partie II.4. montre que la force est calculée à partir de la distance entre les centres des particules. Or, lorsque l'on trace un profil de force, on s'intéresse à l'évolution de la force avec l'écart $h=d-2a$ entre deux colloïdes : il est donc important de mesurer le rayon des particules, qui doivent être aussi monodisperses que possible. En outre, la susceptibilité magnétique χ des particules apparaît au numérateur dans l'expression de la force (2.23). Il est indispensable de connaître cette valeur si l'on veut calculer les forces. Au

niveau du processus d'agrégation, la concentration en particules est déterminante : il faut donc aussi la connaître. Enfin l'allure du signal de diffraction dépend de l'indice optique complexe des particules magnétiques. Le but de cette partie est de montrer d'abord comment on parvient à extraire un échantillon monodisperse de particules à partir d'une solution mère polydisperse. Cet échantillon extrait, nous montrerons comment, en utilisant différentes techniques expérimentales, nous pouvons caractériser sa densité, sa concentration volumique et massique en particules, le rayon des particules, leur densité, leur susceptibilité magnétique et leur indice optique. Préalablement, nous décrivons la manière dont les particules magnétiques sont synthétisées et leur composition finale, en rappelant les principaux résultats donnés par les travaux de Montagne et al. [Montagne, 2002; Montagne, 2003] qui sont les premiers à avoir caractérisé de tels matériaux.

II.5.2. Particules magnétiques : synthèse et caractérisation

Les émulsions magnétiques sont préparées à partir d'un procédé décrit par Mason et al : un ferrofluide organique constitué de grains d'oxyde de fer Fe_2O_3 recouverts d'acide oléique dispersé dans l'octane est émulsifié dans une solution aqueuse de triton X-405. Cette première émulsion, polydisperse, est cisailée dans un émulsifiteur de Couette. Sous l'effet du cisaillement, les gouttelettes d'émulsion s'allongent et se déstabilisent en gouttelettes beaucoup plus petites grâce à l'instabilité de Rayleigh. L'émulsion monodisperse ainsi obtenue présente des gouttelettes dont les diamètres sont de l'ordre de 200nm. Montagne et al. ont déterminé la composition finale de l'émulsion par chromatographie en phase gazeuse et par analyse thermogravimétrique, technique qui consiste à étudier la perte de masse d'un échantillon lors d'une élévation progressive de sa température. Cette analyse a montré que la fraction massique en acide oléique dans les particules est de 23%. Ni la thermogravimétrie, ni la chromatographie en phase gazeuse n'ont permis de déterminer la fraction massique en octane : elle est donc inférieure à la quantité minimale détectable soit 5% [Montagne, 2002]. On en déduit que la fraction massique en oxyde de fer restant est de $74.5 \pm 2.5\%$. En outre, des mesures de mobilité électrophorétique ont montré que les particules sont chargées négativement. Ces charges sont attribuées à la présence d'acide oléique à la surface des particules ainsi qu'à la présence de groupements carboxyliques à la surface des grains d'oxyde de fer. Ce sont elles qui assurent la stabilité colloïdale des particules magnétiques.

II.5.3. Diamètre des particules : tri magnétique

Un matériau très polydisperse est un obstacle à la réalisation de l'expérience. En effet, l'obtention d'un signal de diffraction intense dépend de la régularité du réseau unidimensionnel, dont le pas doit rester aussi constant que possible. La fiabilité de l'analyse des courbes de force dépend aussi de la polydispersité. En effet, considérons à nouveau le nombre sans dimension λ , rapport de l'énergie d'interaction magnétique de deux particules à l'énergie thermique kT . λ est définie par :

$$\lambda = \frac{\text{Energie magnétique}}{\text{Energie thermique}} = \frac{\mu_0 m^2}{16\pi a^3 kT} \quad (2.25)$$

où k est la constante de Boltzmann, a est le rayon des particules, T est la température et μ_0 est la perméabilité magnétique dans le vide. L'argument qualitatif est le suivant : pour $\lambda > 1$, l'énergie magnétique est suffisamment élevée pour que des chaînes se forment, tandis que pour $\lambda < 1$, l'énergie thermique empêche l'agrégation des particules. En d'autres termes, sous

champ, les particules dont le rayon vérifie $a > \left(\frac{9\mu_0 kT}{\pi B^2} \right)^{1/3}$ forment des chaînes, tandis que

celles dont le rayon vérifie $a < \left(\frac{9\mu_0 kT}{\pi B^2} \right)^{1/3}$ restent isolées en solution. Donc, si l'on réalise une

expérience avec un matériau très polydisperse, sous champ faible, le signal de diffraction risque de n'être dû qu'à l'alignement des particules les plus grosses. Or l'espacement h entre les surfaces de particules est calculé par la relation $h = d - 2\bar{a}$ où \bar{a} est le rayon moyen des particules. L'espacement h risque donc d'être surestimé, ce qui induit une erreur dans le calcul de la force et un biais dans le profil de force mesuré. Il est donc indispensable de posséder l'échantillon le plus monodisperse possible afin de reconstruire des profils de force fiables. Comme nous allons le voir maintenant, c'est possible en couplant magnétisme et sédimentation.

II.5.3.a. Explication qualitative du tri

Considérons la sédimentation d'une chaîne de particules magnétiques. Soit une chaîne de N particules. Supposons le champ magnétique horizontal. Comme les chaînes sédimentent dans la direction perpendiculaire au champ, l'expression de la force visqueuse qui s'exerce sur la chaîne est donnée par la théorie des corps allongés (« Slender body theory ») [Batchelor, 1970]:

$$\mathbf{F}_\perp = -\frac{4\pi\eta(2a)N}{\ln\left(\frac{N}{2}\right)}\mathbf{V} \quad (2.26)$$

où \mathbf{V} est la vitesse de sédimentation. Comme la force visqueuse équilibre la poussée d'Archimède :

$$N\frac{4}{3}\pi a^3\Delta\rho g = \frac{8\pi\eta aN}{\ln\left(\frac{N}{2}\right)}V \quad (2.27)$$

où $\Delta\rho$ désigne la différence de masse volumique entre une particule et le fluide environnant. Ceci conduit à l'expression suivante de la vitesse de sédimentation de la chaîne :

$$V_{sed} = \frac{\ln\left(\frac{N}{2}\right)}{6\eta}a^2\Delta\rho g \quad (2.28)$$

On constate que la vitesse de sédimentation d'une chaîne est du même ordre de grandeur que celle d'une particule seule ; ceci est lié au fait que la force visqueuse et la poussée d'Archimède ont des amplitudes proportionnelles au nombre de particules dans la chaîne. Il n'est donc pas possible de séparer des particules prises dans une chaîne de particules isolées en solution. Supposons maintenant que la solution soit plus concentrée. Comme nous l'avons indiqué au paragraphe I.2.3., les chaînes peuvent alors s'agréger latéralement. Elles forment ainsi des barreaux épais de plusieurs couches de particules. Si l'on suppose que N_2 chaînes ont coalescé, le corps reste allongé tant que N_2 reste faible devant N . L'expression de la force de frottement visqueuse reste donc inchangée, tandis que celle de la poussée d'Archimède est multipliée par N_2 , ce qui conduit à l'expression suivante de la vitesse de sédimentation V_{sed}^e pour une chaîne épaisse :

$$V_{sed}^e = N_2\frac{\ln\left(\frac{N}{2}\right)}{6\eta}a^2\Delta\rho g \quad (2.29)$$

Le temps caractérisant la sédimentation d'une chaîne épaisse est plus faible que celui d'une sphère seule en solution. Dans un échantillon suffisamment concentré (1% en masse), les particules les plus grosses sont celles qui forment préférentiellement les chaînes qui s'agrègent ; les plus petites restent isolées. En tirant parti de la différence de temps de sédimentation, on peut alors séparer simplement les particules suivant leur taille. Cette explication reste qualitative dans la mesure où les interactions hydrodynamiques entre les objets qui sédiment jouent certainement un rôle très important. Elle permet néanmoins de se représenter ce qui se passe durant le processus de séparation.

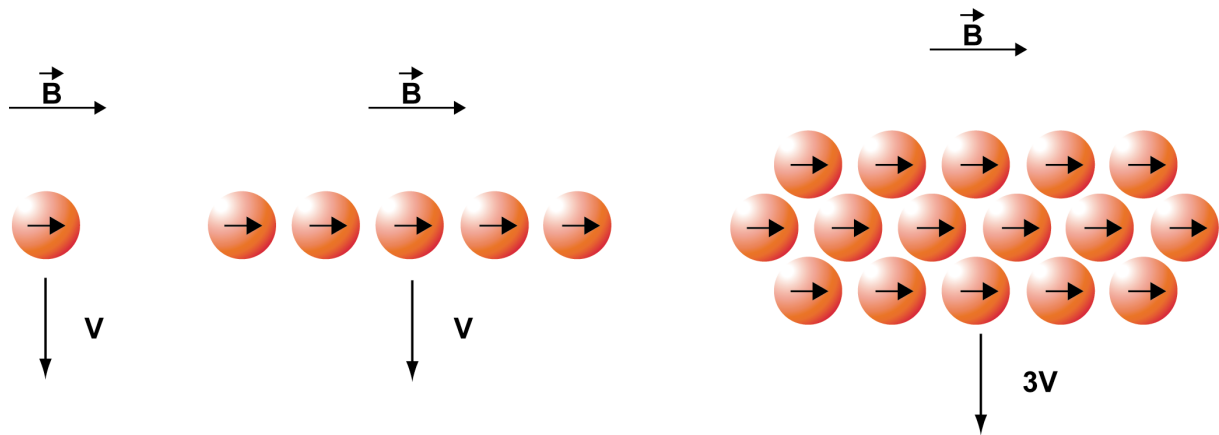


Figure 21 : principe du tri magnétique de particules. Une solution concentrée de particules sous champ magnétique se sépare en deux phases. Tandis que les petites particules restent isolées et browniennes, les particules les plus grosses s'assemblent en chaînes épaisses qui sédimentent beaucoup plus vite que les particules isolées, ce qui rend le tri réalisable.

Pour une chaîne de 100 particules, de rayon $a=100\text{nm}$, de densité $d=2$, il faut attendre une quarantaine d'heures pour que la chaîne ait sédimenté sur 1cm, ce qui n'est pas du tout l'ordre de grandeur des expériences. On voit à l'œil nu les barreaux sédimenter. Si l'on suppose qu'il y a environ une cinquantaine de chaînes qui ont coalescé dans un barreau qui fait alors environ $2\mu\text{m}$ de diamètre, il faut un peu moins d'une heure au barreau pour sédimenter sur un centimètre, ce qui correspond au temps d'attente durant les expériences de tri.

II.5.3.b. Mesure de la polydispersité

La polydispersité de l'échantillon trié est caractérisée à l'aide d'une centrifugeuse à disque de CPS Instrument. La centrifugeuse à disque est constituée d'un disque creux transparent qui tourne à vitesse constante, jusqu'à 18000 tours/min. Le disque est rempli d'une solution de sucre formant un gradient de densité. La suspension de particules est injectée au centre du disque et les particules, sous l'effet de l'accélération centrifuge migrent vers l'extérieur du disque. L'absorbance est mesurée au moyen d'un faisceau laser dont l'intensité est mesurée par un détecteur après traversée du disque. Comme la force centrifuge est égale à la force de frottement visqueux, on a :

$$3\pi D\eta V = \frac{\pi}{6} D^3 (\rho_p - \rho_F) g \quad (2.30)$$

On obtient ainsi cette expression du diamètre des particules :

$$D = \sqrt{\frac{18\eta V}{\omega^2 R (\rho_p - \rho_F)}} \quad (2.31)$$

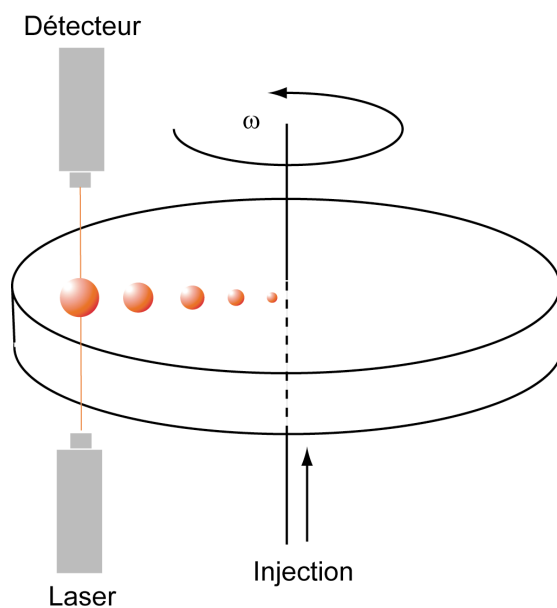


Figure 22 : principe de la centrifugeuse. Les particules sont injectées au centre du disque. Sous l'effet de la force centrifuge, les particules se déplacent vers l'extérieur du disque à une vitesse qui dépend de la taille de chaque particule, ce qui permet de créer un histogramme des tailles des particules.

La mesure est effectuée en étalonnant préalablement la centrifugeuse à l'aide de particules de diamètre et de masse volumique connus spécifiés par le constructeur.

Le protocole adopté pour effectuer le tri est le suivant. On prélève un échantillon du lot initial à 3% en masse, que l'on dilue dans une solution de SDS+ N_aN_3 afin d'atteindre 1% environ en masse. On effectue un étalonnage de la solution au spectromètre, afin de déterminer sa densité optique en fonction de la concentration massique de particules en solution. La Figure 23 montre une variation linéaire de la densité optique en fonction de la concentration, ce qui est conforme à la loi de Beer-Lambert. Notons également que la densité optique augmente quand la longueur d'onde diminue ; ceci est lié à la présence des grains d'oxyde de fer, qui absorbent plus dans les faibles longueurs d'onde que dans les grandes. Les particules de l'échantillon sont placées dans l'entrefer d'un électroaimant qui crée un champ horizontal homogène. Le champ appliqué est de l'ordre de 10mT pendant environ 30min. On voit alors apparaître dans l'échantillon deux « phases », une phase liquide L plus claire qui surnage et une phase solide S qui a sédimenté, et qui est beaucoup plus concentrée en particules que la phase surnageante. Les deux phases sont séparées par pipetage. On estime la concentration de ces deux phases au spectromètre, par comparaison de leur densité optique à la courbe d'étalonnage. Remarquons que, dans la mesure où les tailles moyennes des particules dans chaque solution ne sont plus les mêmes que dans la solution de départ, les concentrations obtenues à partir de la courbe

d'étalonnage ne sont qu'une première approximation, la densité optique dépendant de la taille. Ceci nous permet néanmoins de nous assurer que la solution est à une concentration proche de 1%.

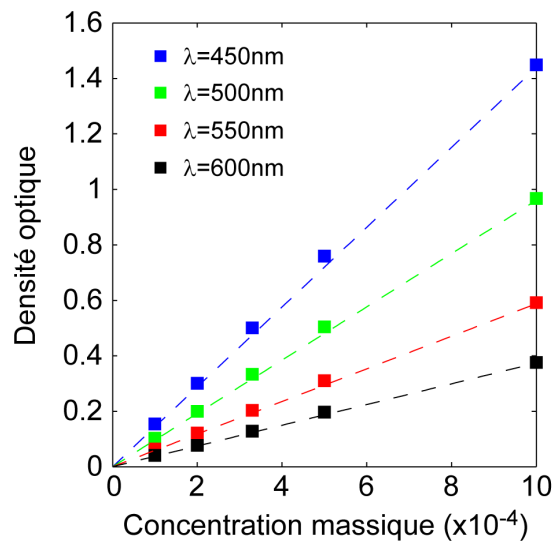


Figure 23 : calibration de la densité optique de la solution commerciale de particules. Dans la gamme de concentration étudiée, la densité optique augmente avec la concentration des particules. À concentration donnée, les particules absorbent plus dans les faibles longueurs d'onde que dans les grandes longueurs d'onde, en raison de la présence d'oxyde de fer dans les particules.

En réitérant cette expérience, on améliore la monodispersité des solutions. La Figure 24 compare la polydispersité de la solution de départ à celle que l'on obtient à la fin.

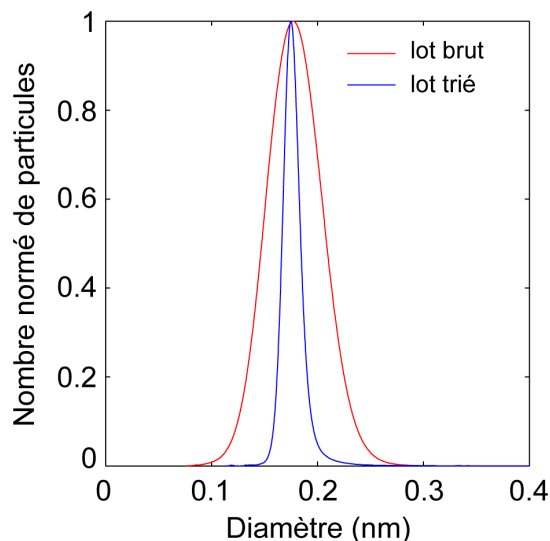


Figure 24 : efficacité du tri magnétique de particules. La courbe rouge représente l'histogramme de taille de la solution de départ commerciale (15mL à 1%). La courbe bleue correspond à la répartition d'une solution (7.5mL à 0.008%) qui a subi 5 étapes de tri.

Sachant que l'on peut faire une expérience avec environ 40µL de produit à 0.008% en masse, il est possible réaliser environ 200 expériences avec l'échantillon trié. Si nous définissons la polydispersité de l'échantillon par le rapport de la largeur à mi-hauteur du pic au diamètre moyen des particules, le tri permet de passer d'un échantillon polydisperse à 35% à un échantillon à 9.7%.

II.5.4. Mesure de rayon : diffusion dynamique de la lumière

Une suspension diluée de particules magnétiques est éclairée par un laser. La lumière diffusée par les particules est mesurée dans la direction $\theta=90^\circ$ par rapport au faisceau incident. La fonction d'autocorrélation mesurée est :

$$g_2(t') = \frac{\langle I(t)I(t+t') \rangle_t}{\langle I(t) \rangle_t^2} \quad (2.32)$$

Pour une solution de particules monodisperses, la fonction d'autocorrélation décroît de manière exponentielle :

$$g_2(t) \sim e^{-Dq^2 t} \quad (2.33)$$

où q est le vecteur d'onde diffusé dépendant de θ :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.34)$$

n est l'indice de réfraction du milieu environnant, ici l'eau, et $\lambda=632.8\text{nm}$ est la longueur d'onde du laser utilisé. Le coefficient de diffusion D des particules est déterminé à partir de cette loi exponentielle. D est relié au rayon hydrodynamique a des particules par la relation de Stokes-Einstein :

$$a = \frac{k_b T}{6\pi\eta D} \quad (2.35)$$

Le rayon mesuré vaut $a=90.0\pm 0.9\text{nm}$.

II.5.5. Mesure de la masse volumique des particules : centrifugeuse

L'expérience de diffusion dynamique de la lumière fournit la mesure du diamètre des particules. Plaçons ces particules dans la centrifugeuse (CPS Instrument) décrite dans le paragraphe II.3.3.b. Les particules migrent du centre de la centrifugeuse vers le bord sous l'effet de la force centrifuge. Le temps de migration est donné par :

$$t = \frac{X}{V} \sim \frac{1}{(2a)^2(\rho_p - \rho_f)} \quad (2.36)$$

où a est le rayon de la particule, ρ_p et ρ_f sont respectivement les masses volumiques de la particule et du fluide. Le diamètre des particules étant connu, (2.36) permet de calculer leur masse volumique. $\rho_p = 2.04 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$. La mesure de la masse volumique conduit à estimer la concentration en particules, et aussi à calculer les fractions massique et volumique en grains d'oxyde de fer présents dans les particules.

II.5.6. Mesure de concentration : densitomètre

À partir de la valeur de la densité d'une particule, il est possible de déterminer de manière précise les concentrations massiques et volumiques de la solution de particules triée. Pour cela, nous avons utilisé un densitomètre. La densité de quatre dilutions différentes a été mesurée.

Soit V_{sb} le volume de la solution de particules, V_{tot} le volume total, V_{eau} le volume d'eau rajouté, d , d_e et d_{sb} les densités de la solution diluée, de la solution initiale et de l'eau. On peut écrire :

$$d = d_{sb} \left(\frac{V_{sb}}{V_{tot}} \right) + d_e \left(1 - \frac{V_{sb}}{V_{tot}} \right)$$

Sur la Figure 25 est reporté $d - d_e \left(1 - \frac{V_b}{V_{tot}} \right)$ en fonction de $\frac{V_{sb}}{V_{tot}}$:

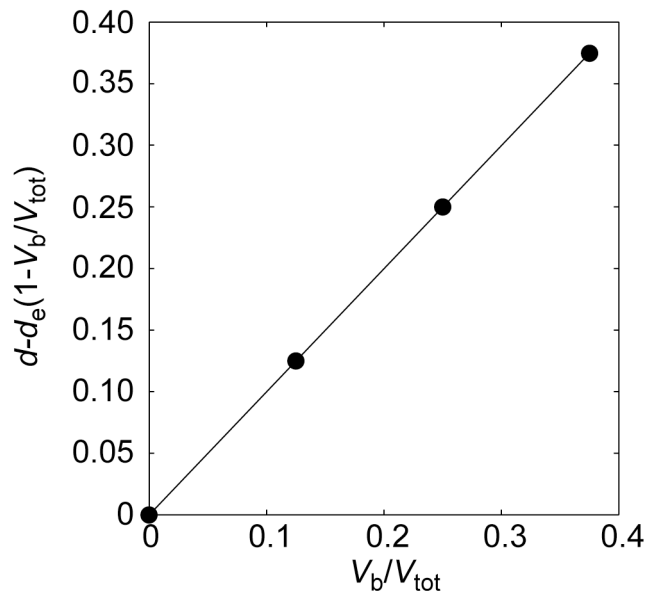


Figure 25 : mesure de la densité de la solution de particules utilisée pour effectuer les mesures d'indice optique.

La densité de la solution étudiée est déduite de la pente : $d_{sb} = 0.998912 \pm 0.000004$. La densité des particules étant connue, les fractions volumique et massique sont calculées.

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi_v = \frac{d_{sb} - d_e}{d_b - d_e} = (6.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \\ \phi_m = \phi_v \frac{d_b / d_e}{1 + \phi_v (d_b / d_e - 1)} = (1.23 \pm 0.06) \cdot 10^{-3} \end{array} \right.$$

II.5.7. Susceptomètre: mesure de la susceptibilité des particules

La susceptibilité magnétique χ des particules magnétiques intervient dans le calcul de la force magnétique attractive. Il faut la connaître le plus précisément possible. L'aimantation magnétique \mathbf{M} d'une particule et le champ magnétique \mathbf{B} auquel elle est soumise sont liés par $\mathbf{M} = \chi \mathbf{B} / \mu_0$. La courbe d'aimantation d'un échantillon contenant le ferrofluide utilisé dans la fabrication des billes est obtenue à l'aide d'un susceptomètre à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, expérience réalisée par L. Cohen-Tannoudji et E. Bertrand). En déplaçant l'échantillon, le flux du champ magnétique à travers une boucle supraconductrice varie : un courant est induit. L'aimantation est déduite de ce courant induit. La mesure étant effectuée sur le ferrofluide pur, il faut déterminer la fraction volumique ou massique en grains d'oxyde de fer à l'intérieur des particules. Ceci est possible car on a mesuré la densité d'une particule. En effet, la densité des billes vaut 2.04 ± 0.04 , celle de l'acide oléique vaut $d_o = 0.89$, celle de la maghémite $d_f = 4.9$ ce qui conduit à une fraction volumique de $28.7 \pm 1.0\%$ et une fraction massique de $69 \pm 1\%$, valeur proche de la valeur minimale (72%) déterminée par Montagne et al en thermogravimétrie. Les mesures sont effectuées avec un extrait sec d'oxyde de fer de volume V connu. L'excitation extérieure \mathbf{H} appliquée est connue, l'aimantation I prise par le matériau est alors mesurée. Le moment magnétique I qui correspond à l'aimantation volumique est donc calculé, $\mathbf{M} = \mathbf{m} / V$, ce qui permet de déduire la susceptibilité du matériau brut $\chi_{brut} = M / H$. La susceptibilité étant une grandeur volumique, la susceptibilité du matériau magnétique à l'intérieur d'une particule est $\chi_{ferro} = \phi_v \chi_{brut}$. Pour une particule sphérique :

$$\chi = \frac{\chi_{ferro}}{1 + \frac{\chi_{ferro}}{3}} \quad (2.37)$$

La courbe de l'aimantation du matériau en fonction du champ magnétique extérieur appliqué est donnée sur la Figure 26, celle qui donne l'évolution de la susceptibilité magnétique d'une particule sphérique est représentée sur la Figure 27.

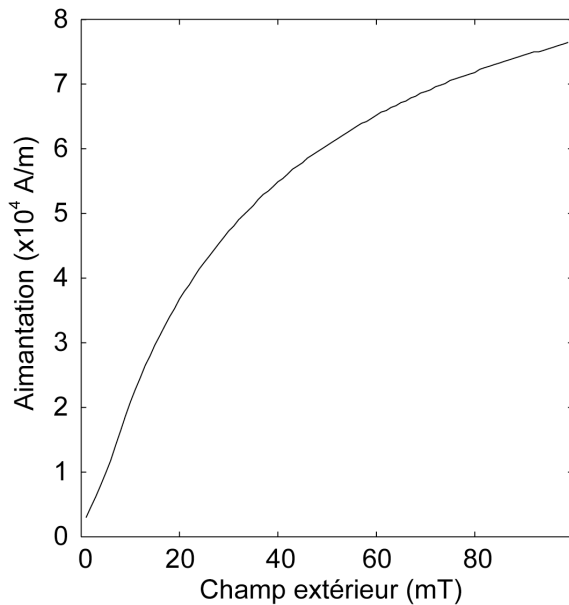


Figure 26 : aimantation de l'échantillon de matériau magnétique brut, mesurée à l'aide d'un susceptomètre à squid en fonction du champ magnétique extérieur appliqué

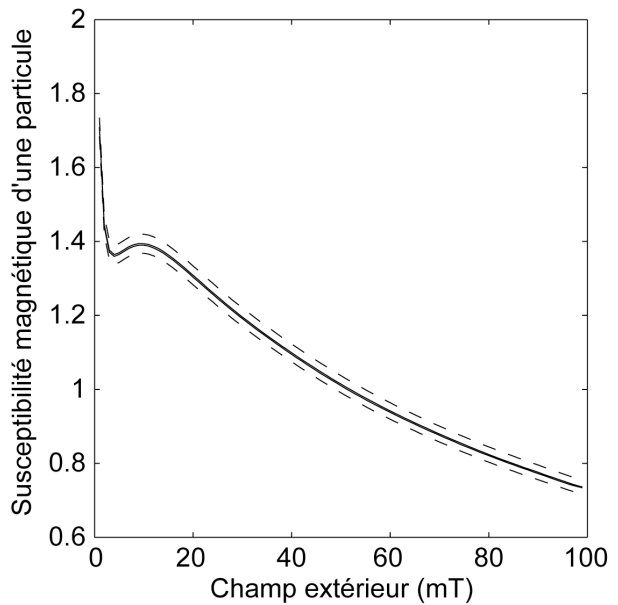


Figure 27 : susceptibilité magnétique d'une particule magnétique sphérique en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Les courbes en pointillées indiquent l'erreur commise sur la mesure de χ .

II.5.8. Sphère intégratrice : mesure des indices optiques des particules

Tous les détails concernant cette expérience sont donnés en annexe 1. Elle nous permet de mesurer les indices réel et imaginaire des particules et leur dépendance en fonction de la longueur d'onde. La partie réelle varie peu en fonction de la longueur d'onde et vaut approximativement 1.7 (Figure 28). La partie imaginaire dépend fortement de la longueur d'onde (Figure 29). Ceci est dû aux grains d'oxyde de fer présents à l'intérieur des particules. Ces mesures ont déjà été utilisées pour calculer le signal de diffraction d'une chaîne de particules à l'aide du programme de Mackowski (paragraphe II.4.3). Elles nous permettront aussi de calculer les forces de Van der Waals (paragraphe II.8.4).

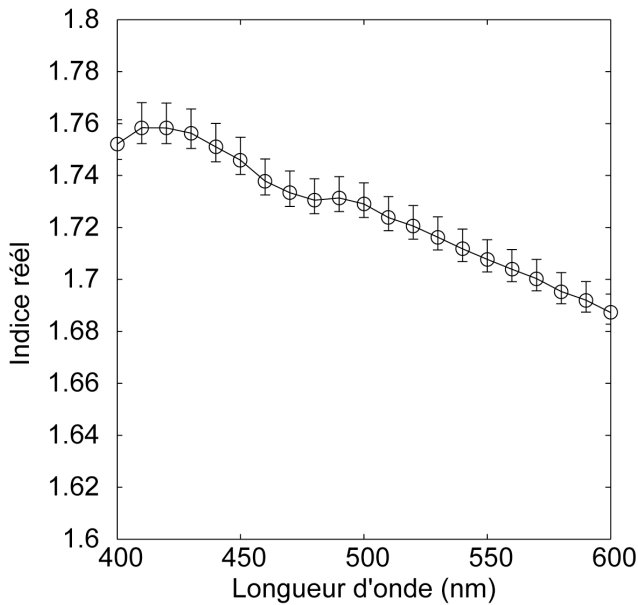


Figure 28 : partie réelle de l'indice optique des particules magnétiques.

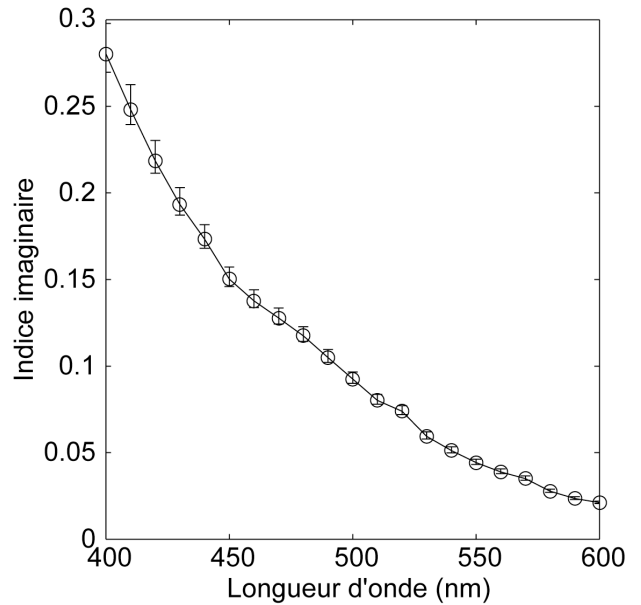


Figure 29 : partie imaginaire de l'indice optique des particules magnétiques.

II.5.9. Conclusion

Nous résumons sur le diagramme de la Figure 30 les différentes techniques utilisées successivement qui nous ont conduits à une caractérisation satisfaisante des particules. La mise en œuvre de toutes ces techniques permet de mesurer toutes les grandeurs importantes, donc de s'affranchir des indications fournies par le fabricant.

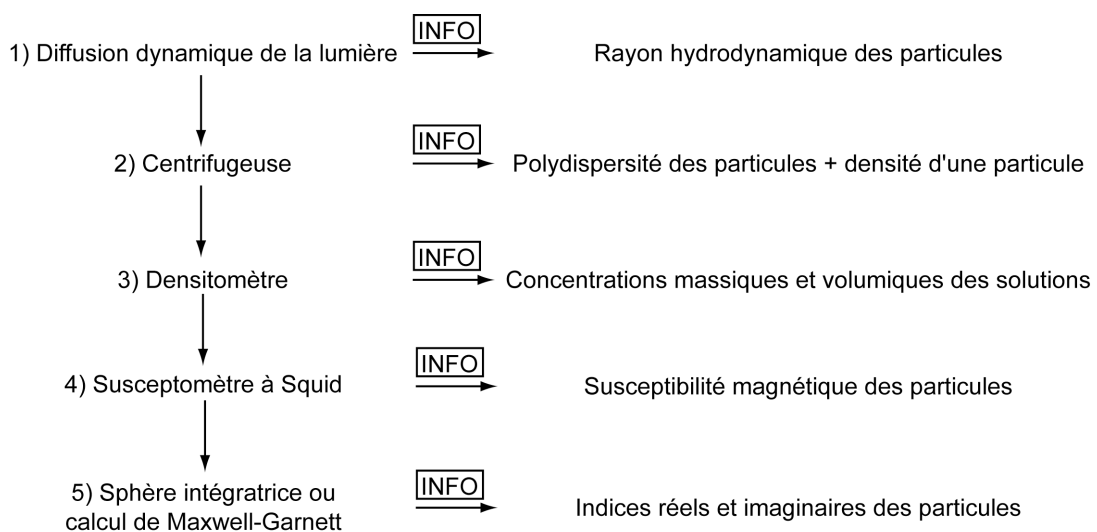


Figure 30 : séquence des différentes techniques utilisée et informations apportées par chacune d'elles.

II.6. Présentation du montage expérimental

Ce paragraphe est entièrement consacré au montage expérimental utilisé pour réaliser les expériences de mesures de forces entre colloïdes magnétiques de 200nm de diamètre environ. La Figure 31 représente de manière schématique les différents éléments du montage.

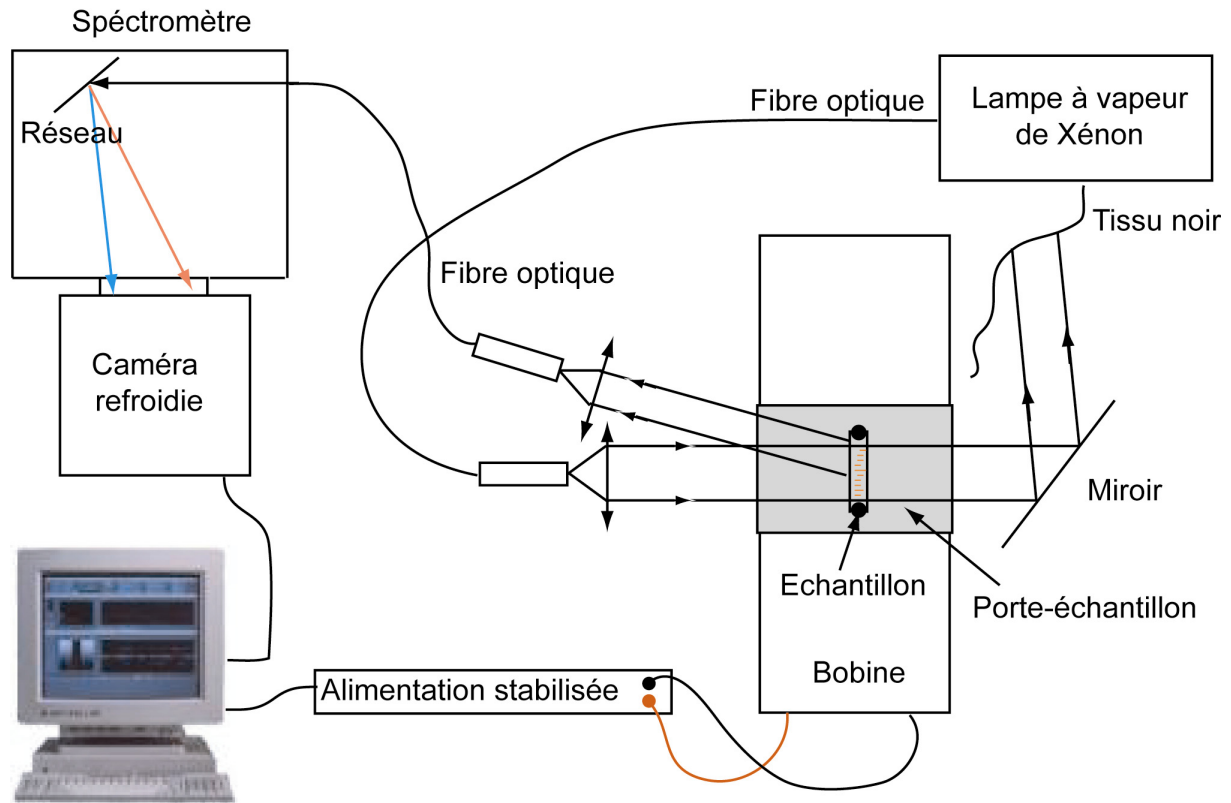


Figure 31 : montage expérimental

II.6.1. Échantillon

Les échantillons que nous utilisons sont constitués de deux lames de verres carrées d'environ 2cm de côté. Entre ces lames sont coincés deux fils de pêche de diamètre 100 μ m, qui nous permettent de contrôler l'épaisseur de nos cuves. Après avoir rempli par capillarité les cuves avec la solution que l'on souhaite étudier, celles-ci sont scellées à l'aide de colle réticulable aux ultra-violets. Ces cuves épaisses de 100 μ m d'épaisseur et larges de 2cm permettent d'optimiser le signal lumineux, car elles sont suffisamment larges pour que tout le spot lumineux éclaire la solution. En outre, elles nous permettent d'utiliser peu de liquide, donc éventuellement d'optimiser la quantité de produit biologique qui coûte en général assez cher. Donnons quelques ordres de grandeur : le volume d'une cuve est d'environ 40 μ L ; pour une solution de particule de densité 2 à une fraction volumique de $3 \cdot 10^{-3}\%$, le nombre de particules utilisées est d'environ $4 \cdot 10^8$ particules.

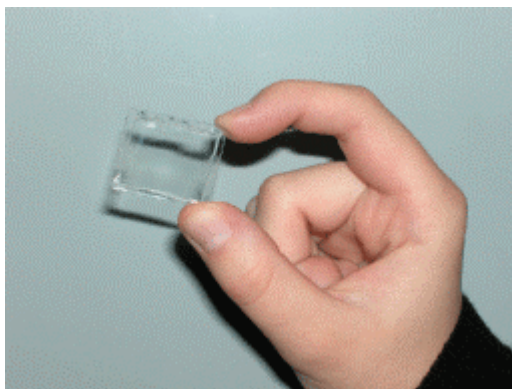


Figure 32 : échantillon constitué de deux lames de verres séparées par deux fils de pêche de diamètre contrôlé. Les cuves sont scellées à l'aide de colle réticulable aux ultra-violets.

II.6.2. Partie magnétique et porte-échantillon

Les colloïdes étant alignés sous champ magnétique, il est nécessaire de disposer d'une bobine qui permet d'appliquer un champ magnétique dont la valeur est connue, et conçue de telle sorte qu'elle permette d'appliquer des champs suffisamment élevés pour minimiser les effets de l'agitation thermique. De plus, la partie centrale de la bobine doit être suffisamment grande pour que l'on puisse y placer l'échantillon contenant les particules, dans un champ homogène à l'endroit où les colloïdes sont observés. Le diamètre interne de la bobine est 9cm, son diamètre externe est d'environ 28cm, sa largeur est de 11.6cm. Le bobinage est constitué d'un fil de cuivre de 2mm de diamètre et de 1000m de long environ enroulé de manière compacte autour du socle de la bobine. La bobine peut être refroidie à l'aide d'une circulation d'eau. Sa résistance électrique est de 5.4Ω . Malgré le refroidissement, il est possible que la température interne augmente par effet Joule, ce qui a pour effet de modifier la résistivité du fil. Le champ magnétique appliqué par une bobine étant directement proportionnel au courant qui la parcourt, la bobine est reliée à une alimentation stabilisée de puissance 1kW utilisée en générateur de courant. Ainsi, quelle que soit la dérive de la résistivité du fil de cuivre, le courant qui traverse la bobine est régulé automatiquement par l'alimentation afin de rester constant. Étant donnée la puissance de l'alimentation, le courant maximal qui peut traverser la bobine est de 10A. Une pièce a été ensuite spécialement conçue pour être glissée au centre de la bobine sur laquelle on vient plaquer l'échantillon contenant la solution de particules magnétiques à étudier. Nous avons conçu cette bobine pour obtenir un champ magnétique pouvant varier entre 0 à environ 100mT, ce qui est la bonne gamme pour effectuer les expériences.

II.6.3. Montage optique : illumination

L'éclairage de l'échantillon est assuré par une lampe à vapeur de Xénon Oriel de puissance 75W. La lumière est guidée par un faisceau de fibres optiques en silice fondue de 1.6mm de diamètre et de cône d'acceptance $2c=31^\circ$ (Figure 33). La sortie de la fibre est située au foyer image d'une lentille convergente de distance focale $f=19\text{mm}$ et de diamètre utile de 11mm, placée à 12cm de l'échantillon qui envoie un faisceau de lumière quasi parallèle. Pour que le signal optique soit suffisamment intense, le flux lumineux doit être le plus grand possible, ce qui est possible si la fibre est assez large. L'inconvénient que présente le choix d'une telle largeur est que la sortie de la fibre n'est plus tout à fait assimilable à une source ponctuelle. Le faisceau émergent de la lentille est alors légèrement divergent. La lumière incidente traverse la lame de verre contenant la solution de colloïdes. L'ensemble est réglé en incidence normale, de telle sorte que la lumière réfléchie sur la lame de verre soit renvoyée dans la fibre. Ainsi, le trajet suivi par la lumière incidente est parallèle au champ magnétique.

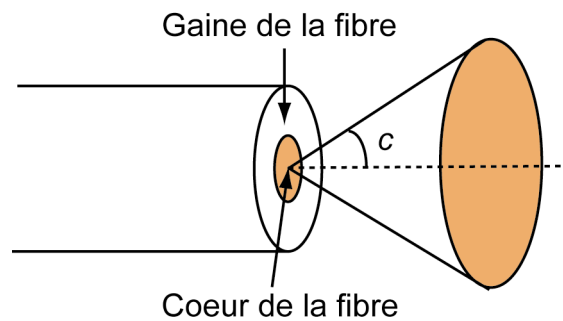


Figure 33 : fibre optique. c est défini comme étant l'angle d'incidence maximum que peut avoir la lumière pour se propager dans la fibre. Par principe du retour inverse, c 'est aussi l'angle de sortie maximum que peut avoir la lumière qui sort de la fibre. Cet angle dépend essentiellement des indices optiques du cœur et de la gaine.

II.6.4. Montage optique : choix de la rétrodiffusion

La lumière diffusée est collectée dans une seconde fibre optique de diamètre $d=0.6\text{mm}$, de cône d'acceptance $2c=22^\circ$ située au foyer image d'une lentille convergente de diamètre 11mm et de distance focale $f=19\text{mm}$, placée à 14.4cm de l'échantillon. Cette fibre est reliée à un spectromètre dans lequel est monté un réseau optique à 400traits/mm dont la longueur de blaze est située à 500nm. Les différentes longueurs d'onde de la lumière incidente sont réfléchies et séparées grâce au réseau puis envoyées sur une caméra Ropper Scientifique Back Illuminated, refroidie par effet Peltier, dont le capteur fournit 1340x100 pixels. Les éléments CCD du capteur sont sensibles dans le spectre visible, entre 350nm et 800nm. C'est ce qui

détermine le choix de l'angle θ entre la fibre émettrice et la fibre collectrice de lumière. En effet, pour des particules de 180nm de diamètre, d'après la loi de Bragg (2.13) :

$$60^\circ > \theta > 0^\circ \quad (2.38)$$

En outre, toujours d'après la loi de Bragg, l'incertitude Δd de la mesure de distance est liée à l'incertitude $\Delta \lambda$ de la mesure de la position du pic de diffraction par :

$$\Delta d = \frac{\Delta \lambda}{n(1 + \cos \theta)} \quad (2.39)$$

Il faut donc que θ soit le plus faible possible pour minimiser l'incertitude de la mesure de distance. Mais il faut aussi que θ soit suffisamment élevé pour ne pas collecter de lumière directement réfléchi sur la première lame de verre de l'échantillon. Dans notre montage, nous avons choisi $\theta=17^\circ$.

II.6.5. Interfaçage et programmation

L'alimentation de la bobine est assurée par un générateur de courant, muni d'une interface IEEE commandée par ordinateur. La communication entre l'ordinateur et la caméra Ropper est assurée par une carte fournie par le constructeur de la caméra.

Le montage expérimental est ensuite interfacé à l'aide du logiciel Labview. Essentiellement, deux programmes sont utilisés au laboratoire. Le premier est dédié à la mesure de profils de forces. Il suffit de rentrer au préalable dans un tableau les différentes intensités électriques avec lesquelles on souhaite alimenter la bobine. Une fois la bobine alimentée, il est nécessaire d'attendre un certain temps pour que les chaînes se forment dans l'échantillon : ce temps est réglable dans le programme. Le temps d'acquisition d'un spectre est aussi une variable que l'on peut choisir. Au cas où le signal est bruité, il est désormais possible d'enregistrer différents spectres et d'en faire la moyenne. À l'écran s'affichent les spectres en continu ; les données brutes sont sauvegardées par ailleurs. Le pic de Bragg est visualisable directement sur le signal brut acquis au niveau du détecteur. Néanmoins, nous montrerons plus loin qu'il peut être nécessaire de traiter le signal. Le programme permet d'enregistrer et de moyennner ces signaux pendant le temps d'intégration et sur un nombre de signaux choisis par l'expérimentateur. À l'écran s'affichent simultanément le signal brut et le signal corrigé. Afin d'éviter toute confusion dans l'enregistrement des données, seules les données brutes sont enregistrées au fur et à mesure de l'expérience ; c'est alors à l'expérimentateur de traiter les courbes comme il le souhaite.

Le second programme est un programme de cinétique qui permet de mesurer les spectres de lumière diffractée en fonction du temps. On indique l'intensité que l'on souhaite imposer dans la bobine. Une fois le champ imposé, le programme enregistre à différents temps les spectres en tenant compte du temps d'intégration et du nombre de spectres utilisés pour calculer la moyenne. Labview permet, à partir du même programme, de commander plusieurs instruments différents et d'effectuer une succession d'opérations complexes. L'inconvénient de ce type de programme réside dans les temps de communication qui sont assez longs : il n'est pas possible d'enregistrer un spectre en moins de 50ms environ. Néanmoins, ceci ne constitue pas actuellement une limitation importante. Si tel était le cas, il conviendrait d'optimiser l'interfaçage et la programmation.

II.6.6. Calibration de la caméra

La calibration est effectuée à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure de la société Avantes. Les longueurs d'onde des raies caractéristiques de la lampe à vapeur de mercure sont connues. Il suffit d'enregistrer un spectre et de les identifier. Ainsi, on établit la correspondance entre chaque pixel de la caméra et la longueur d'onde des photons détectés par celui-ci. Notons l'existence de pics parasites dans le signal mesuré, qui correspondent aux ordres supérieurs d'une raie située dans l'infrarouge. Ces pics disparaissent lorsqu'on place une lame de verre entre la lampe et le spectromètre.

II.7. Signaux mesurés

II.7.1. Signaux bruts

La Figure 34 et la Figure 35 montrent les signaux bruts observés sans échantillon, pour des échantillons contenant de l'eau, des particules de latex calibrées (Duke) de 60nm de diamètre et des colloïdes magnétiques, avec et sans champ magnétique.

La Figure 34 montre tout d'abord que l'intensité collectée au niveau du détecteur sans lumière n'est pas sensiblement différente de celle obtenue avec lumière mais sans échantillon sur le porte-échantillon. Cette vérification est indispensable puisqu'elle montre qu'il n'y a pas de lumière parasite collectée dans la fibre optique. Pour un échantillon ne contenant que de l'eau pure, l'intensité collectée n'est plus égale à celle que l'on a dans le noir. Cette lumière collectée est attribuée à la présence d'impuretés telles que des poussières ou des rayures sur le

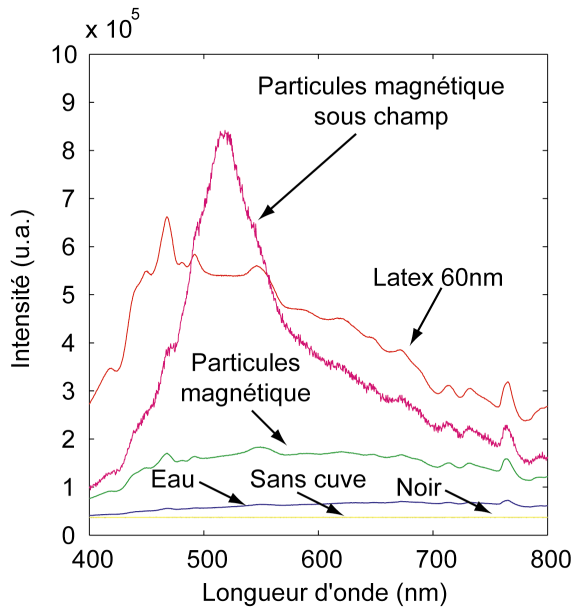


Figure 34 : signaux bruts recueillis sur la caméra, en l'absence de lumière (noir), lorsqu'on ne place pas d'échantillon (sans cuve) et pour différents types d'échantillons : eau pure, particules de latex calibrées et particules magnétiques.

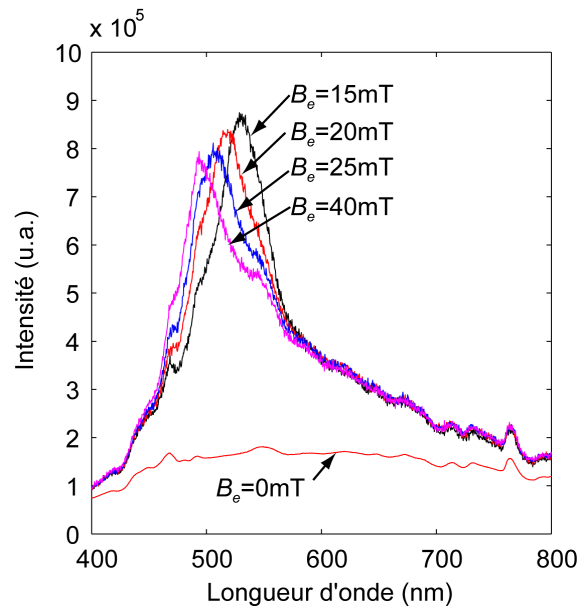


Figure 35 : signaux bruts recueillis pour un échantillon de particules magnétiques sous champ magnétique. On distingue nettement le pic de Bragg qui se déplace vers les faibles longueurs d'onde quand le champ magnétique augmente.

verre ; si les dioptries ne se trouvaient pas dans le volume diffusant, la lumière diffusée par ces impuretés ne seraient pas collectée. Considérons la lumière diffusée par les particules de latex de 60nm de diamètre, soit un diamètre petit devant les longueurs d'onde sondées. L'intensité diffusée croît avec la longueur d'onde pour atteindre un maximum, puis décroît continûment. Dans le cas de diffuseurs de diamètre petit devant la longueur d'onde de la lumière, il a été montré par Rayleigh que l'intensité diffusée dans une direction donnée décroît comme $1/\lambda^4$. Ceci explique qualitativement le fait qu'à partir du maximum l'intensité diffusée décroît quand la longueur d'onde augmente. La raison pour laquelle la lumière diffusée commence d'abord par croître est attribuée à la fonction de réponse de la caméra, dont le rendement quantique n'est pas constant sur toute la gamme spectrale mais diminue fortement aux faibles longueurs d'onde, ainsi qu'à la fonction de réponse du spectromètre. À partir de ces spectres bruts, nous avons cherché à exprimer le signal mesuré, afin d'en extraire une estimation du facteur de structure des chaînes de particules magnétiques.

II.7.2. Traitement des signaux bruts

La Figure 36 résume l'origine de la lumière collectée par la fibre. On distingue trois contributions possibles. La première est celle des particules qui diffusent la lumière du

faisceau incident. Le faisceau incident se réfléchit sur le dioptre eau-air après passage de la lumière dans l'échantillon. Le coefficient de réflexion vaut approximativement $R=4\%$. La lumière réfléchie traverse de nouveau l'échantillon et est de nouveau diffusée par les particules ce qui constitue la seconde contribution. La troisième contribution vient de la diffusion des impuretés (poussières) ou des rayures présentes sur les dioptres.

Pour extraire le facteur de structure des signaux bruts, on mesure les spectres I_{60nm} d'un échantillon de particules de latex de 60nm, I_{eau} d'un échantillon d'eau pure et $I_{B\neq 0}$ le spectre d'un échantillon de particules à champ non nul. On note P_{60nm} le facteur de forme théorique des particules de 60nm de diamètre, $P_{200nm}^{\theta=13^\circ}$ le facteur de forme théorique des particules magnétiques, et S le facteur de structure des chaînes. On montre en annexe 2 que :

$$S \sim \frac{I_{B\neq 0} - I_{eau}}{I_{60nm}} \frac{P_{60nm}}{P_{200nm}^{\theta=13^\circ}} \quad (2.40)$$

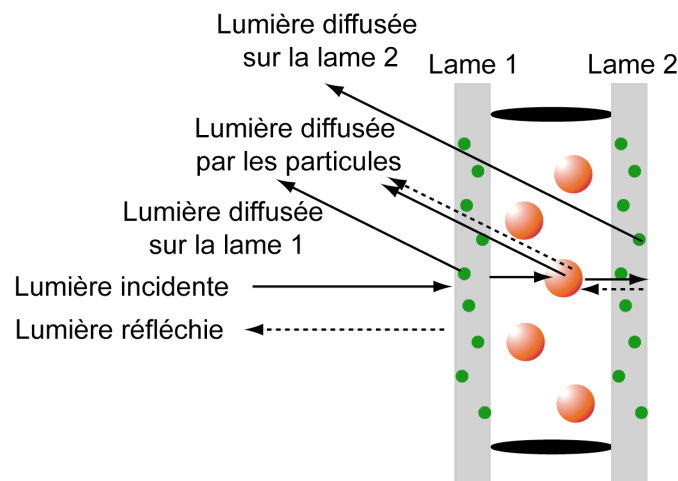


Figure 36 : éléments de l'échantillon diffusant la lumière et contribuant à l'intensité diffusée collectée. Les points dans les lames représentent les impuretés (poussières, rayures) diffusant la lumière au niveau des dioptres.

II.7.3. Allure des signaux traités

Considérons les signaux de la Figure 35, que nous avons traités en respectant la démarche présentée dans le paragraphe précédent. Excepté le pic obtenu à 15mT, le traitement permet d'obtenir un pic de diffraction quasiment symétrique. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 37, la courbe ne tend pas vers 0 de part et d'autre du maximum : ce sont les contributions à la lumière diffusée autres que le facteur de structure qui deviennent prépondérantes (annexe 2).

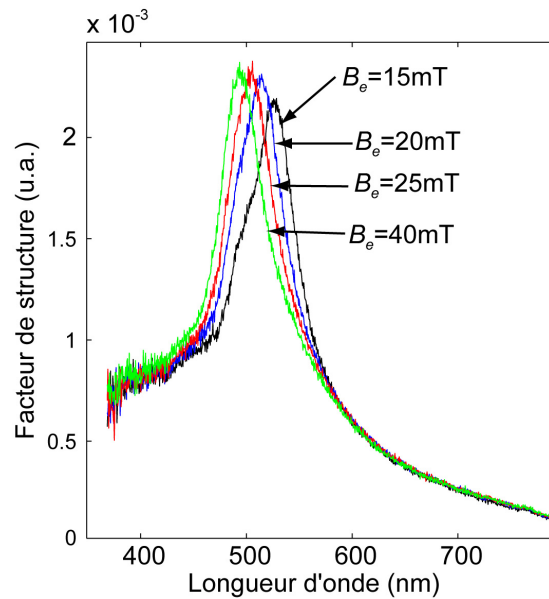


Figure 37 : signaux bruts de la Figure 35 traités afin d’extraire le facteur de structure des chaînes. Les pics obtenus sont quasiment symétriques. Ils ne s’annulent pas de part et d’autre de celui-ci, à cause des réflexions et diffusions non contrôlées sur les dioptries. Lorsque le champ magnétique augmente, les pics de diffractions se décalent vers les faibles longueurs d’onde car les particules dans les chaînes se rapprochent.

II.8. Croissance des pics et croissance des chaînes

II.8.1. Introduction

Le paragraphe précédent a montré que nous pouvions déduire des signaux bruts un pic de diffraction lié au facteur de structure des chaînes. Or ce facteur de structure dépend du nombre de particules alignées dans la chaîne (paragraphe II.4). Il faut donc mesurer la longueur des chaînes pour interpréter le signal mesuré. Dans ce but, étudions la croissance des chaînes sous champ à l’aide d’un microscope. Des particules dans une solution tampon Mes 5mM sont placées dans un champ magnétique de 30mT¹.

¹ Sous le microscope, les chaînes sont placées dans un capillaire rectangulaire épais de 100µm et large de 1mm. Leur croissance s’effectue dans la direction donnée par la largeur du capillaire. Dans le cas de la machine de force, les chaînes croissent dans la direction de l’épaisseur (100µm) Les chaînes les plus longues mesurées au microscope font environ 150 particules, soit une longueur de 30µm, ce qui est plus petit que l’épaisseur de l’échantillon utilisée en machine de force. Dans ces conditions de concentration, la géométrie de l’échantillon dans lequel la croissance est observée influe peu sur le phénomène de croissance.

II.8.2. Observation de la croissance des chaînes au microscope

Un échantillon de particules dans une solution tampon MES à 5mM, $\phi_v=3.02.10^{-3}\%$ est placé directement dans un capillaire et est observé au microscope sous champ magnétique (30mT). Les particules étant très petites et les photos prises fort peu contrastées, les mesures de longueur de chaînes sont effectuées en repérant visuellement les chaînes formées. Les doublets de particules et les particules isolées étant très difficiles à repérer, les longueurs moyennes de chaînes sont probablement surestimées. Pour le même échantillon, nous avons réalisé trois séries de mesures ; une photo est prise toutes les 10s environ, l'expérience totale dure environ 300s. A partir de ces trois séries de mesures, nous avons pu construire l'histogramme de répartition de tailles des chaînes de particules et déduire l'évolution du nombre moyen (Figure 38) de particules par chaîne et l'écart type (Figure 39) du nombre de particules par chaîne en fonction du temps.

La Figure 38 montre que la longueur moyenne et l'écart-type de la longueur des chaînes croissent en fonction du temps. La polydispersité des chaînes, illustrée par la Figure 39, suggère qu'il est très difficile, voire impossible, de déduire, à partir du signal de diffraction, la taille moyenne des chaînes formées en solution.

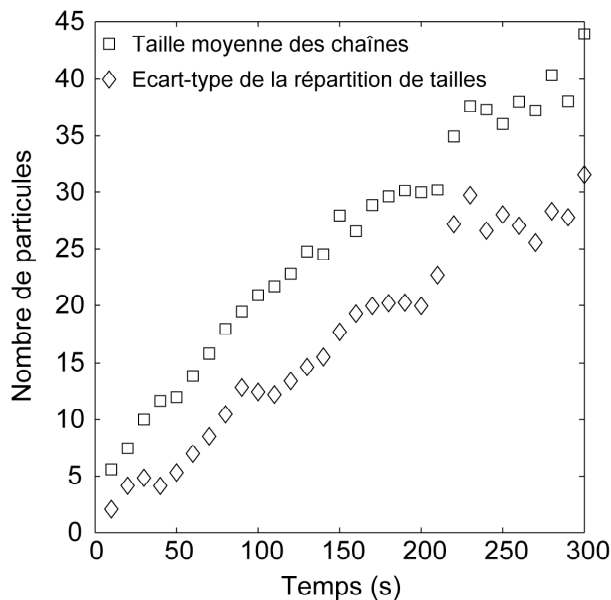


Figure 38 : évolution de la taille moyenne et de l'écart type des chaînes de particules sous champ magnétique en fonction du temps ($B_e=30\text{mT}$, moyenne sur trois mesures)

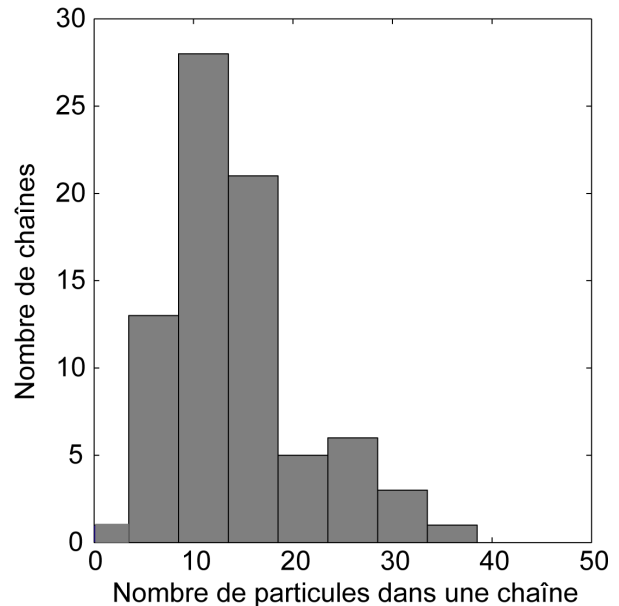


Figure 39 : histogramme de répartition de la longueur des chaînes à partir de 60s ($B_e=30\text{mT}$, moyenne sur trois mesures).

II.8.3. Croissance des pics

II.8.3.a. Phénoménologie

L'automatisation du montage expérimental permet d'étudier l'évolution de l'amplitude du pic et de sa position au cours du temps pour une solution de particules $\phi_v=3.02.10^{-3}\%$ dans une solution tampon MES à 5mM.

Considérons les temps courts de la croissance des pics de diffraction. La Figure 40 montre que le pic de diffraction est détecté au bout d'une seconde. Au bout de 10s, temps qui correspond au premier point que nous avons pu mesurer sur le graphique de la Figure 38, le pic de diffraction est déjà très visible comme le montre la Figure 40. En raison de la petite taille des particules, il est difficile de mesurer la taille moyenne pour des temps plus faibles, mais détecter le début de la croissance dès 1s suggère que cette expérience devrait permettre de détecter la formation de triplets de particules ou même de doublets.

Considérons les temps courts de la croissance des pics de diffraction. L'amplitude du pic de diffraction croît pendant les 50 premières secondes, puis décroît. Le pic se déplace constamment vers les faibles longueurs d'onde. Un pic secondaire apparaît à droite du pic de diffraction (Figure 41).

Les Figure 42 et Figure 43 montrent l'évolution de l'amplitude du pic et de sa position en fonction du temps pour trois champs magnétiques différents. Le temps au bout duquel l'amplitude du pic de diffraction est maximal dépend du champ magnétique et varie entre 30s et 100s. Pour les trois champs, le pic de diffraction se déplace vers les faibles longueurs d'onde avec le temps.

Nous ne pouvons proposer d'explication à l'évolution du pic en fonction du temps. Le pic secondaire est confondu avec le pic de diffraction principale aux temps courts, puis se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Ce pic montre que la structure de la solution de particules évolue au cours du temps. Comme nous l'avons vu dans la partie II.2, les chaînes diffusent très lentement une fois formées. À partir d'un certain temps, les chaînes ne s'agrègent plus aux extrémités, mais latéralement. Les structures créées ne sont plus unidimensionnelles mais bidimensionnelles. Nous avons évalué l'influence de l'agrégation latérale sur le signal de diffraction à l'aide du logiciel présenté dans la partie II.4.

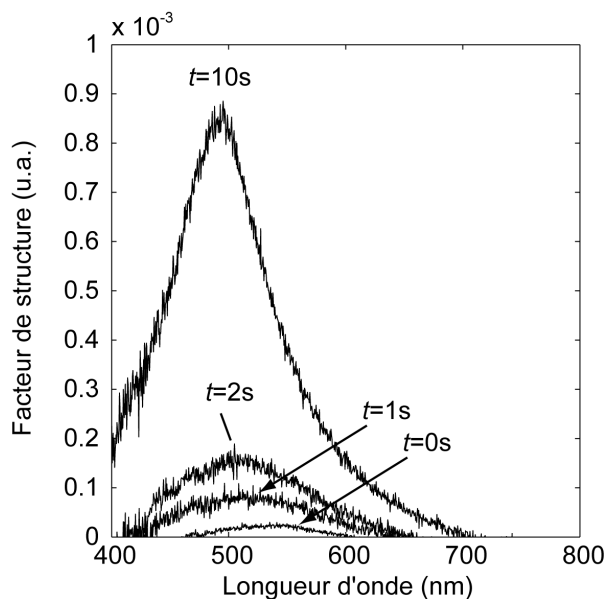


Figure 40 : pic de diffraction aux temps courts. La formation de doublets ou de triplets est détectée.

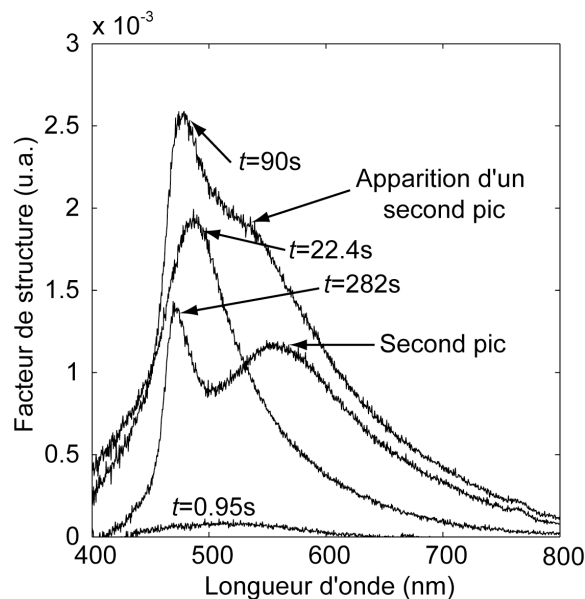


Figure 41 : croissance du pic de diffraction pris à différents temps après avoir appliqué le champ magnétique. Le pic de diffraction commence par croître car la taille moyenne des chaînes croît. Il décroît ensuite. Un pic secondaire apparaît, qui se décale vers la droite au cours du temps. On constate également le décalage du pic de diffraction vers la gauche au cours du temps.

II.8.3.b. Effets de l'agrégation latérale sur le pic de diffraction

La Figure 44 montre les effets de l'agrégation latérale sur le signal de diffraction. Les signaux ont été calculés à l'aide du programme de Mackowski [Mackowski, 1996]. Elle montre que l'agrégation latérale d'une petite chaîne sur une grande chaîne atténue le signal de diffraction. C'est probablement la raison pour laquelle le signal de diffraction décroît à partir d'un certain temps.

II.8.4. Courbes de force

Ces effets de cinétique posent un problème pour construire les profils de force entre les colloïdes. En effet, la distance entre les colloïdes est déduite du pic de diffraction. Or la position du pic de diffraction évolue au cours du temps. A quel moment doit-on enregistrer le spectre de diffraction ? Le modèle de Zhang et Widom [Zhang, 1995] permet de calculer la

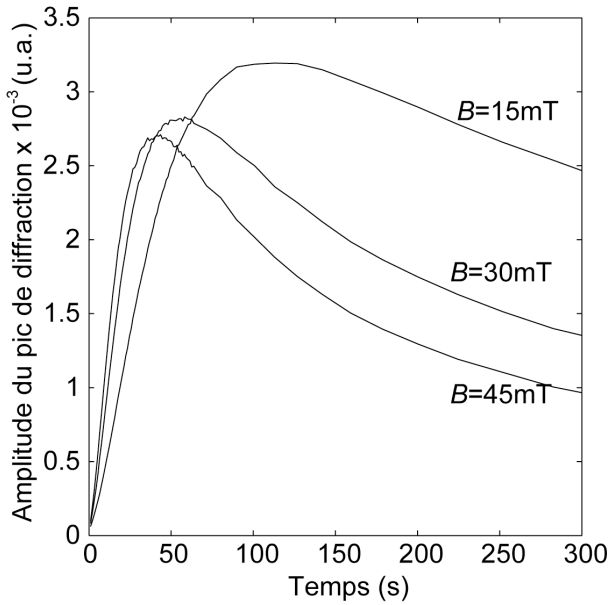


Figure 42 : mesure de l'amplitude du pic de diffraction en fonction du temps.

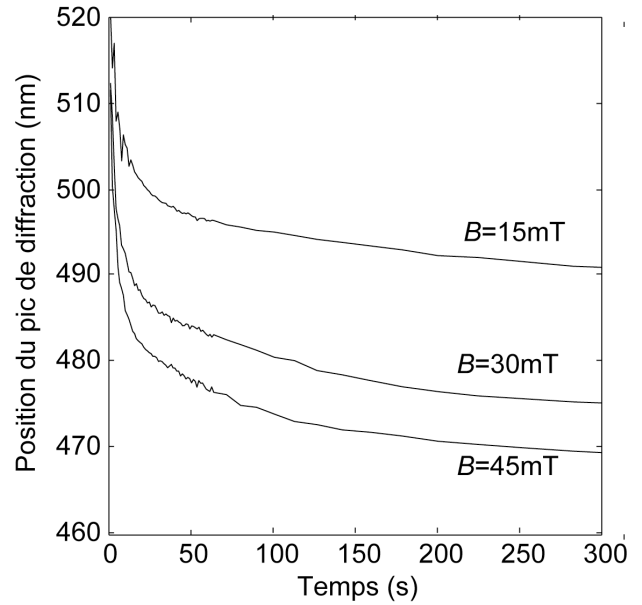


Figure 43 : mesure de la position du pic de diffraction en fonction du temps.

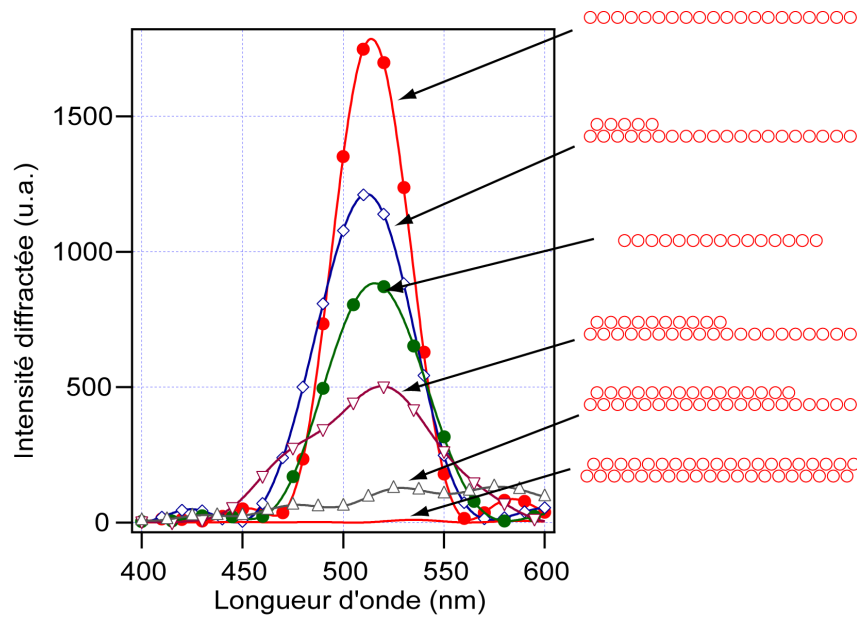


Figure 44 : effets de l'agrégation latérale sur l'intensité diffractée. Elle atténue très fortement l'amplitude du pic de diffraction.

force entre les colloïdes pour des chaînes infinies de particules, il vaut donc mieux attendre le plus longtemps possible pour avoir les chaînes les plus longues possible. Cependant, au bout d'un certain temps, le signal de diffraction décroît, ce qui peut être dû à un changement de structure des chaînes. Comme on ignore l'influence de ce changement de structure sur la

position de pic de diffraction, il semble préférable de ne pas effectuer la mesure dans la zone où celui-ci décroît. Nous avons donc choisi d'enregistrer les spectres au moment où l'amplitude du pic de diffraction est maximum. Nous avons mesuré ainsi les profils de forces colloïdales de trois solutions de particules dans une solution tampon MES (pH=7) à différentes forces ioniques (2mM, 5mM, 10mM). Les particules sont stabilisées par les charges des groupements carboxyliques présents à leur surface. Pour construire ces profils, nous appliquons (2.12) : $F_{mag}^{att}(d, B) + F_{vdw}^{att}(d) = F^{rep}(d)$. Pour calculons la force magnétique nous appliquons le modèle de Widom et Zhang (2.23) :

$$F_{mag}(d) = \frac{3\zeta(3)\mu_0 m^2}{2\pi d^4} \quad \text{avec} \quad m = \frac{4\pi a^3 \chi B_e}{3\mu_0 \left(1 - \frac{4/3 \chi \zeta(3) a^3}{d^3}\right)}$$

Enfin, pour traiter la force de Van der Waals, nous appliquons la théorie de Lifshitz, qui permet de calculer la constante de Hamaker [Israelachvili, 1992]:

$$F_{vdw} = \frac{Ha}{12(d-2a)^2} \quad \text{avec} \quad H = \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_{eau}}{\varepsilon_p + \varepsilon_{eau}} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_p^2 - n_{eau}^2)^2}{(n_p^2 + n_{eau}^2)^{3/2}} \quad (2.41)$$

où ε_p et ε_{eau} désignent respectivement la partie réelle de la constante diélectrique des particules et de l'eau, n_p et n_{eau} sont les indices de réfraction des particules et de l'eau, h est la constante de Planck et ν_e est la fréquence de plasma d'un gaz d'électrons. Dans la partie I.3, consacrée à la caractérisation des particules, nous avons mesuré le rayon des particules a , la susceptibilité des particules χ , les indices réel et imaginaire des particules. La mesure du spectre de diffraction donne d ; nous pouvons donc calculer la force magnétique et la force de Van der Waals et construire les profils de force. Les profils expérimentaux sont comparés aux profils théoriques électrostatiques obtenus avec le potentiel de surface ϕ_0 comme seul paramètre ajustable (Figure 45). L'accord est très bon et montre que le critère retenu pour mesurer la distance est raisonnable.

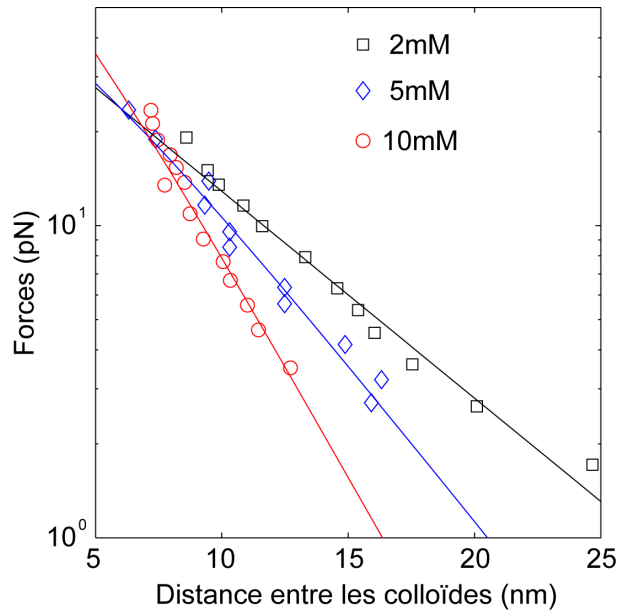


Figure 45 : profils de forces électrostatiques entre colloïdes chargés. Les profils sont mesurés dans des solutions à différentes forces ioniques. Les traits pleins sont les profils de force obtenus avec le potentiel de surface comme seul paramètre ajustable. (2mM : $\phi_0 = -31.6\text{mV}$, 5mM : $\phi_0 = -36.3\text{mV}$, 10mM : $\phi_0 = -41.4\text{mV}$)

II.8.5. Conclusion

Les efforts de caractérisation et le montage optique nous permettent donc de mesurer des profils de force. Même si le pic de diffraction ne reste pas constamment à la même position, il suffit d'enregistrer les spectres quand l'amplitude du pic est maximale, avant le début de l'agrégation latérale.

II.9. Conclusion générale

II.9.1. Elaboration d'une méthodologie

Nous avons donc présenté les différentes étapes qui sont indispensables pour mesurer des forces entre des colloïdes magnétiques. Il faut rendre la solution de colloïdes la plus monodisperse possible, déterminer la taille moyenne des particules en solution, la concentration de la solution, la densité des particules, la susceptibilité magnétique des particules puis leur indice optique. Ensuite, à l'aide du montage optique que nous avons conçu, nous pouvons enregistrer des spectres de diffraction. La mesure de la distance est déduite des spectres obtenus quand l'intensité du pic de diffraction est maximale. En appliquant la loi de Bragg puis le modèle de Zhang et Widom [Zhang, 1995], nous pouvons mesurer des profils de forces électrostatiques qui corroborent les profils de forces calculés

théoriquement. Cette méthodologie nous permet donc de mesurer des profils de forces entre colloïdes.

II.9.2. Comparaison des différentes techniques

Afin de comparer les différentes techniques, il faut estimer la précision de la mesure de distance entre les colloïdes. Deux phénomènes altèrent la mesure absolue de la distance. Le premier est lié à l'écart entre la position du pic de diffraction calculée à l'aide du programme de Mackowski [Mackowski, 1996] et la position calculée à l'aide de la formule de Bragg. Nous déduisons la distance entre les colloïdes en appliquant la formule de Bragg. Or il existe un écart entre la position du pic de diffraction prévue par la formule de Bragg et la position du pic de diffraction prévue par le calcul numérique. En appliquant la formule de Bragg, nous surestimons la distance entre les colloïdes de 2nm au maximum.

Le second est lié à la dérive du pic de diffraction vers les faibles longueurs d'onde. Nous avons choisi de mesurer la distance quand l'amplitude du pic de diffraction est maximum. La dérive de la position du pic quand son amplitude est maximale est de 5nm, soit une incertitude d'environ 2nm sur la distance centre à centre. Nous estimons donc commettre une erreur absolue systématique sur la distance entre les colloïdes de 4nm. Cette erreur correspond à une erreur systématique sur la force qui vaut au maximum 0.8pN.

Nous estimons la résolution de l'appareil en effectuant plusieurs mesures dans les mêmes conditions. La dispersion des mesures de distance permet d'estimer la résolution de l'appareil à 1nm. Ceci correspond à l'écart entre les points expérimentaux et les courbes théoriques de la Figure 45. La résolution sur la mesure de force est donc estimée à 0.2pN. Ainsi la résolution de notre technique est : $R_{MCT} \sim 7.10^{-7} \text{J.m}^{-2}$.

Notre technique n'est donc pas adaptée à la mesure de distances absolues car nous ne savons pas interpréter la dérive du signal. En revanche elle permet de mesurer des variations de distance avec une résolution de 1nm et des variations de force avec une résolution de 0.2pN. Elle est donc comparable à l'AFM qui ne permet pas non plus de mesurer des distances absolues.

Nous pouvons donc comparer les différentes techniques :

Technique	Résolution en distance	Résolution en force	Résolution en énergie par unité de surface	Avantages	Inconvénient
SFA	0.1nm	Entre $5.10^{-9}N$ et $5.10^{-6}N$	Entre 4.10^{-8} et $2.10^{-6}J.m^{-2}$	Mesure absolue de distance	Difficile à mettre en œuvre
AFM	0.1nm	$10^{-12}N$	$1.6.10^{-6} J.m^{-2}$	Commercial, simple à utiliser	Pas de mesure de la distance entre la surface et la pointe
TIRM	1nm	$10^{-14}N$	$10^{-10}J.m^{-2}$	Technique non invasive	L'énergie thermique est la sonde, ne permet pas de mesurer des forces élevées
Pinces optiques	20nm	$10^{-15}N$	$9.10^{-10}J.m^{-2}$	Mesure directe de forces entre colloïdes	Ne permet de mesurer que des forces à longue portée
MCT	1nm	$2.10^{-13}N$	$7.10^{-7}J.m^{-2}$	Simple à mettre en œuvre. Mesure directe de forces entre colloïdes. Permet de mesurer des forces élevées	Impossibilité de mesurer des forces attractives Incertitude sur la mesure absolue de distance

II.9.3. Applications et perspectives

Notre montage expérimental a déjà donné lieu à quelques applications. Anne Koenig a mis au point la fabrication de chaînes de particules liées par des doubles brins d'ADN. Elle est parvenue également à caractériser le nombre de brins moyens attachés entre les billes. À l'aide de cette technique, elle a mesuré des profils de force entre les particules dont elle a déduit les propriétés élastiques des brins d'ADN (annexe 3). Une thèse débute au laboratoire sur l'application de la MCT à l'étude de la croissance de polymères d'actine greffés sur les particules.

Enfin, l'entreprise Dynal souhaite utiliser cette technique pour caractériser l'état de surface des particules qu'elle synthétise. Les particules que fournit cette entreprise ont un diamètre de $1\mu m$. Nous souhaitons mesurer optiquement la distance entre des particules dans une chaîne à l'aide d'un microscope, puis calculer la force comme précédemment. Expliquons brièvement

pourquoi les mesures de distance seront effectuées à l'aide d'un microscope. Quand le faisceau lumineux arrive sur la chaîne de particules, celles-ci diffusent la lumière dans l'espace puis les intensités diffusées interfèrent et créent le signal de diffraction. La fibre collectrice doit être placée dans une direction où chaque particule diffuse la lumière. Ainsi le signal collecté est intense. Nous avons vu dans le paragraphe II.4.2 que la fonction $P(\theta)$ [Bohren, 1983], appelée facteur de forme, correspond à l'intensité diffusée par une particule isolée dans toutes les directions de l'espace. Nous avons représenté sur la Figure 46 l'intensité diffusée $P(\theta)$ par une sphère de diamètre $1\mu\text{m}$ dans les différentes directions de l'espace. On constate que la plus grande partie de la lumière est diffusée « vers l'avant ». Pour observer un signal de diffraction, il faut se placer à l'endroit où les particules diffusent. Or les particules diffusent dans la même direction que celle du faisceau incident : le signal de diffraction serait donc noyé dans le faisceau incident. C'est pourquoi nous avons décidé de mesurer la distance entre les particules par traitement d'image au microscope. La Figure 47 montre un profil force-distance obtenu par cette méthode. En collaboration avec l'entreprise Dynal, nous avons maintenant le projet de construire un prototype permettant de mesurer des forces entre ces colloïdes au microscope.

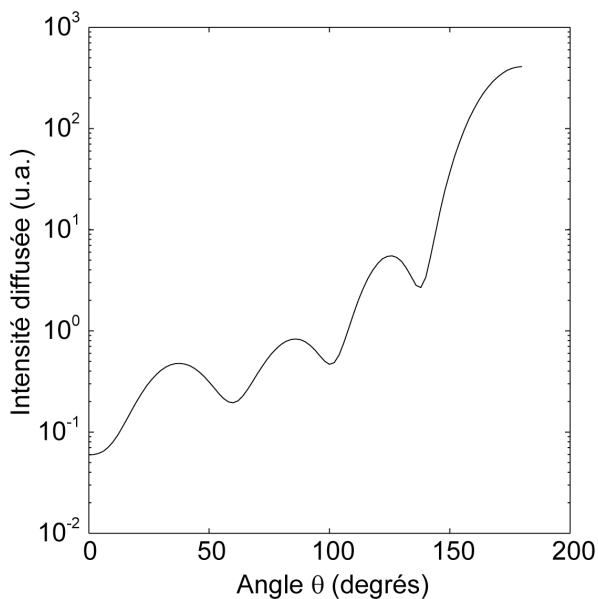


Figure 46 : intensité diffusée par une sphère de diamètre $1\mu\text{m}$ éclairée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est $\lambda=500\text{nm}$.

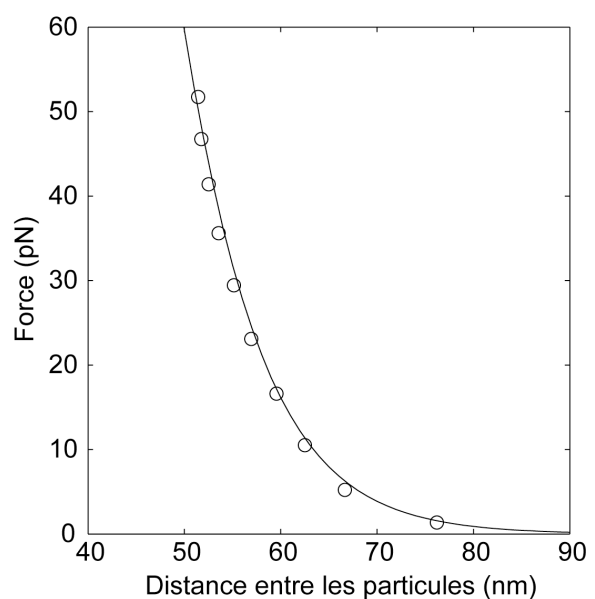


Figure 47 : profil force-distance obtenu à l'aide d'un microscope. Les cercles sont des points expérimentaux, le trait continu correspond au calcul d'un profil de force électrostatique. La force ionique de la solution est 2mM .

II.10. Bibliographie

- Bao G. and Suresh S. (2003). "Cell and molecular mechanics of biological materials." *Nature Materials* **2**: 715.
- Batchelor G. K. (1970). "Slender-Body Theory for Particles of Arbitrary Cross-Section in Stokes Flow." *Journal of Fluid Mechanics* **44**: 419.
- Binnig G., Gerber C., Stoll E., Albrecht T. R. and Quate C. F. (1987). "Atomic Resolution with Atomic Force Microscope." *Europhysics Letters* **3**: 1281.
- Binnig G., Quate C. F. and Gerber C. (1986). "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters* **56**: 930.
- Blomberg E., Claesson P. M. and Froberg J. C. (1998). "Surfaces coated with protein layers: a surface force and ESCA study." *Biomaterials* **19**: 371.
- Bohren C. F. and Huffman D. R. (1983). "Absorption and Scattering of Light by Small Particles". New-York, Wiley Science.
- Bongrand P. (1999). "Ligand-receptor interactions." *Reports on Progress in Physics* **62**: 921.
- Boulbitch A., Guttenberg Z. and Sackmann E. (2001). "Kinetics of membrane adhesion mediated by ligand-receptor interaction studied with a biomimetic system." *Biophysical Journal* **81**: 2743.
- Brunet E., Degre G., Okkels F. and Tabeling P. (2005). "Aggregation of paramagnetic particles in the presence of a hydrodynamic shear." *Journal of Colloid and Interface Science* **282**: 58.
- Cabane B. and Hénon S. (2003). "Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels." Paris, Belin.
- Calderon F. L., Stora T., Monval O. M., Poulin P. and Bibette J. (1994). "Direct Measurement of Colloidal Forces." *Physical Review Letters* **72**: 2959.
- Chew H., Wang D. S. and Kerker M. (1979). "Elastic-Scattering of Evanescent Electromagnetic-Waves." *Applied Optics* **18**: 2679.
- Clausen-Schaumann H., Seitz M., Krautbauer R. and Gaub H. E. (2000). "Force spectroscopy with single bio-molecules." *Current Opinion in Chemical Biology* **4**: 524.

Climent E., Maxey M. R. and Karniadakis G. E. (2004). "Dynamics of self-assembled chaining in magnetorheological fluids."
Langmuir **20**: 507.

Cocco S., Marko J. F. and Monasson R. (2003). "Slow nucleic acid unzipping kinetics from sequence-defined barriers."
European Physical Journal E **10**: 153.

Crocker J. C. and Grier D. G. (1994). "Microscopic Measurement of the Pair Interaction Potential of Charge-Stabilized Colloid."
Physical Review Letters **73**: 352.

Crocker J. C. and Grier D. G. (1996). "Methods of digital video microscopy for colloidal studies."
Journal of Colloid and Interface Science **179**: 298.

Derjaguin B. V. (1934). *Kolloid Zeitung* **69**: 155.

Derjaguin B. V. and Landau L. (1941). "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes."
Acta Physicochimica **14**: 633.

Dimitrova T. D. and Leal-Calderon F. (1999). "Forces between emulsion droplets stabilized with Tween 20 and proteins."
Langmuir **15**: 8813.

Ducker W. A., Senden T. J. and Pashley R. M. (1992). "Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope."
Langmuir **8**: 1831.

Espert R., Omarjee P., Bibette J., Calderon F. L. and Mondain-Monval O. (1998). "Forces between liquid interfaces in the presence of polymer: Concentration, solvent, and mass effects."
Macromolecules **31**: 7023.

EssevazRoulet B., Bockelmann U. and Heslot F. (1997). "Mechanical separation of the complementary strands of DNA."
Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **94**: 11935.

Evans E. (1998). "Energy landscapes of biomolecular adhesion and receptor anchoring at interfaces explored with dynamic force spectroscopy."
Faraday Discussions **111**: 1.

Fermigier M. and Gast A. P. (1992). "Structure Evolution in a Paramagnetic Latex Suspension."
Journal of Colloid and Interface Science **154**: 522.

Fraden S., Hurd A. J. and Meyer R. B. (1989). "Electric-Field-Induced Association of Colloidal Particles."

Physical Review Letters **63**: 2373.

Harlepp S., Marchal T., Robert J., Leger J. F., Xayaphoummine A., Isambert H. and Chatenay D. (2003). "Probing complex RNA structures by mechanical force."
European Physical Journal E **12**: 605.

Heuberger M., Luengo G. and Israelachvili J. N. (1997). "Topographic information from multiple beam interferometry in the Surface Forces Apparatus."
Langmuir **13**: 3839.

Hodges C. S. (2002). "Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids."
Advances in Colloid and Interface Science **99**: 13.

Israelachvili J. (1992). "Intermolecular & Surface Forces". London

Israelachvili J. and Tabor D. (1972). "Measurement of Vanderwaals Dispersion Forces in Range 1.5 to 130 Nm."
Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **331**: 19.

Israelachvili J. N. (1973). "Thin film studies using multiple beam interferometry."
Journal of Colloids and Interface Science **44**: 259.

Klingenberg D. J., Zukoski C. F. and Hill J. C. (1993). "Kinetics of Structure Formation in Electrorheological Suspensions."
Journal of Applied Physics **73**: 4644.

Koenig A., Hebraud P., Gosse C., Dreyfus R., Baudry J., Bertrand E. and Bibette J. (2005). "Magnetic force probe for nanoscale biomolecules."
Physical Review Letters **95**: 128301.

Lakey J. H. and Raggett E. M. (1998). "Measuring protein--protein interactions."
Current Opinion in Structural Biology **8**: 119.

Leckband D. and Israelachvili J. (2001). "Intermolecular forces in biology."
Quarterly Reviews of Biophysics **34**: 105.

Leckband D. E., Kuhl T. L., Wang H. K., Muller W., Herron J. and Ringsdorf H. (2000). "Force probe measurements of antibody-antigen interactions."
Methods-a Companion to Methods in Enzymology **20**: 329.

Leckband D. E., Schmitt F. J., Israelachvili J. N. and Knoll W. (1994). "Direct Force Measurements of Specific and Nonspecific Protein Interactions."
Biochemistry **33**: 4611.

Mackowski D. W. and Mishchenko M. I. (1996). "Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres."
Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision **13**: 2266.

Miyazima S., Meakin P. and Family F. (1987). "Aggregation of Oriented Anisotropic Particles."
Physical Review A **36**: 1421.

Mondain-Monval O., Espert A., Omarjee P., Bibette J., Leal-Calderon F., Philip J. and Joanny J. F. (1998). "Polymer-induced repulsive forces: Exponential scaling."
Physical Review Letters **80**: 1778.

Mondain-Monval O., Leal-Calderon F. and Bibette J. (1996). "Forces between emulsion droplets: Role of surface charges and excess surfactant."
Journal De Physique II **6**: 1313.

Montagne F., Braconnot S., Mondain-Monval O., Pichot C. and Elaissari A. (2003). "Colloidal and physicochemical characterization of highly magnetic O/W magnetic emulsions."
Journal of Dispersion Science and Technology **24**: 821.

Montagne F., Mondain-Monval O., Pichot C., Mozzanega H. and Elaissari A. (2002). "Preparation and characterization of narrow sized (o/w) magnetic emulsion."
Journal of Magnetism and Magnetic Materials **250**: 302.

Pérez J.-P. (1996). "Optique, fondements et applications". Paris, Masson.

Pérez J.-P., Carles R. and Fleckinger R. (1997). "Electromagnétisme, fondements et applications." Paris, Masson.

Philip J., Gnanaprakash G., Jayakumar T., Kalyanasundaram P. and Raj B. (2003). "Three distinct scenarios under polymer, surfactant, and colloidal interaction."
Macromolecules **36**: 9230.

Philip J., Jaykumar T., Kalyanasundaram P., Raj B. and Mondain-Monval O. (2002). "Effect of polymer-surfactant association on colloidal force."
Physical Review E **66**: 011406.

Philip J., Prakash G. G., Jaykumar T., Kalyanasundaram P., Mondain-Monval O. and Raj B. (2002). "Interaction between emulsion droplets in the presence of polymer-surfactant complexes."
Langmuir **18**: 4625.

Philip J., Prakash G. G., Jaykumar T., Kalyanasundaram P. and Raj B. (2002). "Stretching and collapse of neutral polymer layers under association with ionic surfactants."
Physical Review Letters **89**: 268301.

Pierres A., Benoliel A. M. and Bongrand P. (1998). "Interactions between biological surfaces."
Current Opinion in Colloid & Interface Science **3**: 525.

Prieve D. C. (1999). "Measurement of colloidal forces with TIRM."
Advances in Colloid and Interface Science **82**: 93.

- Prieve D. C., Luo F. and Lanni F. (1987). "Brownian-Motion of a Hydrosol Particle in a Colloidal Force-Field."
Faraday Discussions **83**: 297.
- Prieve D. C. and Walz J. Y. (1993). "Scattering of an Evanescent Surface-Wave by a Microscopic Dielectric Sphere."
Applied Optics **32**: 1629.
- Promislow J. H. E., Gast A. P. and Fermigier M. (1995). "Aggregation Kinetics of Paramagnetic Colloidal Particles."
Journal of Chemical Physics **102**: 5492.
- Russel W. B., Saville D. A. and Schowalter W. R. (1989). "Colloidal Dispersions".
Cambridge, Cambridge University Press.
- Senden T. J. (2001). "Force microscopy and surface interactions."
Current Opinion in Colloid & Interface Science **6**: 95.
- Smith S. B., Finzi L. and Bustamante C. (1992). "Direct Mechanical Measurements of the Elasticity of Single DNA-Molecules by Using Magnetic Beads."
Science **258**: 1122.
- Smoluchowski M. v. (1917). "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationkinetik kolloider Lösungen."
Zeitschrift für Physikalische Chemie **92**: 129.
- Tabor D. and Winterton R. H. (1968). "Surface Forces - Direct Measurement of Normal and Retarded Van Der Waals Forces."
Nature **219**: 1120.
- Tabor D. and Winterton R. H. (1969). "Direct Measurement of Normal and Retarded Van Der Waals Forces."
Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **312**: 435.
- Vanderhoff J. W., Vitkuske J. F., Bradford E. B. and Alfrey T. (1956). "Some Factors Involved in the Preparation of Uniform Particle Size Latexes."
Journal of Polymer Science **20**: 225.
- Verwey E. J. and Overbeek J. T. G. (1948). "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids".
New-York, Elsevier.
- Zhang H. and Widom M. (1995). "Field-Induced Forces in Colloidal Particle Chains."
Physical Review E **51**: 2099.
- Zhu C. (2000). "Kinetics and mechanics of cell adhesion."
Journal of Biomechanics **33**: 23.

III FILAMENTS MAGNÉTIQUES : APPLICATION À LA CONCEPTION DE MICRONAGEURS ARTIFICIELS

III.1. Présentation : la nage à bas nombre de Reynolds

La propulsion de certains organismes vivants est une condition nécessaire à leur survie. Elle leur permet en effet de se déplacer dans leur environnement pour découvrir un milieu qui leur est favorable. La sélection naturelle a permis le développement de moyens de propulsion variés, adaptés au milieu dans lequel l'organisme évolue. Ces moyens de propulsion ont néanmoins, à toutes échelles et dans tous les environnements, des points communs : ils correspondent dans la plupart des cas à des déformations périodiques du corps qui prend appui sur l'environnement pour se mouvoir. L'exemple qui nous est le plus proche est celui de l'être humain qui avance de manière répétitive ses jambes, ce qui permet au pied de prendre appui sur le sol. Les oiseaux prennent appui sur l'air pour voler, quant aux poissons, ils poussent l'eau derrière eux pour nager. Dans ces deux derniers exemples, les battements de l'aile ou de la queue créent des circulations du fluide environnant qui permettent aux animaux de se propulser. Dans un grand nombre de cas, les forces mises en jeu sont d'origine essentiellement inertielle et le fait que le fluide environnant soit visqueux importe peu. En revanche, pour les organismes petits tels que les spermatozoïdes ou les bactéries, les forces qu'un battement imprime au fluide environnant ne sont pas suffisantes pour induire des effets inertiels. Seuls les effets dus à la viscosité doivent être pris en considération, ce qui explique que les moyens de propulsion utilisés par ces organismes diffèrent profondément de ceux utilisés par les oiseaux ou les poissons. En mécanique des fluides, le nombre de Reynolds permet d'évaluer si le phénomène prédominant est la viscosité ou l'inertie. Il est défini par :

$$R_e = \frac{\rho L v}{\eta} = \frac{\text{forces inertielle}}{\text{forces visqueuses}} \quad (3.1)$$

où L est la longueur caractéristique de l'objet, v sa vitesse, η est la viscosité du fluide environnant et ρ sa masse volumique

Lorsque le nombre de Reynolds est petit devant 1, les effets visqueux prédominent, et le régime est dit visqueux. Dans le cas inverse, le régime est inertiel. L'être humain vit dans le régime inertiel, qu'il se trouve dans l'eau ou dans l'air ($R_e=10^6$). Avoir une intuition de la nage en régime visqueux n'est pas aisé : il faut tenter d'imaginer nager dans un liquide aussi

visqueux que le miel en ne bougeant les bras qu'à 1cm/s, et il ne faut plus espérer avancer en poussant le fluide derrière soi. Malgré cette difficulté apparente, de nombreux organismes cellulaires de taille micrométrique parviennent à se propulser, alors que le nombre de Reynolds associé à leur mouvement est très faible devant 1. Ils vivent et se déplacent donc dans ce monde où le régime est visqueux.

Nous nous intéresserons d'abord à ces organismes microscopiques, afin de décrire et de comprendre les moyens inventés par la nature pour leur assurer la possibilité de nager. Nous verrons ensuite qu'à partir de chaînes de colloïdes magnétiques assemblés sous champ magnétiques, nous pouvons fabriquer des filaments flexibles magnétiques. Nous consacrerons ensuite ce chapitre à l'étude du comportement dynamique de ces filaments magnétiques flexibles sous champ magnétique statique et dynamique. Enfin, nous utiliserons les filaments magnétiques flexibles pour construire des nageurs à l'échelle microscopique.

III.1.1. Présentation de micro-nageurs naturels

Une bactérie doit pouvoir se propulser, d'une part pour trouver rapidement de la nourriture, d'autre part pour pouvoir quitter rapidement un environnement qui lui est hostile. *Escherichia Coli* par exemple, longue de $2\mu\text{m}$, se déplace à la vitesse, impressionnante pour sa taille, de $20\text{-}30\mu\text{m/s}$. Elle possède quatre ou cinq flagelles longs de $10\mu\text{m}$ environ et larges de 14nm . Ces flagelles sont des structures hélicoïdales rigides mises en mouvement par des moteurs présents à la surface de la bactérie (Figure 48) [Berg, 1973; Purcell, 1997; Berg, 2000]. Une fois mis en mouvement, ces flagelles s'associent et forment des faisceaux comme le montre la Figure 49. Il arrive également parfois qu'un des moteurs se mette à tourner dans le sens opposé aux autres moteurs, ce qui change le sens de rotation du flagelle associé à ce moteur [Bray, 1992]. Ceci engendre la dissociation du faisceau de flagelles et stoppe la progression de la bactérie. Après ce temps d'arrêt, la bactérie se remet alors à nager, souvent dans une autre direction. Ce comportement erratique lui permet en fait d'explorer tout l'espace, bien plus rapidement que si elle diffusait simplement [Bray, 1992], et donc éventuellement de trouver un environnement qui lui est favorable. Jusqu'à très récemment, les mécanismes par lesquels les flagelles s'associaient demeuraient inconnus. Kim et al [Kim, 2003] ont montré expérimentalement, en reproduisant le mouvement de flagelles macroscopiques dans un bain de glycérine, que les interactions hydrodynamiques entre les flagelles suffisent à expliquer leur association.

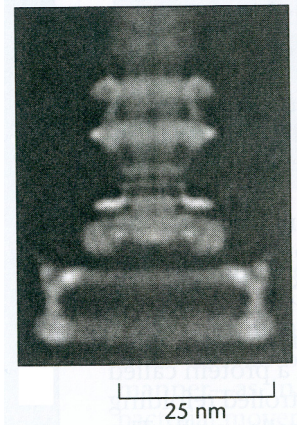


Figure 48 : moteur présent à la surface des bactéries qui met un flagelle en mouvement (photo prise au microscope électronique à balayage) [Bray, 1992].



Figure 49 : bactérie Escherichia Coli. Des moteurs présents à la surface de la bactérie lui permettent de mettre en mouvement ses flagelles. Lorsque tous les moteurs tournent dans le même sens, les flagelles s'associent en faisceau. [Bray, 1992].

Outre les bactéries, les cellules eucaryotes telles que les protozoaires ou les spermatozoïdes se propulsent également à l'aide de flagelles. Ces flagelles sont néanmoins beaucoup plus larges et plus longs que ceux des bactéries. En effet, la longueur typique d'un spermatozoïde de mammifère est de $70\mu\text{m}$ et sa largeur est de $0.8\mu\text{m}$. Contrairement au flagelle de la bactérie, qui est mis en mouvement par un seul moteur situé sur la bactérie elle-même, les flagelles des cellules eucaryotes possèdent leur propre machinerie. Ils sont en fait composés de neuf doublets de microtubules assemblés de manière cylindrique autour d'un autre doublet [Satir, 1965; Satir, 1968]. Des protéines attachent entre eux les doublets. Il existe entre ces doublets des moteurs moléculaires, les dynéines, dont l'activité induite par l'ATP fait glisser dans chaque doublet une microtubule par rapport à l'autre [Brokaw, 1975]. Or celles-ci ne peuvent glisser que de manière très limitée l'une par rapport à l'autre car d'autres protéines les en empêchent. Ainsi, sous l'effet des forces internes dues aux dynéines, les filaments de microtubules se courbent. Ce mécanisme complexe, faisant intervenir à la fois les doublets de microtubules, les protéines qui les attachent ensemble et les moteurs moléculaires, parvient à engendrer la propagation d'onde au niveau du flagelle. Comme c'est souvent le cas dans la nature il existe en fait une grande variété d'ondes différentes qui dépendent du type de cellules considérées [Brennen, 1977].

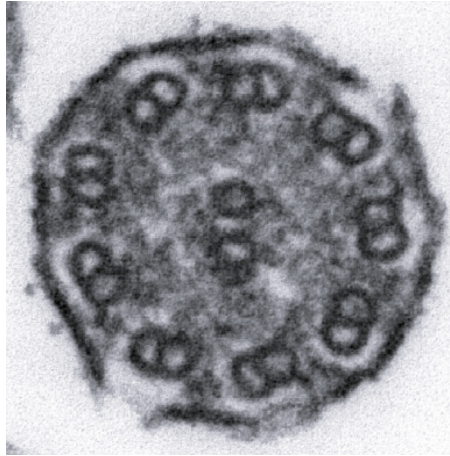


Figure 50 : coupe du flagelle d'un spermatozoïde de mammifère. On y distingue très nettement l'assemblage cylindrique de doublet de microtubules autour d'un doublet central (photo prise au microscope électronique à balayage). Entre les paires se trouvent les dynéines qui tentent de faire glisser les microtubules les unes par rapport aux autres. On peut y distinguer aussi les protéines qui lient les microtubules entre-elles au sein d'un même doublet. (L. Howard, Dartmouth College, USA)

Dans le cas des cellules eucaryotes, on rencontre une onde plane, une onde hélicoïdale, et parfois même une combinaison des deux. L'onde se propage principalement de la cellule vers l'extrémité du flagelle, ce qui engendre dans la plupart des cas une vitesse de propulsion dans la direction opposée à celle de l'onde. Le rapport entre la longueur du filament et la longueur d'onde est d'environ 2, comme le montre par exemple la Figure 51. Même parmi les mammifères, les spermatozoïdes ont des formes extrêmement variées, comme le montre la Figure 53. A titre d'exemple, le spermatozoïde humain est long de $36\mu\text{m}$ et se déplace à l'aide d'une onde tridimensionnelle à environ $50\mu\text{m/s}$, tandis que celui du bœuf est long de $59\mu\text{m}$ et avance à $135\mu\text{m/s}$. On retrouve cette même structure ailleurs dans la nature ; les cils (Figure 52) sont des filaments flexibles plus courts que les flagelles. Ils sont situés à la surface de certains organismes, ou même d'organes tels que la paroi des bronches. Ils sont animés d'un mouvement proche de celui de la brasse (Figure 58) qui permet d'engendrer des forces propulsives, mais aussi de mélanger le fluide environnant ou de déplacer le fluide. Il a été observé qu'une assemblée de cils se synchronise [Brennen, 1977]. L'origine de cette synchronisation demeure inconnue : elle serait soit due à un signal chimique, soit aux interactions hydrodynamiques.

Citons enfin le cas de l'algue *Chlamydomonas* qui possède deux flagelles pouvant être animés d'un mouvement soit flagellaire, soit ciliaire, selon l'environnement dans lequel l'algue se trouve [Ringo, 1967].

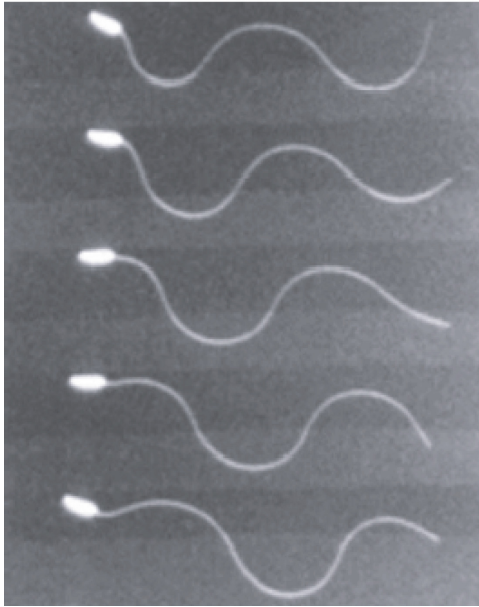


Figure 51 : nage d'un spermatozoïde humain long d'environ 40µm. On distingue très nettement la propagation d'une onde de déformation au niveau du flagelle. (C. J. Brokaw, California Institute of Technologie)

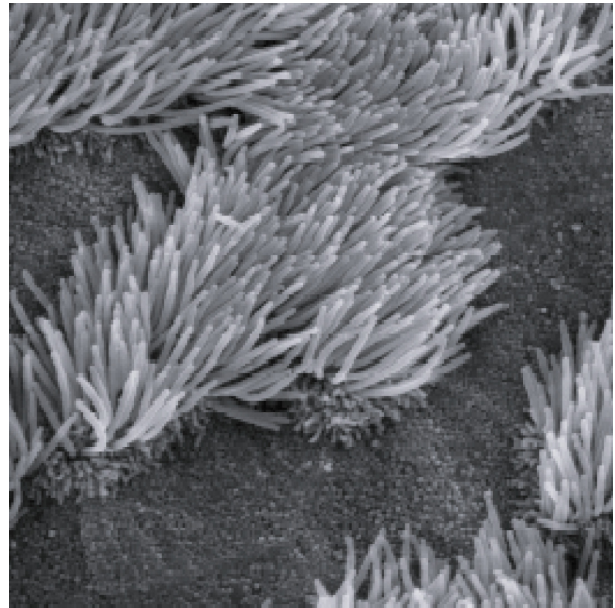


Figure 52 : touffe de cils dans un poumon de mammifère, la taille de l'image est de 25µmx25µm (image prise au microscope électronique à balayage).

Le mouvement ciliaire permet d'assurer la propulsion de certaines cellules ainsi que le mélange autour d'une cellule (C. Daghljan, Darmouth College, USA).

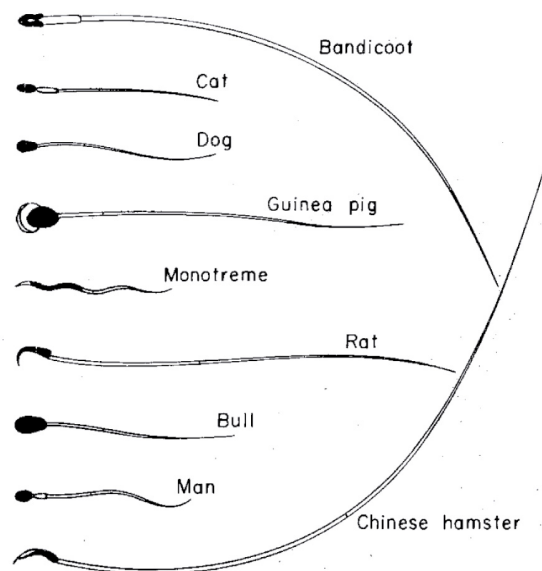


Figure 53 : spermatozoïdes de différents mammifères. La forme, le type d'onde propagée, la vitesse de propulsion varient énormément d'un mammifère à l'autre. Dessin tiré de [Brennen, 1977]

III.1.1.a. Hydrodynamique de la nage à bas nombre de Reynolds

L'observation des mouvements de ces organismes naturels a largement inspiré les physiciens de la mécanique des fluides, qui ont rapidement modélisé ces mouvements afin de prouver qu'ils permettent d'engendrer des forces propulsives. L'un des premiers à s'attaquer à ce type de problème fut G.I. Taylor qui, en 1951, s'intéressa à la fois aux mouvements hélicoïdaux et flagellaires. Dans son premier article consacré à la propulsion à bas nombre de Reynolds [Taylor, 1951], Taylor modélise la structure flagellaire par un plan à la surface duquel se propage une onde plane sinusoïdale de la forme

$$y = b \sin(kx - \omega t) \quad (3.2)$$

où y désigne l'ordonnée du plan oscillant, b l'amplitude de l'onde propagative, k le vecteur d'onde et ω la pulsation de l'onde. La résolution de l'équation différentielle qui régit la fonction de courant ψ avec les conditions aux limites de non-glissement sur le plan montre que celui-ci se déplace avec une vitesse V orientée dans la direction parallèle mais opposée à la direction de propagation de l'onde plane et valant, à l'ordre le plus bas en bk :

$$\frac{V}{U} = \frac{1}{2} b^2 k^2 \quad (3.3)$$

où U est la vitesse de l'onde propagative.

Cet article est le premier à prouver que la propagation d'une onde suffit à engendrer une force propulsive dans le régime à bas nombre de Reynolds. Dans ce même article, Taylor s'est également intéressé au problème de la synchronisation d'ondes se propageant à la surface de deux plans parallèles, problème toujours d'actualité et vraisemblablement étroitement lié à la manière dont des cils se synchronisent et dont les flagelles de bactéries s'associent [Kim, 2003; Kim and Powers, 2004; Kim, Bird, 2004; Kim, Kim, 2004]. Bien qu'un flagelle naturel s'apparente plus à un objet filamentaire unidimensionnel qu'à un plan, Taylor a modélisé l'ensemble par un plan par souci de simplification. Ce modèle montre que, à l'image de ce qui est observable dans la nature, la vitesse du plan est orientée dans la direction opposée à celle de l'onde. Cependant, il reste très éloigné des flagelles réels. C'est pourquoi un an plus tard, en 1952, Taylor a proposé un nouveau modèle présenté sur la Figure 54 [Taylor, 1952]. En résolvant entièrement l'équation de Stokes avec les conditions aux limites appropriées, il montre que, dans le cas de son flagelle modèle, la vitesse de propulsion a une expression analogue à celle précédemment obtenue pour une onde à la surface d'un plan :

$$\frac{V}{U} = \frac{1}{2} b^2 k^2 \text{ avec } b \ll \frac{2\pi}{k} \text{ et } b \ll a \quad (3.4)$$

où a est la largeur du flagelle.

Pour effectuer ce calcul, deux approximations sont nécessaires. Dans la première, on suppose que l'amplitude de la déformation est faible devant la longueur d'onde, ce qui est raisonnable dans le cas de mouvements flagellaires. Dans la seconde, on suppose que l'amplitude de la déformation est faible devant la largeur du flagelle, ce qui n'est pas vérifié dans la nature car les flagelles de spermatozoïdes sont extrêmement fins ; leur largeur est de quelques dizaines de nanomètres. Dans cet article, Taylor s'intéresse aussi au cas d'une onde tridimensionnelle en spirale. La vitesse de propulsion est alors deux fois plus élevée que dans le cas d'une déformation plane :

$$\frac{V}{U} = b^2 k^2 \text{ avec } b \ll \frac{2\pi}{k} \text{ et } b \ll a \quad (3.5)$$

Dans ce même article, Taylor a tenté de comparer la vitesse calculée à celle mesurée à l'aide d'un modèle expérimental de flagelle présenté sur la Figure 55. Un ordre de grandeur sépare la vitesse mesurée de celle prévue. Le fait que les approximations effectuées dans le calcul ne soient pas vérifiées explique cet écart.

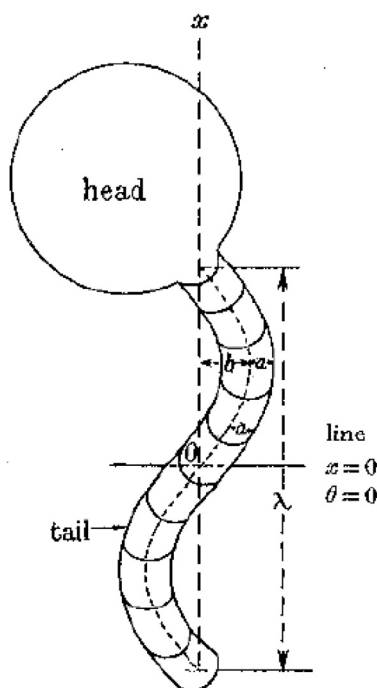


Figure 54 : modèle de flagelle utilisé par G.I. Taylor [Taylor, 1952]

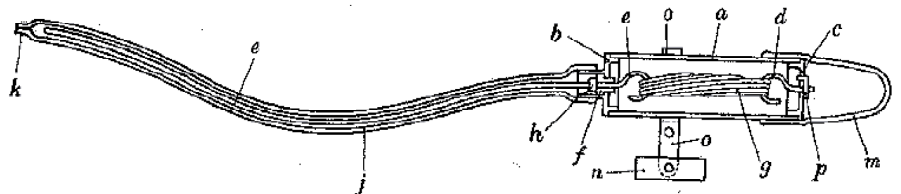


Figure 55 : modèle expérimental présenté et utilisé par G.I Taylor afin de vérifier la validité de son modèle sur les flagelles. L'objet est placé dans un bac de glycérine pour que le système soit à faible nombre de Reynolds. L'élastique *g* est initialement enroulé et fait tourner la queue *j* lorsqu'on lâche l'ensemble dans la glycérine [Taylor, 1952].

L'approche de Taylor est très fructueuse, car elle permet d'expliquer qualitativement comment certains microorganismes naturels parviennent à se propulser à une échelle où les forces visqueuses prédominent. Elle est cependant fortement limitée dans ses prédictions quantitatives par certaines approximations qui ne sont pas compatibles avec la nature même des mouvements flagellaires. Il a fallu en fait attendre, quelques années encore, le développement de la théorie des corps allongés (« Slender Body Theory », (SBT)). Cette théorie permet d'aborder les problèmes de nage de manière légèrement différente bien qu'équivalente. Au lieu de résoudre entièrement le problème hydrodynamique et de déterminer le champ des vitesses partout dans le fluide, comme le fait G.I. Taylor, l'idée nouvelle est de calculer la résultante des forces visqueuses s'exerçant sur le corps qui se déforme. Si cette résultante est non nulle, il existe alors une force propulsive qui engendre un mouvement global du corps. La difficulté de cette approche réside dans le calcul de la force et du couple dus au frottement du fluide visqueux en réponse à la déformation du corps : c'est ce problème que résout la théorie des corps allongés. La linéarité des équations de Stokes régissant le système permet d'écrire que la force visqueuse \mathbf{F} et le couple visqueux $\mathbf{\Gamma}$ qui s'exercent sur un objet animé d'une vitesse \mathbf{V} et d'une vitesse angulaire $\mathbf{\Omega}$ sont liés par une relation tensorielle :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{F} \\ \mathbf{\Gamma} \end{bmatrix} = \mathbf{H} \begin{bmatrix} \mathbf{V} \\ \mathbf{\Omega} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

Déterminer analytiquement les coefficients du tenseur \mathbf{H} peut se révéler extrêmement ardu. Développée par [Broersma, 1960; Tuck, 1964; Tillett, 1968; Batchelor, 1970; Cox, 1971; Blake, 1974], la théorie des corps allongés propose une solution. Soit un corps de longueur $2L$ très grand devant sa largeur a , et soit la vitesse $\mathbf{V} = V_s \mathbf{s} + V_n \mathbf{n}$ projetée suivant les vecteurs \mathbf{s} et \mathbf{n} où \mathbf{s} et \mathbf{n} sont respectivement les vecteurs tangents et normaux dans le repère de Frenet. La force de traînée visqueuse par unité de longueur est :

$$\begin{cases} F_s = -\zeta_{\parallel} V_s \\ F_n = -\zeta_{\perp} V_n \end{cases} \quad (3.7)$$

Pour un corps allongé, les deux coefficients ζ_{\parallel} et ζ_{\perp} ne sont pas égaux. En général, $\zeta_{\perp} \approx 2\zeta_{\parallel}$. Pour un cylindre rigide allongé, si η désigne la viscosité du fluide environnant :

$$\begin{cases} \zeta_{\parallel} = \frac{2\pi\eta}{\ln(4L/a) + C_1} & \text{où } C_1 = -0.81 \\ \zeta_{\perp} = \frac{4\pi\eta}{\ln(4L/a) + C_2} & \text{où } C_2 = 0.19 \end{cases} \quad (3.8)$$

Les coefficients C_1 et C_2 sont donnés ici à titre d'exemple dans le cas d'un cylindre rigide de section constante. En fait, les coefficients C_1 et C_2 , ainsi que les termes présents dans le logarithme au dénominateur, dépendent de la forme du corps allongé étudié, ainsi que de la présence éventuelle d'une paroi près du corps qui se déforme [Brenner, 1962; Winet, 1973; Katz, 1974; Katz, 1975; Brennen, 1977]. Il faut retenir de ces expressions la différence entre ζ_{\parallel} et ζ_{\perp} qui apparaît dans les facteurs 2 et 4 des équations (3.8). Ce point est crucial car il relie la force propulsive à la géométrie de la déformation du filament. Nous illustrons ce point un peu plus loin dans ce mémoire en nous appuyant sur le mouvement ciliaire. L'idée nouvelle de Gray [Gray, 1955] et Gray et Hancock [Hancock, 1953] est d'appliquer ces résultats à un flagelle le long duquel se propage une onde. Stone et Samuel [Stone, 1996] ont formellement montré en 1996 que la connaissance de la déformation subie par une surface suffit à déterminer sa vitesse. Il n'est donc pas nécessaire de calculer le champ des vitesses partout dans le fluide comme l'a fait Taylor.

Edward Purcell, à l'université de Harvard, s'est aussi intéressé à la propulsion à bas nombre de Reynolds. Sa contribution principale a été d'introduire la notion de réversibilité temporelle dans le mouvement de la nage [Purcell, 1977]. Un mouvement de nage est une déformation périodique. Si l'on considère un mouvement de type ciliaire par exemple, on peut définir dans cette déformation un aller et un retour. À bas nombre de Reynolds, les équations étant sans dépendance temporelle, si le chemin géométrique emprunté par l'objet qui se déforme à l'aller est identique à celui du retour, alors celui-ci ne peut se propulser. Ceci a été énoncé par Purcell comme étant le « scallop theorem » ou théorème du pétoncle. En régime fortement visqueux, seul le chemin géométrique compte, la vitesse ne compte pas tant que l'inertie est négligeable. Ainsi un coquillage qui s'ouvre et se ferme successivement ne peut se propulser à bas nombre de Reynolds, quelle que soit sa vitesse de fermeture et d'ouverture (Figure 56 et Figure 57).

Cependant les Figure 58 et Figure 59 montrent qu'il est possible d'induire des mouvements non réversibles à l'aide de filament flexibles. Analysons le mouvement ciliaire et montrons comment la différence entre les deux coefficients de traînée ζ_{\parallel} et ζ_{\perp} est cruciale pour expliquer la présence d'une force propulsive. Lors des étapes 1 à 4, la vitesse V du cil est perpendiculaire à la direction donnée par sa longueur L . La force exercée par le fluide sur le filament est donc orientée vers la droite et vaut $F_v \sim L\zeta_{\perp}V$. Lors des étapes 4 à 8, la vitesse est globalement orientée parallèlement à la longueur du filament : $F_v \sim -L\zeta_{\parallel}V$. La résultante

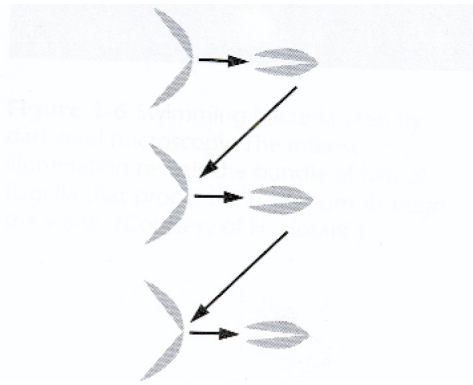


Figure 56 : mouvements d'un coquillage à bas nombre de Reynolds. En régime visqueux, un tel mouvement réversible ne permet pas de nager [Bray, 1992].

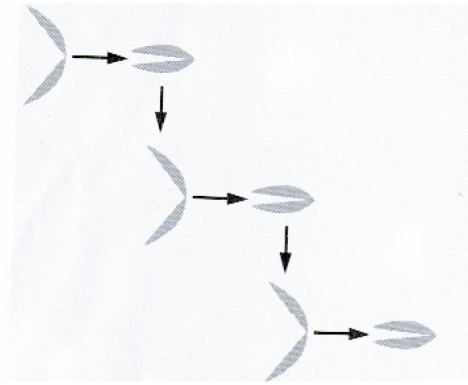


Figure 57 : nage d'un coquillage dans le régime inertiel. En se fermant plus vite qu'il ne s'ouvre, le coquillage parvient à se déplacer vers la droite [Bray, 1992].

des forces visqueuses appliquées sur un cycle est donc $F_v \sim (\zeta_{\perp} - \zeta_{\parallel})LV$. Les deux coefficients de traînée ne sont pas égaux : la résultante des forces visqueuses est non nulle et orientée vers la droite. Le filament étant attaché à la surface, il entraîne le fluide environnant vers la gauche.

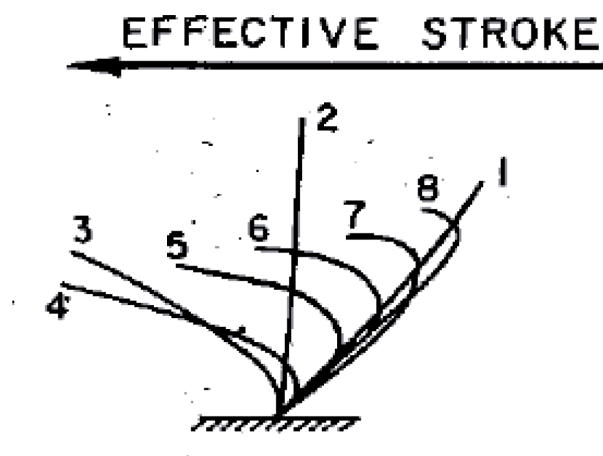


Figure 58 : mouvement ciliaire. La non-réversibilité géométrique du mouvement apparaît clairement. Le cil est tendu à l'aller. Il est courbé au retour. Le chemin emprunté par le cil n'est donc pas le même à l'aller et au retour. [Brennen, 1977]

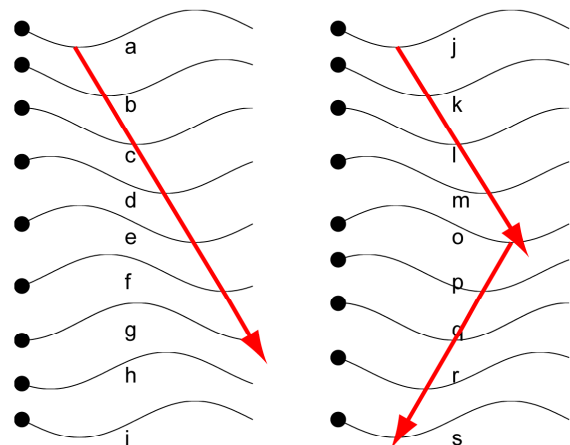


Figure 59 : déformation d'un filament par une onde propagative (a à i). Sur le schéma de droite, nous montrons ce que serait un chemin réversible. De j à o, l'onde se propage vers la droite puis revient vers la gauche de o à s.

III.1.1.b. Hydrodynamique et filament flexible

Taylor, Gray et Hancock ont toujours calculé la vitesse d'un objet dont la déformation temporelle est fixée a priori. Ils ne se sont jamais penchés sur l'origine de la déformation, son influence sur la vitesse et l'efficacité de propulsion. Récemment Wiggins et al. [Wiggins and Goldstein, 1998; Wiggins, Riveline, 1998] et Camalet et al [Camalet, 1999; Camalet, 2000] se sont intéressés théoriquement à ce type de problème. Wiggins a étudié le cas d'un filament flexible attaché par une extrémité à une particule que l'on pourrait déplacer dans la direction transverse à celle donnée par le filament. Leur système expérimental modèle correspondant à ce type de théorie est un filament d'actine ou un microtubule attaché à une particule optiquement piégée (Figure 60). Wiggins et al. ont établi l'équation dite « d'hyperdiffusion » correspondant à ce problème. Ils ont également montré que l'étude de la forme d'un filament actionné à une extrémité permet de mesurer sa rigidité de courbure. Ce travail est le premier où les problèmes liés à l'hydrodynamique et à la nage de filaments flexibles sont pris en considération. Néanmoins, la manière dont le filament est mis en mouvement reste assez éloignée des mécanismes qui sont supposés induire les déformations des flagelles de spermatozoïdes. Ce problème précis a été envisagé à la même époque par Camalet, Julicher et Prost [Camalet, 1999]. Partant de la structure biologique du flagelle organisé en neuf doublets de microtubules arrangés de manière cylindrique autour d'une paire centrale, ils donnent une expression générique des forces internes mises en jeu dans le flagelle. Ils en déduisent les équations du mouvement de flagelles qui tiennent donc compte des forces visqueuses, des forces de rappel élastiques liées à la flexibilité du flagelle, et des forces internes de forçage. Ils prouvent ainsi qu'un flagelle peut se mettre à osciller spontanément et, en adoptant l'approche de Gray et Hancock, ils montrent que cette oscillation permet à l'ensemble d'avancer. Leurs résultats montrent également que la direction du mouvement induit par les oscillations dépend des conditions d'ancrage du filament flexible sur la tête du spermatozoïde (Figure 61). Ces travaux théoriques, notamment ceux de Wiggins, sont à l'origine des simulations de Lagomarsino et Lowe [Lagomarsino, 2003; Lowe, 2003] . Reprenant l'expérience imaginée par Wiggins et al, ces auteurs ont modélisé un filament flexible. Un mouvement moteur est imposé à l'une des extrémités soit en la faisant vibrer sinusoïdalement, soit en appliquant un couple. Ces travaux numériques précisent le comportement du filament dans le cas où celui-ci subit de grandes déformations. A partir de ces travaux, ils définissent un nombre sans dimension qu'ils appellent le « Sperm Number » [Lagomarsino, 2003]. Ce nombre permet d'évaluer l'importance des forces visqueuses par rapport aux forces de rappels élastiques. Son expression est

$$S_p = \left(\frac{\zeta_{\parallel} \omega L^4}{K_b} \right)^{1/4} = \frac{\text{Forces visqueuses}}{\text{Forces élastiques}} \quad (3.9)$$

où ω est la pulsation de la force ou du couple imposé à une extrémité du filament, L est la demi-longueur du filament, K_b est sa rigidité de courbure et ζ_{\parallel} est le coefficient de frottement visqueux parallèle. Soit V la vitesse prise par le nageur étudié. La variation de la vitesse normalisée $V/L\omega$ correspond à la fraction de longueur de filament parcourue pendant un cycle, en fonction de S_p . Elle présente un maximum situé autour de $S_p=4$, qui peut s'expliquer qualitativement. À bas S_p , c'est-à-dire à basse fréquence de forçage ou pour un filament extrêmement rigide, le filament pivote en entier sans se courber : il est assimilable à un filament rigide dont le mouvement est réversible (Figure 62), donc il n'y a pas de force propulsive. Lorsque S_p tend vers zéro, la vitesse tend donc vers zéro. En revanche, lorsque S_p devient très grand et dans le cas où l'amplitude de la force excitatrice n'est pas infiniment grande, la vitesse normalisée tend aussi vers zéro, ce qui est lié au fait que l'onde propagative à la surface du filament est atténuée très rapidement par le frottement visqueux (Figure 63). Ceci diminue la force propulsive engendrée. Ces résultats sont résumés sur la Figure 64.

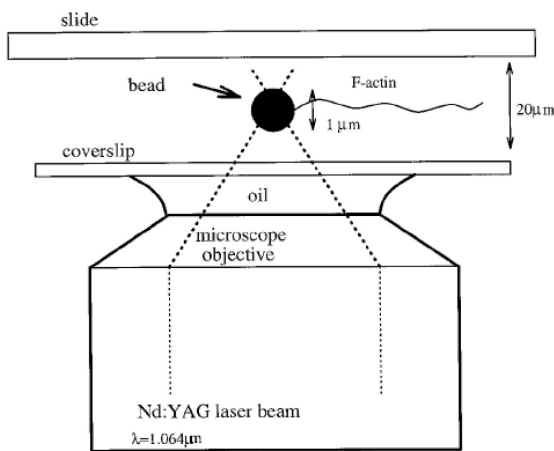


Figure 60 : modèle de Wiggins et al. Un filament flexible est attaché à une bille dans un piège optique. L'oscillation transversale de la bille dans le piège déforme le filament. L'analyse de ces déformations montre qu'une force propulsive est engendrée. L'analyse de la forme du filament permet de mesurer la rigidité de courbure du filament. [Wiggins, Riveline, 1998]

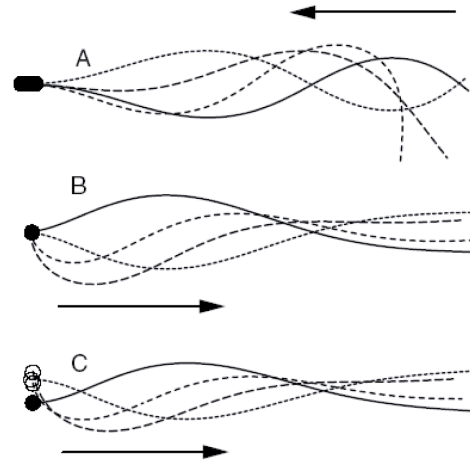


Figure 61 : modèle développé par Camalet et al [Camalet, 1999]. Le flagelle peut se mettre à osciller spontanément selon l'amplitude des forces internes. A, B et C montrent les déformations du filament quand il oscille pour trois conditions aux limites différentes au niveau de la tête. Les flèches en noir montre la direction de l'onde propagative. [Camalet, 1999]

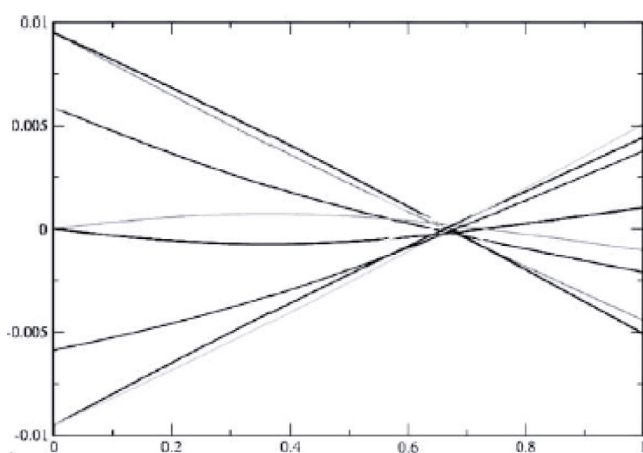


Figure 62 : filament à bas S_p . Le filament pivote en bloc. [Lagomarsino, 2003]

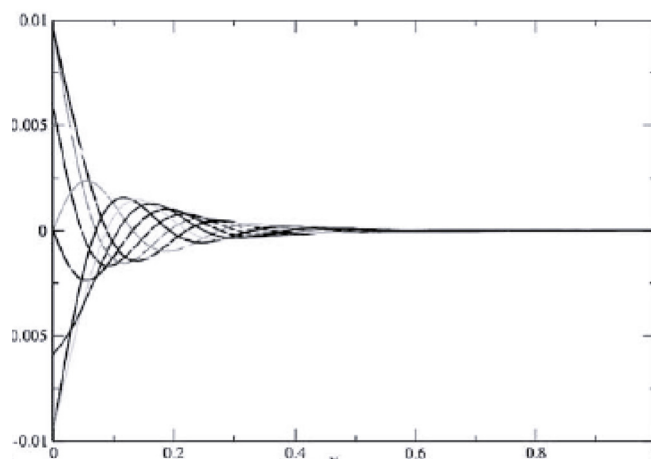


Figure 63 : filament à haut S_p . Seule une portion du filament se déforme [Lagomarsino, 2003].

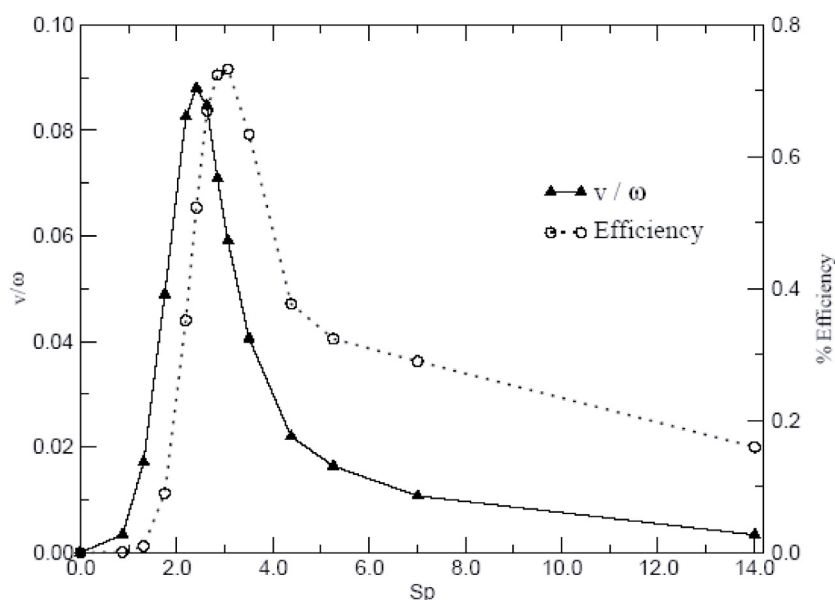


Figure 64 : vitesse normalisée en fonction de S_p . Deux régimes apparaissent. À bas S_p , le filament pivote en bloc, son mouvement est réversible, la vitesse normalisée tend donc vers zéro. À haut S_p , l'onde propagative est très rapidement atténuée : la vitesse tend vers zéro. [Lagomarsino, 2003].

III.1.2. Propositions de nageurs théoriques

Réfléchissant au lien entre mouvement non-réversible et force propulsive, Purcell [Purcell, 1977] est le premier en 1976 à avoir proposé l'idée d'un nageur théorique constitué de trois bras consécutifs pouvant bouger indépendamment, selon le cycle présenté sur la Figure 65. L'étude théorique de ce nageur, qui permet de prédire la direction de la vitesse a récemment été réalisé par Becker et al. [Becker, 2003].

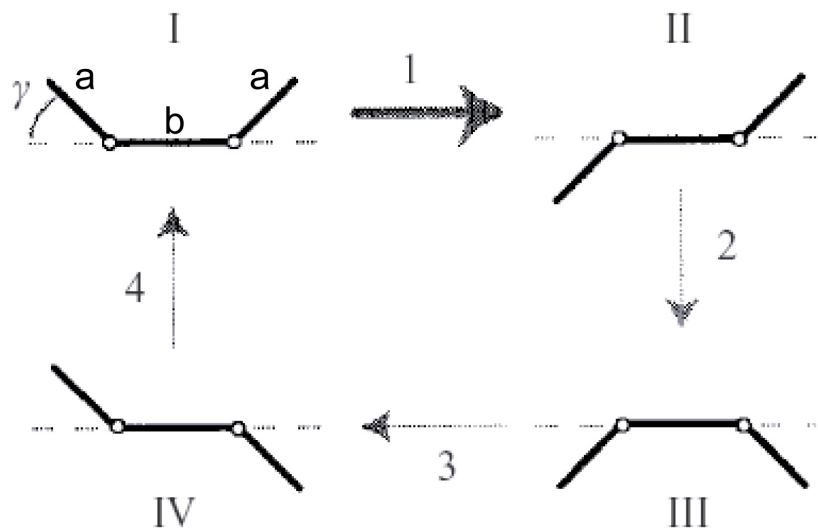


Figure 65 : cycle à quatre temps du nageur à trois bras de Purcell. Les deux bras externes ont pour longueur a , la partie interne a pour longueur b . La direction de la vitesse engendrée par les déformations dépend du rapport b/a et de l'angle γ . La figure est tirée de Becker et al [Becker, 2003].

Afin de créer des micro-robots capables de se propulser dans un fluide à bas nombre de Reynolds, certains chercheurs ont imaginé d'autres types de nageurs, chacun ayant sa particularité. En 2003, Najafi et al [Najafi, 2004] proposent un nageur composé de trois sphères alignées qui peuvent se rapprocher et s'écarter indépendamment les unes des autres (Figure 66). Reprenant cette idée, Avron et al [Avron, 2005] ont proposé récemment un nageur appelé « pushmepullyou » composé de deux sphères dont le volume change périodiquement et qui se rapprochent et s'écartent (Figure 68). Avron et al. [Avron, 2004] ont montré que le nageur de la Figure 67 est le plus efficace des nageurs bidimensionnels. En annexe 4, nous proposons un autre type de nageur que nous appelons le « Purcell's rotator » [Dreyfus, 2005] formé de trois sphères liées ensemble à un point central. Nous montrons comment le changement de conformation interne permet à l'objet de tourner sur lui-même en s'appuyant uniquement sur le fluide visqueux environnant. Tous ces nageurs sont théoriques : il n'en existe pas de réalisation à l'échelle micrométrique. À ces échelles, le problème principal est d'actionner les mouvements des moteurs.

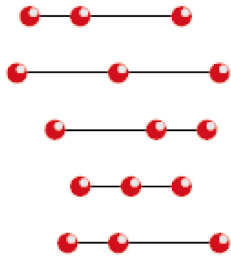


Figure 66 : nageur à trois sphères imaginé par Najafi et Golestanian. Schéma tiré de [Najafi, 2004]

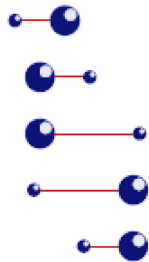


Figure 68 : nageur « Pushmepullyou » à deux sphères déformables imaginé par Avron [Avron, 2005]

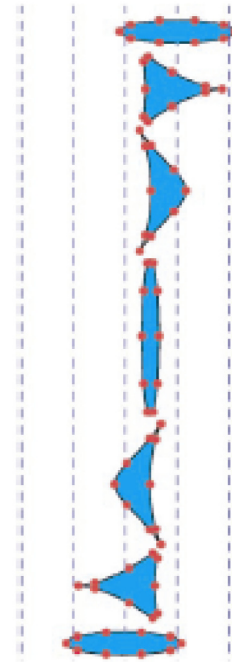


Figure 67 : nageur optimal déformable imaginé par Avron. Schéma tiré de [Avron, 2004]

III.1.3. Conclusion

Le mécanisme de la nage à bas nombre de Reynolds a donc été étudié depuis un siècle environ. Sa compréhension a beaucoup évolué. Hormis l'étude biologique expérimentale de nageurs naturels, qui s'est surtout focalisée sur la structure des flagelles et sur la manière dont les moteurs moléculaires parviennent à induire des mouvements globaux oscillants, il existe très peu d'études expérimentales de la nage à bas nombre de Reynolds. Parmi les expériences réalisées, rappelons les travaux de G.I.Taylor [Taylor, 1952] évoqués auparavant. Le groupe de A.Hosoi au MIT (<http://web.mit.edu/chosetec/www/robo/3link/>) a aussi reproduit un robot inspiré du nageur de Purcell [Purcell, 1977]. Powers et al [Kim, 2003] se sont intéressés à la synchronisation de flagelles hélicoïdaux évoluant l'un à côté de l'autre. Bien que macroscopiques, ces expériences sont effectuées à bas nombre de Reynolds car elles sont réalisées dans un fluide très visqueux, en général de la glycérine. Créer de tels nageurs micrométriques pourrait pourtant se révéler intéressant dans l'optique de créer des robots pouvant se propulser à l'échelle micrométrique. Les études théoriques et les observations des

nageurs naturels donnent des pistes pour réaliser ces objets. Elles montrent en effet que le mouvement induisant la propulsion doit être temporellement non-réversible, ce qui est possible en utilisant des structures filamenteuses flexibles, à condition que l'on puisse les actionner. Le chapitre suivant montre comment il est possible de créer de tels objets à partir de colloïdes magnétiques.

III.2. Filaments flexibles magnétiques

III.2.1. Introduction

Les filaments magnétiques permanents sont créés à partir de particules magnétiques initialement alignées sous champ magnétique comme dans le chapitre I. Deux stratégies différentes peuvent ensuite être utilisées pour coller les sphères adjacentes entre elles. La première [Furst, 1998] consiste à déstabiliser des particules, en écrantant les forces électrostatiques répulsives qui les maintiennent stables. Dans ce cas, l'agrégation irréversible des particules est due aux forces attractives de van der Waals. La seconde consiste à ajouter dans la solution un agent pontant capable de s'adsorber spécifiquement ou non-spécifiquement à la surface des particules [Furst, 1998], [Philip, 1997], [Philip, 1999], [Goubault, 2005], [Koenig, 2005], il est alors possible de coller entre elles les sphères adjacentes. Dans les deux cas, le résultat final est un filament irréversible : l'agitation thermique n'est plus suffisante pour disperser les particules lorsque le champ magnétique est coupé.

Goubault et al. [Goubault, 2003] ont récemment montré que des chaînes irréversibles formées selon la seconde méthode sont flexibles, leur flexibilité dépendant alors du type d'agent pontant les particules. À partir de cette constatation, Goubault et al. ont développé une technique qui permet de mesurer la rigidité du filament magnétique. Cette rigidité étant intimement liée à la nature du lien pontant les sphères, il est possible d'en déduire une mesure de la rigidité de celui-ci.

Cette partie est essentiellement dédiée aux filaments magnétiques : nous décrivons d'abord leur fabrication, puis leur modélisation, enfin nous décrivons leur comportement sous champ magnétique.

III.2.2. Fabrications des chaînes

Deux types de fabrication de chaînes irréversibles sont présentés ici. Dans le premier cas, l'agent pontant est un polymère : l'acide polyacrylique (PAA). Son adsorption est non-spécifique. De telles chaînes ont été utilisées pour l'étude du comportement de filaments flexibles sous champ magnétique (partie III.2.). Dans le second cas, l'agent pontant est une molécule d'ADN dont l'adsorption est spécifique. Ces chaînes ont été principalement utilisées pour créer les nageurs que nous étudierons dans la partie III.6.

III.2.2.a. Chaînes « PAA »

Les particules magnétiques utilisées sont des particules V₂G de la société Ademtech de rayon $a=375\text{nm}$. Elles sont dispersées dans une phase aqueuse contenant du PAA ($M_w=250000\text{ g/mol}$) à 0.1% et un surfactant non ionique, du NP10 à 0.1% en masse. Peu soluble dans l'eau, le PAA en solution s'adsorbe à la surface des particules. L'adsorption est rapide au début, un équilibre est atteint au bout d'une dizaine d'heures [Cohen-Tannoudji, 2005], [Goubault, 2005].

Deux mécanismes expliquent le collage entre les particules. Si le champ est appliqué longtemps après avoir mélangé les particules et le polymère, l'équilibre thermodynamique est atteint. Le taux d'adsorption du polymère a atteint sa valeur d'équilibre. Si les chaînes sont en bon solvant alors les forces entre particules sont répulsives. Lorsque le champ est appliqué, les particules se rapprochent, une pression osmotique déplaçant les polymères loin des surfaces en regard. Localement les surfaces s'appauvrissent en polymères ; ceux-ci s'adsorbent alors et pontent les deux surfaces. Dans notre cas, le champ est appliqué peu de temps après avoir mis les particules et le PAA en solution. La surface des particules est peu recouverte et les particules sont proches les unes des autres : une même chaîne de polymère s'adsorbe alors sur deux particules à la fois et les ponte.

III.2.2.b. Chaînes « ADN »

Les particules magnétiques utilisées sont des particules MyOne de la société Dynal, de rayon $a=500\text{nm}$. Elles sont recouvertes d'une couche de polymère sur laquelle a été greffée de la streptavidine. Les agents pontants pour ces chaînes sont des molécules d'ADN (315 paires de base, 100nm de longueur) possédant une biotine aux deux extrémités. Lorsque les particules sont alignées, l'ADN s'accroche, par ses deux extrémités biotinylées, aux streptavidines présentes à la surface des particules. Contrairement aux chaînes PAA, le mécanisme

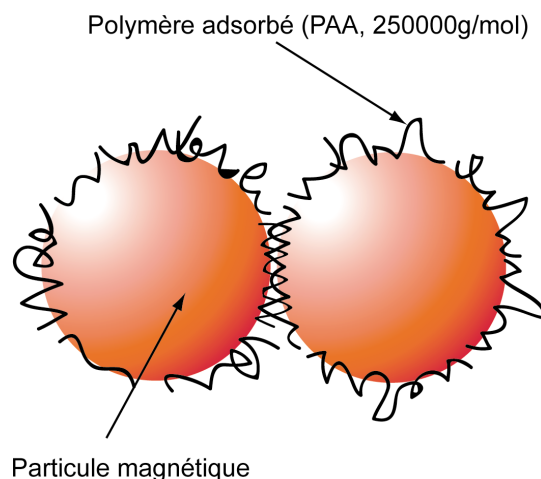


Figure 69 : pontage de polymère PAA entre des particules magnétiques. Sous champ, les particules sont suffisamment proches pour que le polymère s'adsorbe sur deux particules à la fois, formant ainsi une structure filamenteuse permanente et flexible.

d'adsorption de l'agent pontant est lié à l'adhésion spécifique entre groupements biotines et streptavidines. Il convient de remarquer qu'il est possible de modifier la flexibilité de ce type de chaînes en jouant sur le nombre de molécules d'ADN par particule, ou en modifiant la longueur du brin d'ADN [Koenig, 2005].

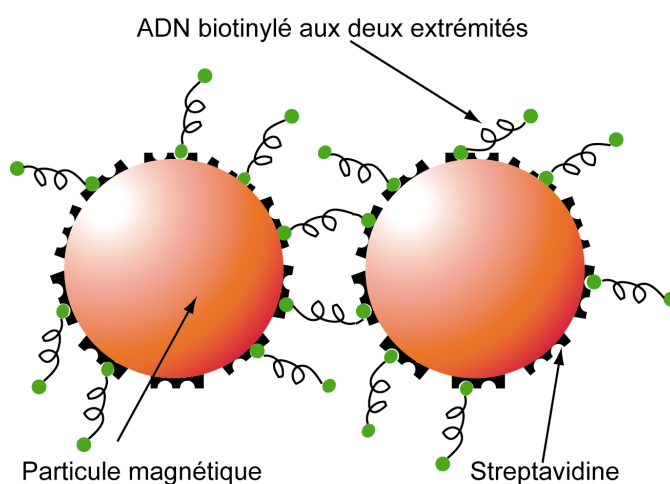


Figure 70 : pontage de particules magnétiques adjacentes par l'ADN biotinylé. Les particules sont couvertes de streptavidine. Les biotines aux deux extrémités de l'ADN s'attachent de manière biospécifique aux streptavidines des deux particules adjacentes, ce qui permet aussi de créer un filament permanent magnétique et flexible.

III.2.2.c. Montage expérimental pour la fabrication des chaînes

Les solutions contenant les particules magnétiques et l'agent pontant sont préalablement préparées dans un tube Eppendorf. La solution est ensuite prélevée dans un capillaire de section rectangulaire afin de pouvoir observer son contenu au microscope sans que les parois du capillaire ne déforment l'image. Le capillaire est ensuite plaqué sur une lame de microscope placée dans l'entrefer d'un électroaimant. En réglant l'intensité du courant traversant l'électro-aimant, il est possible d'appliquer un champ allant de 0T à 1T.

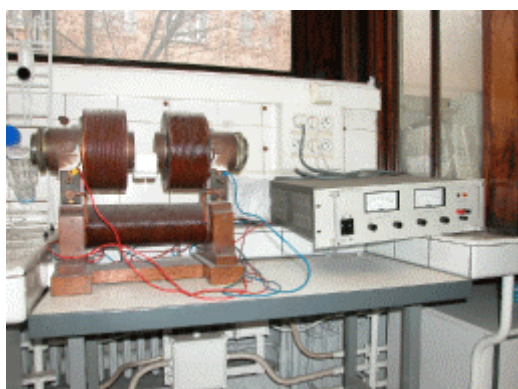


Figure 71 : électroaimant et alimentation.



Figure 72 : chaînes permanentes, le champ est supprimé, mais les particules ne se redispersent pas.

Pour former les chaînes, il suffit d'appliquer un champ relativement faible de l'ordre de 10mT, pendant quelques dizaines de minutes. On peut alors observer des chaînes permanentes comme sur la Figure 72.

III.2.3. Observation de la flexibilité des chaînes

Le but de ce paragraphe est d'illustrer qualitativement par deux expériences différentes, le fait que les chaînes permanentes formées sont effectivement flexibles. Les phénomènes présentés ici ont été observés aussi bien sur les chaînes « PAA » que sur les chaînes « ADN ».

III.2.3.a. Montage expérimental sous microscope

La Figure 73 montre le montage expérimental que nous avons conçu. On place dans un microscope droit la lame de verre sur laquelle est posé le capillaire contenant les chaînes préalablement formées. L'observation s'effectue à travers l'objectif placé au-dessus de la lame de verre. Deux objectifs ont été utilisés dans les expériences, selon le grossissement voulu ou le champ d'observation souhaité : le premier est un objectif de grossissement x40, le

second est un objectif à immersion à huile de grossissement x100. La lame de verre se trouve alors au centre d'un ensemble de 4 bobines enroulées autour d'un noyau de mumétal. Ces bobines sont disposées à 90° les unes par rapport aux autres. Les alimentations permettent de faire passer un courant continu dans deux d'entre elles, créant ainsi un champ magnétique statique \mathbf{B}_c , et un courant alternatif ou continu dans les deux autres, créant ainsi un champ magnétique \mathbf{B}_a orthogonal à \mathbf{B}_c . Le caractère flexible des chaînes est alors qualitativement mis en évidence à l'aide de deux expériences.

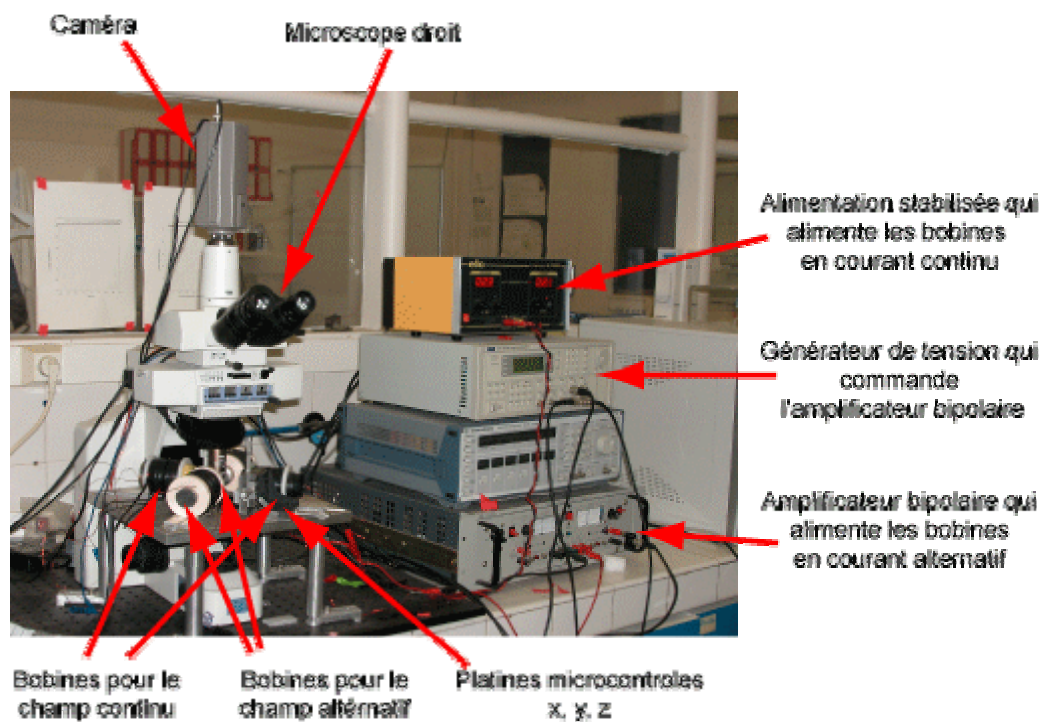


Figure 73 : montage expérimental permettant d'observer sous champ magnétique le comportement des chaînes magnétiques flexibles.

III.2.3.b. Chaînes magnétiques flexibles sous champ oscillant

La première expérience consiste à aligner initialement le filament magnétique par le champ \mathbf{B}_c . Le champ orthogonal \mathbf{B}_a est appliqué ensuite ; il varie sinusoïdalement dans le temps, et son amplitude est choisie plus faible que celle de \mathbf{B}_c .

La succession de photos de la Figure 74 met en évidence le caractère flexible de la chaîne formée : la chaîne se tord aux deux extrémités pour tenter de suivre le champ magnétique. La chaîne est donc flexible puisqu'elle ne pivote pas en bloc comme le ferait un bâton rigide.

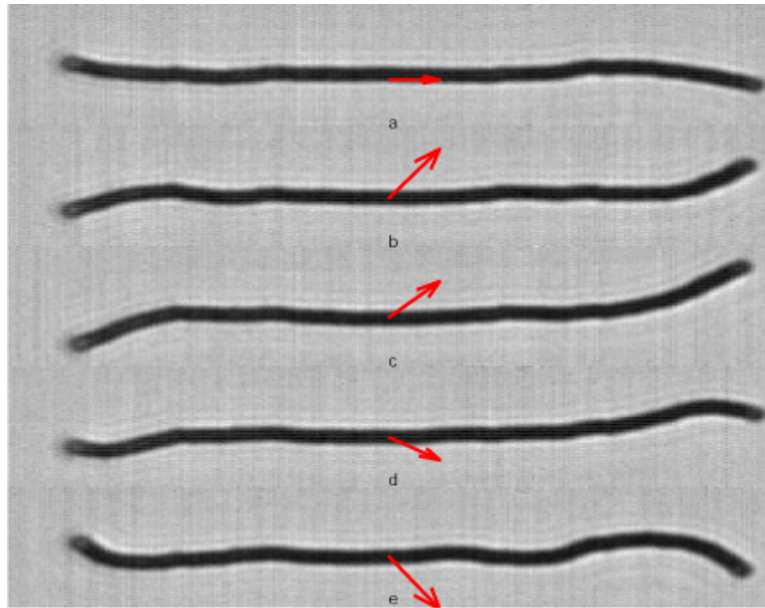


Figure 74 : comportement d'une chaîne magnétique flexible sous un champ oscillant. Les flèches représentent le champ magnétique. Longueur du filament $80\mu\text{m}$, $B_c=9\text{mT}$, $B_a=8\text{mT}$, $f=20\text{Hz}$.

III.2.3.c. Basculement d'une chaîne flexible

L'expérience consiste à aligner préalablement les chaînes parallèlement au champ magnétique \mathbf{B}_c , puis à appliquer brusquement un champ magnétique statique orthogonal à \mathbf{B}_c d'amplitude grande devant celle de \mathbf{B}_c , typiquement $B_c=1,2\text{mT}$, et B_a est supérieur à 10mT . Dans certains cas, la chaîne ne bascule pas en bloc comme le ferait un filament rigide, mais prend la forme d'épingle comme le montre la Figure 75. Ceci met bien en évidence le caractère « flexible » des chaînes formées. Nous expliquerons plus loin l'origine de cette instabilité en épingle.

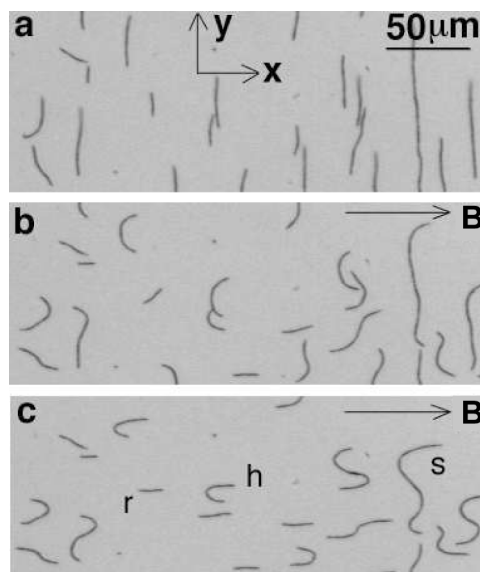


Figure 75 : déstabilisation d'un ensemble de filaments de PAA, les petites chaînes basculent en bloc (r) ou bien basculent en formant une ou plusieurs arches (h et s). Images prises par P. Jop.

III.2.3.d. Conclusion

L'objet microscopique formé est donc à la fois magnétique et flexible. Son comportement sous champ présente des caractéristiques spécifiques. Afin de pouvoir étudier ces caractéristiques plus précisément, nous avons développé un modèle permettant de décrire la dynamique des chaînes, puis de le comparer à certaines expériences. Ce modèle est décrit dans la partie suivante.

III.3. Filaments sous champ magnétique : équations générales

III.3.1. Introduction

Le comportement de filaments flexibles magnétiques a déjà été modélisé [Cebers, 2004; Shcherbakov, 2004] à la suite de l'analyse qualitative de Goubault et al [Goubault, 2003]. L'approche de Cebers et al. consiste à écrire l'énergie du filament en incluant les termes d'énergie élastique, d'énergie magnétique et un multiplicateur de Lagrange qui permet de tenir compte du caractère inextensible du filament. En écrivant la variation d'énergie du filament par rapport à une variation de la position du filament, Cebers et al. font apparaître les différents termes correspondant aux forces normales et tangentielles. Ils écrivent l'équilibre des forces et des moments, et établissent les équations du mouvement du filament. Le modèle proposé ici est légèrement différent dans la mesure où nous cherchons à calculer directement les forces et les couples appliqués. Ce modèle a été réalisé en collaboration avec Howard Stone et Marcus Roper de l'université de Harvard (Boston, Etats-Unis) et Marc Fermigier (PMMH, ESPCI). Il décrit le comportement magnétique de ces particules, et prévoit l'expression du couple exercé par le champ extérieur sur le filament (3.13). Ce modèle suppose que la distance entre les particules est constante quel que soit le champ magnétique appliqué. À partir de l'équation décrivant l'équilibre des moments et des forces qui s'exercent sur un élément infiniment petit du filament, il est possible d'établir deux équations différentielles couplées ((3.26) et (3.27)) et de les résoudre. Le comportement du filament est entièrement déterminé. Les conditions aux limites (3.30) expriment le fait qu'il n'y a ni forces, ni moments appliqués aux deux extrémités du filament.

III.3.2. Description géométrique du filament

Nous considérons ici un filament composé typiquement de plusieurs dizaines de particules collées entre elles. Notons a le rayon des particules. Selon le type de chaînes formées, a vaut

375 ou 550nm. Soit $2L$ la longueur totale du filament. Le mouvement du filament s'effectue dans un plan, ce qui permet de définir un repère orthogonal (x, y) . Soit z le vecteur orthogonal au plan (x, y) choisi de telle façon que (x, y, z) soit direct. Les vecteurs s et n sont respectivement les vecteurs tangents et normaux au filament. Soit s l'abscisse curviligne le long du filament ; $\theta(s)$ désigne l'angle entre la tangente au filament et l'axe x . ϕ correspond à l'angle entre le champ magnétique extérieur B_e , imposé expérimentalement, et l'axe x . B_e est la résultante de deux champs magnétiques B_c et B_a : B_c est un champ constant dans le temps et orienté parallèlement à l'axe x , B_a est orienté perpendiculairement à B_c selon l'axe y . Selon les expériences, B_a est constant ou varie sinusoïdalement dans le temps.

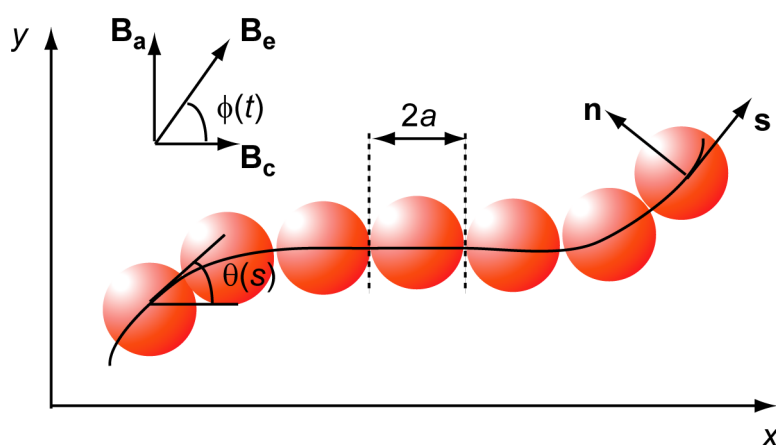


Figure 76 : représentation schématique d'un filament magnétique flexible et définition des notations. Le champ B_e est le champ résultant de la superposition d'un champ B_c orienté parallèlement à (Ox) et d'un champ B_a orthogonal à B_c parallèle à (Oy) .

III.3.3. Description des propriétés magnétiques du filament

Les particules étant superparamagnétiques, elles acquièrent une aimantation lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique B . L'aimantation m de la particule est reliée au champ magnétique par :

$$m = \frac{4\pi}{3} a^3 \frac{\chi B}{\mu_0} \quad (3.10)$$

où $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$ est la perméabilité magnétique dans le vide et χ la susceptibilité magnétique du matériau. La valeur de χ , donnée par le fournisseur, est obtenue par des mesures de Squid (paragraphe II.5.7). Dans l'équation (3.10), la susceptibilité est une grandeur scalaire. Or il est tout à fait possible que cette grandeur soit de nature tensorielle. À

l'heure actuelle, il n'existe pas de caractérisation complète des propriétés du tenseur d'anisotropie des particules magnétiques. Il est en outre probable que ces propriétés dépendent des particules et de la manière dont elles ont été fabriquées. En l'absence de données, nous supposons que la susceptibilité est une grandeur scalaire.

Le champ magnétique appliqué \mathbf{B}_e est la résultante d'un champ statique \mathbf{B}_e parallèle à la direction x et d'un champ magnétique orthogonal \mathbf{B}_a qui varie sinusoïdalement dans le temps, $\mathbf{B}_a = B_a \sin(\omega t)$. Exprimons le moment magnétique \mathbf{m} d'une particule dans un filament. Ce moment n'est pas directement proportionnel au champ extérieur \mathbf{B}_e , car le champ vu par une particule correspond au champ extérieur modifié par le champ dipolaire créé par les particules adjacentes. Le moment dipolaire d'une particule se décompose suivant les vecteurs \mathbf{s} et \mathbf{n} , $\mathbf{m} = m_s \mathbf{s} + m_n \mathbf{n}$. Le champ dipolaire créé par une particule à une distance r dans sa direction tangentielle \mathbf{s} est donné par $\mathbf{B}_{\text{dip}} = \mu_0 \frac{(2m_s \mathbf{s} - m_n \mathbf{n})}{4\pi r^3}$. Comme ce champ dipolaire décroît

rapidement, nous ne considérons dans la suite que le champ créé par les deux plus proches voisins d'une particule. Ceci permet d'en déduire l'équation :

$$\mu_0 \mathbf{m} = \frac{4}{3} \pi a^3 \chi \left(\mathbf{B}_e + \mu_0 \frac{2m_s \mathbf{s} - m_n \mathbf{n}}{16\pi a^3} \right) \quad (3.11)$$

qui, après résolution, donne les expressions des deux composantes du moment magnétique :

$$m_s = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 \chi B_s}{\mu_0 \left(1 - \frac{\chi}{6} \right)} \quad \text{et} \quad m_n = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 \chi B_n}{\mu_0 \left(1 + \frac{\chi}{12} \right)} \quad (3.12)$$

où le champ magnétique extérieur \mathbf{B}_e est décomposé selon les deux vecteurs \mathbf{t} et \mathbf{s} . Les expressions des deux composantes B_s et B_n sont $B_s = B_e \cos(\phi - \theta)$ et $B_n = B_e \sin(\phi - \theta)$. Le moment magnétique de chaque particule n'est donc pas parallèle à la direction du champ extérieur. L'angle entre le champ extérieur et le moment magnétique vaut approximativement 8° si $B_s \approx B_n$ et si $\chi = 1$. Connaissant l'expression du moment magnétique \mathbf{m} en s , on en déduit l'expression du couple magnétique par unité de longueur exercé sur le filament magnétique (voir [Pérez, 1997]):

$$\tau = \frac{1}{2a} \mathbf{m} \wedge \mathbf{B}_e = \frac{\pi a^2 \chi^2 B_e^2 \sin(2(\phi - \theta))}{12\mu_0 \left(1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72} \right)} \mathbf{z} = \frac{\pi a^2 \chi^2 B_e^2}{6\mu_0} \frac{S(\theta, t; b_0)}{\left(1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72} \right)} \mathbf{z} \quad (3.13)$$

où S est une grandeur sans dimension, dans laquelle apparaissent la dépendance temporelle et les caractéristiques géométriques du champ extérieur appliqué.

$$S = b_0 \sin(\omega t) \cos(2\theta) - \frac{1}{2}(1 - b_0^2 \sin^2(\omega t)) \sin(2\theta) \quad (3.14)$$

avec :

$$b_0 = \frac{B_a}{B_c} \quad (3.15)$$

Nous commettons une erreur systématique en ne considérant que les deux plus proches voisins pour calculer le moment magnétique d'une particule. L'erreur est de l'ordre de $\zeta(3)=1.20$ comme nous l'avons vu dans le chapitre II [Zhang, 1995].

III.3.4. Équations du mouvement

Le nombre de Reynolds associé au mouvement transverse du filament est $R_e = \frac{\omega a^2}{\nu} \approx 10^{-5}$.

Ce nombre étant faible devant 1, nous négligeons tout effet inertiel du fluide entourant le filament. Les seules forces exercées par le fluide sur le filament sont les forces visqueuses. Les filaments ayant une longueur grande devant leur diamètre, nous appliquons les résultats de la théorie des corps allongés (paragraphe III.1.1.a) pour calculer les coefficients de traînée visqueuse. Dans la suite, A et N désignent les valeurs respectives des forces tangentielles et normales au niveau de la section du filament, à l'abscisse curviligne s . v_s et v_n sont les composantes de la vitesse du filament en s dans le repère de Frenet. L'équilibre des forces s'appliquant sur une longueur infinitésimale ds du filament donne :

$$\frac{\partial}{\partial s}(N\mathbf{n} + A\mathbf{s}) = \zeta_{\parallel} (v_s \mathbf{s} + \alpha v_n \mathbf{n}) \quad (3.16)$$

ζ_{\parallel} est le coefficient de traînée visqueuse par unité de longueur pour un mouvement parallèle à la plus grande longueur. α est un facteur d'anisotropie qui provient de la théorie des corps allongés. Celle-ci prévoit que, pour un objet de grand rapport d'aspect L/a , suffisamment grand pour que $\log\left(\frac{2L}{a}\right) \gg 1$, et situé loin de toute paroi, on a : $\zeta_{\parallel} = \frac{2\pi\eta}{\log\left(\frac{2L}{a}\right)}$ où η est la

viscosité du fluide et $\alpha=2$. La présence d'une paroi modifie essentiellement le terme au dénominateur [Brennen et al.].

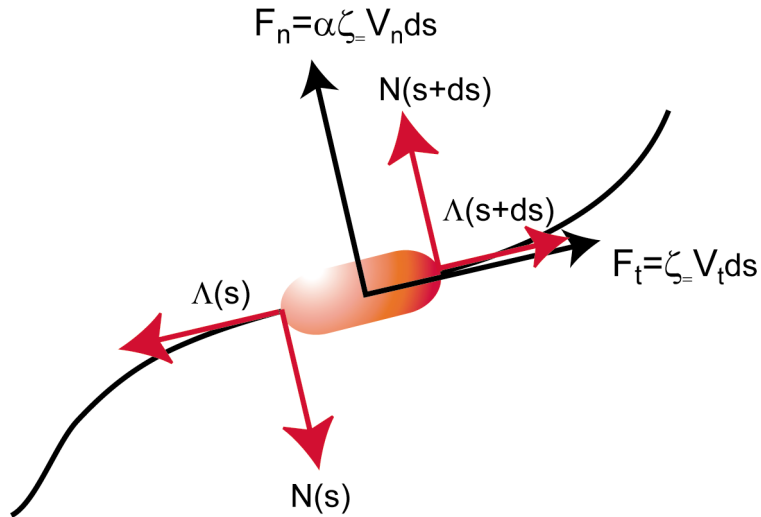


Figure 77 : bilan des forces internes s'exerçant sur une portion infiniment petite d'un filament magnétique flexible.

L'équilibre des moments appliqués sur l'élément de longueur ds conduit à l'équation :

$$\boldsymbol{\tau} + \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial s} + \mathbf{s} \wedge \mathbf{N} = \mathbf{0} \quad (3.17)$$

Cette dernière équation permet de relier le couple magnétique $\boldsymbol{\tau}$, calculé au paragraphe III.3.3 (équation (3.13)), au moment \mathbf{M} de rappel élastique lié à la courbure de la chaîne et au couple dû aux forces normales s'exerçant sur la section du filament $\mathbf{s} \wedge \mathbf{N}$. L'expression du moment de courbure \mathbf{M} est connue et vaut $\mathbf{M} = K_b \boldsymbol{\kappa} \mathbf{z}$, où K_b est la rigidité de courbure qui caractérise la flexibilité du filament et $\boldsymbol{\kappa} = \frac{\partial \theta}{\partial s}$ est la courbure du filament, c'est-à-dire l'inverse du rayon de courbure du filament en s . Rappelons les deux formules de Serret-Frénet :

$$\frac{\partial \mathbf{s}}{\partial s} = \boldsymbol{\kappa} \mathbf{n} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \mathbf{n}}{\partial s} = -\boldsymbol{\kappa} \mathbf{s} \quad (3.18)$$

En projetant l'équation (3.16) sur les vecteurs tangentiels et normaux du repère de Frénet :

$$\zeta v_s = \frac{\partial \Lambda}{\partial s} - \boldsymbol{\kappa} N \quad (3.19)$$

$$\alpha \zeta v_n = \frac{\partial N}{\partial s} + \boldsymbol{\kappa} \Lambda \quad (3.20)$$

L'équilibre des moments donne :

$$N = -\Gamma S - K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \quad (3.21)$$

avec $\Gamma = \frac{\pi a^2 \chi^2 B_c^2}{6\mu_0 \left(1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72}\right)}$. Le filament étant inextensible, $\mathbf{s} \cdot \mathbf{s} = 1$, donc $\mathbf{s} \cdot \frac{d\mathbf{s}}{dt} = 0$. On montre

en outre que :

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = \frac{d\mathbf{v}}{ds} = \left(\frac{\partial v_s}{\partial s} - \kappa v_n \right) \mathbf{s} + \left(\frac{\partial v_n}{\partial s} + \kappa v_s \right) \mathbf{n} \quad (3.22)$$

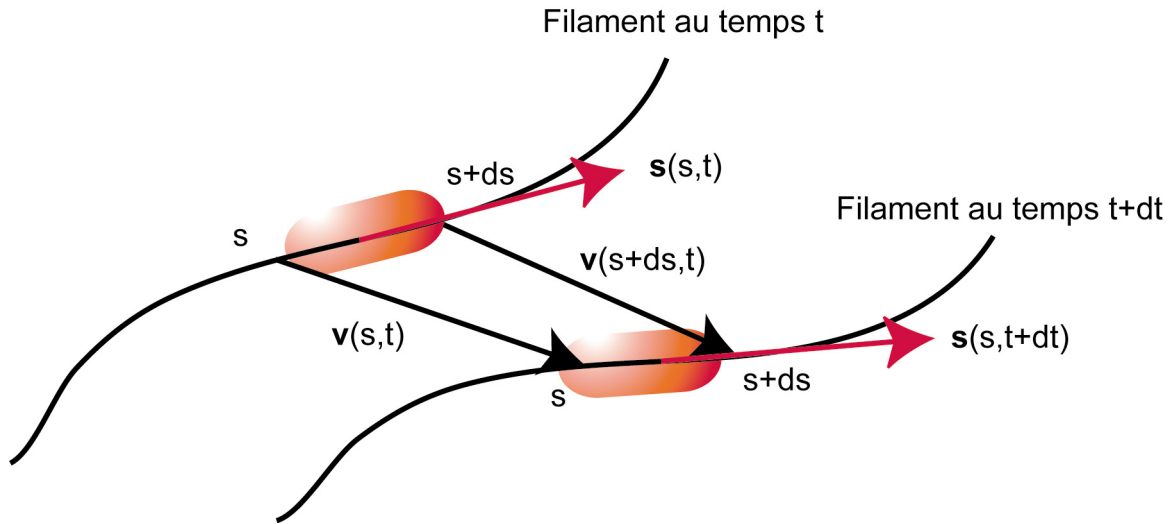


Figure 78 : schéma conduisant à l'équation (3.22).

La dérivée du vecteur tangent étant toujours orthogonale au vecteur tangent lui-même, la parenthèse de gauche dans l'équation (3.22) s'annule, donc $\frac{\partial v_s}{\partial s} = \kappa v_n$. En dérivant l'équation (3.19) par rapport à s , on obtient une expression de v_n que l'on peut remplacer dans l'équation (3.20). En remplaçant N par son expression obtenue dans (3.21), on aboutit à l'équation :

$$\alpha \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial s^2} = \kappa^2 \Lambda - \left((\alpha + 1) \kappa \frac{\partial}{\partial s} + \alpha \frac{\partial \kappa}{\partial s} \right) \left(K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + \Gamma S \right) \quad (3.23)$$

Le filament étant inextensible :

$$\frac{d\mathbf{s}}{dt} = \frac{\partial \theta}{\partial t} \mathbf{n} \quad (3.24)$$

En ne gardant que θ et Λ comme inconnues, l'équation (3.20) devient :

$$\alpha \zeta \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial(\kappa \Lambda)}{\partial s} + \alpha \kappa \frac{\partial \Lambda}{\partial s} + \left(\alpha \kappa^2 - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \left(K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + \Gamma S \right) \quad (3.25)$$

Les équations (3.23) et (3.25) constituent un ensemble de deux équations couplées à deux inconnues. En adimensionnant le temps et l'espace par $\tilde{s} = \frac{s}{L}$, $\tilde{t} = \omega t$, et les contraintes par

$\frac{K_b}{L^2}$, les équations du mouvement sont transformées en :

$$\alpha \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial s^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 \Lambda - \left((\alpha + 1) \frac{\partial \theta}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s} + \alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t; b_0) \right) \quad (3.26)$$

$$S_p^4 \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \Lambda + (\alpha + 1) \frac{\partial \theta}{\partial s} \frac{\partial \Lambda}{\partial s} + \left(\alpha \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t; b_0) \right) \quad (3.27)$$

où toutes les grandeurs sont sans dimension. S_p et M_n sont deux nombres qui interviennent dans la description physique du système. M_n est le nombre « magnétoélastique » : il correspond au rapport des forces magnétiques aux forces élastiques. Son expression est :

$$M_n = \frac{\pi (a \chi B_c)^2 L^2}{6 \mu_0 K_b \left(1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72} \right)} \quad (3.28)$$

Pour un champ magnétique donné, M_n tend vers zéro pour un filament très rigide et devient grand devant 1 pour un filament très « mou ». Le second nombre sans dimension S_p est le « Sperm Number » (paragraphe III.1.1.b). Il correspond au rapport des forces de frottement visqueux aux forces élastiques. Son expression est :

$$S_p = L \left(\frac{\alpha \zeta \omega}{K_b} \right)^{1/4} \quad (3.29)$$

À viscosité et longueur de chaîne données, S_p tend vers 0 pour un filament très rigide et devient grand devant 1 pour un filament très flexible. Il ne reste enfin plus qu'à déterminer les conditions aux limites. Si les deux extrémités sont libres, les forces normales et tangentielles et le moment de courbure s'annulent en $s = \pm 1$. Ainsi :

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial s} \right|_{s=\pm 1} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t) \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad \text{et} \quad \left. \Lambda \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad (3.30)$$

III.3.5. Conclusion

Les équations établies dans le paragraphe précédent ((3.26), (3.27) et (3.30)) sont les équations générales qui décrivent le comportement dynamique de chaînes magnétiques flexibles. Nous utilisons ces équations dans la suite du mémoire. Seules les conditions aux limites changent. Le paragraphe suivant est consacré au comportement des filaments dans le cas particulier où le champ appliqué est statique. En partant des équations générales précédentes, écrites dans des géométries simples, nous nous efforçons de vérifier expérimentalement les prédictions du modèle.

III.4. Chaînes magnétiques flexibles et champ magnétique statique

III.4.1. Instabilité en épingle : étude théorique

III.4.1.a. Instabilité en épingle simple et flexibilité

Considérons d'abord une épingle à une seule arche. Lorsque le champ magnétique extérieur augmente, le rayon de courbure au niveau du centre de l'arche diminue et les deux bras de l'épingle se rapprochent (Figure 79). Inversement, la diminution du champ magnétique extérieur entraîne une augmentation du rayon de courbure et les deux bras de l'épingle s'écartent.

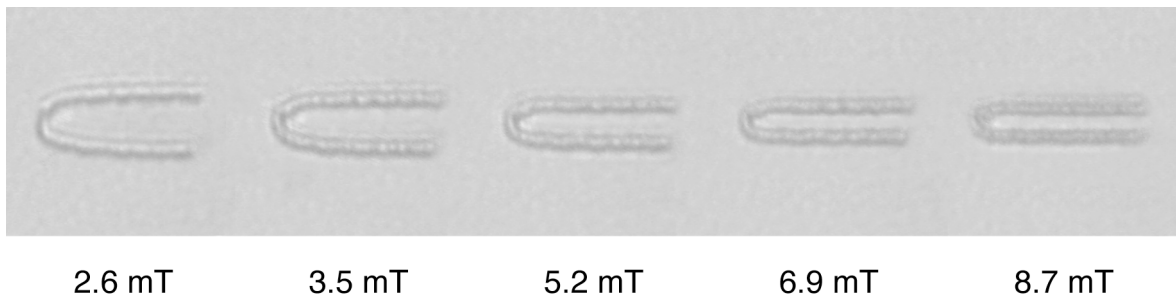


Figure 79 : évolution de la forme de l'épingle quand le champ magnétique augmente.

D'un point de vue énergétique, l'épingle est magnétiquement stabilisée lorsque les dipôles magnétiques sont alignés. L'énergie magnétique tend donc à diminuer le rayon de courbure. Une certaine quantité d'énergie élastique est cependant accumulée dans l'arche. La diminution du rayon de courbure tend à augmenter l'énergie élastique stockée à cet endroit. L'équilibre de ces deux contributions détermine la forme de l'épingle. Connaissant les

propriétés magnétiques du filament, il est possible de déterminer ses propriétés élastiques en étudiant l'évolution de la forme de l'épingle en fonction du champ magnétique. En effet, (3.16), (3.19), (3.20) et (3.21) montrent que :

$$N = 0, \quad A = 0, \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} = \frac{M_n}{2} \sin(2\theta), \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial s} \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad (3.31)$$

On pose $\Theta = \theta - \frac{\pi}{2}$; (3.31) devient :

$$\frac{\partial^2 2\Theta}{\partial s^2} = \frac{M_n}{2} \sin(2\Theta), \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \Theta}{\partial s} \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad (3.32)$$

(3.32) s'intègre analytiquement dans le cas de longues épingles. En multipliant (3.32) par $\dot{\Theta}$ et en intégrant, il vient :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial s} \right)^2 = -\frac{M_n}{4} \cos(2\Theta) + cte \quad (3.33)$$

Dans le cas des longues épingles, $\left. \frac{\partial \Theta}{\partial s} \right|_{\pm 1} = 0$, donc $cte = \frac{M_n}{4}$. Ainsi :

$$\frac{\partial \Theta}{\partial s} = -\sqrt{M_n} \sin \Theta \quad (3.34)$$

sachant que $\Theta(s=0) = 0$, cela conduit à :

$$\Theta = 2 \operatorname{arctg} \left(e^{-\sqrt{M_n} s} \right) \quad (3.35)$$

La courbure maximale de l'épingle est calculée à l'aide de (3.35) et montre que :

$$C_{\max} = 2\sqrt{M_n} \quad (3.36)$$

On déduit de (3.35) le paramétrage suivant pour la courbe décrivant la forme de l'épingle :

$$\begin{cases} x(s) = \frac{\pi}{2\sqrt{M_n}} - \frac{2}{\sqrt{M_n}} \operatorname{arctg} \left(e^{-\sqrt{M_n} s} \right) \\ y(s) = \frac{1}{\sqrt{M_n}} \ln \left(\cosh \left(\sqrt{M_n} s \right) \right) \end{cases} \quad (3.37)$$

La distance entre les deux brins de l'épingle Δ est donc reliée à M_n par la relation :

$$\Delta = \frac{\pi}{\sqrt{M_n}} \quad \text{pour} \quad M_n \gg 1 \quad (3.38)$$

La grandeur la plus simple à mesurer est l'écart entre les brins. À partir de cette mesure, nous en déduisons la courbure maximale de l'épingle donnée par :

$$C_{\max} = \frac{2\pi}{\Delta} \quad (3.39)$$

III.4.1.b. Instabilité et apparitions de modes

Intéressons-nous tout d'abord à l'expérience montrant la formation d'épingles (Figure 75). Considérons un ensemble de filaments de différentes tailles alignés dans une même direction par le champ \mathbf{B}_c . On applique brusquement un champ orthogonal dont l'amplitude \mathbf{B}_a est grande devant \mathbf{B}_c . Le comportement des chaînes qui basculent pour s'aligner avec \mathbf{B}_a varie alors selon la longueur des chaînes observées. Les « petites » chaînes pivotent en bloc tandis que les chaînes plus grandes basculent en formant une épingle à une seule arche ou même des structures à plusieurs arches (Figure 75). Nous appellerons mode N le mode correspondant à une déstabilisation d'un filament pour former N arches. Voyons d'abord, d'un point de vue théorique, ce qui permet de décrire l'existence de ces modes.

En l'absence de fréquence de forçage, le temps caractéristique qui apparaît dans le système est

$\tau = \alpha \frac{\zeta L^4}{K_b}$. Initialement le filament est supposé aligné dans la direction du champ, qui est

brutalement basculé dans la direction orthogonale au filament. L'équation (3.23) montre que Δ est du second ordre en θ . En supprimant les termes d'ordre supérieur à 1, et en adimensionnant le temps par τ , et l'espace par L , (3.25) est transformée en :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial^4 \theta}{\partial s^4} - M_n (b_0^2 - 1) \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \quad \text{avec} \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial s} \right|_{s=\pm 1} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n (b_0^2 - 1) \theta + M_n b_0 \left. \theta \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad (3.40)$$

On recherche ensuite des solutions de la forme $\theta(s, t) = \hat{\theta}(s) e^{\beta t}$; $\hat{\theta}$ est solution de l'équation :

$$\frac{\partial^4 \hat{\theta}}{\partial s^4} + M_n (b_0^2 - 1) \frac{\partial^2 \hat{\theta}}{\partial s^2} = -\beta \hat{\theta} \quad (3.41)$$

Une solution particulière de la forme $\Theta = A e^{jq s}$ est solution de (3.41) si :

$$-q^2 (q^2 - M_n (b_0^2 - 1)) = \beta \quad (3.42)$$

Si l'on trace β en fonction de q à partir de la relation de dispersion (3.42), on obtient la courbe représentée sur la Figure 80. Pour $q < q_c$, le taux de croissance β est positif, ce qui prouve que le filament se déstabilise. On remarque aussi qu'il existe un taux de croissance maximum pour

$$q_{\max} = \frac{q_c}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{M_n (b_0^2 - 1)}{2}} \quad \text{et} \quad \beta_{\max} = \frac{M_n^2 (b_0^2 - 1)^2}{4} \quad (3.43)$$

Dans la suite, nous allons essentiellement nous intéresser à la valeur de q_c à partir de laquelle la déstabilisation survient.

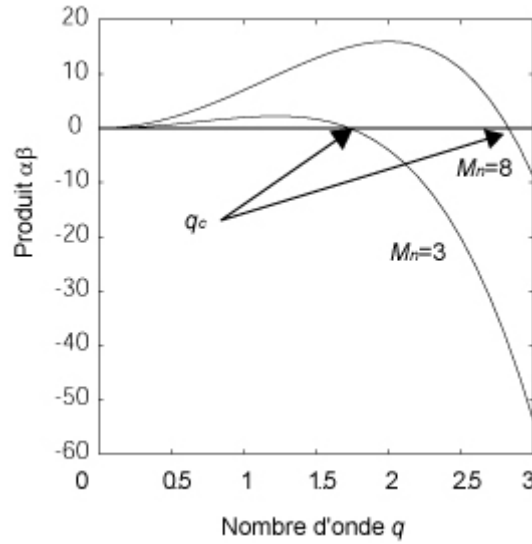


Figure 80 : représentation de la relation de dispersion.

La solution générale de (3.40) est de la forme :

$$\hat{\theta} = \sum_{i=1}^4 A_i e^{jq_i s} \quad (3.44)$$

où q_1, q_2, q_3, q_4 sont les solutions de (3.42) et où A_1, A_2, A_3, A_4 sont les amplitudes des solutions particulières. L'expression générale donnant q_i est :

$$q_i = \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left(M_n (b_0^2 - 1) \pm \sqrt{M_n^2 (b_0^2 - 1)^2 - 4\beta} \right)} \quad (3.45)$$

(3.42) montre que si q est solution, $-q$ l'est aussi. En outre $\hat{\theta}$ étant une fonction réelle, si l'on choisit :

$$q_1 = -q_2 = q = \sqrt{\frac{1}{2} \left(M_n (b_0^2 - 1) - \sqrt{M_n^2 (b_0^2 - 1)^2 - 4\beta} \right)} \quad (3.46)$$

$$q_3 = -q_4 = Q = \sqrt{\frac{1}{2} \left(M_n (b_0^2 - 1) + \sqrt{M_n^2 (b_0^2 - 1)^2 - 4\beta} \right)} \quad (3.47)$$

alors, $A_1 = \bar{A}_2 = A$ et $A_3 = \bar{A}_4 = B$. (3.44) est donc transformée en :

$$\hat{\theta} = Ae^{jq_s} + \bar{A}e^{-jq_s} + Be^{jQs} + \bar{B}e^{-jQs} \quad (3.48)$$

La symétrie de (3.41) montre que $\hat{\theta}$ peut s'écrire comme la somme de deux fonctions, l'une paire, l'autre impaire, et toutes deux sont solutions de (3.41). La solution paire $\hat{\theta}_p$ et la solution impaire $\hat{\theta}_i$ ont pour expressions :

$$\hat{\theta}_p = A \cos(qs) + B \cos(Qs) \quad (3.49)$$

$$\hat{\theta}_i = A \sin(qs) + B \sin(Qs) \quad (3.50)$$

Pour les modes de plus grand taux de croissance, les équations (3.46) et (3.47) montrent que $q=Q$. Au seuil de l'instabilité, où $\beta=0$, d'après (3.46) et (3.47), $q=0$ et $Q = \sqrt{M_n (b_0^2 - 1)}$. En réintroduisant les solutions $\hat{\theta}_p$ et $\hat{\theta}_i$ dans les conditions aux limites de (3.40) on constate immédiatement que les modes impairs ne peuvent satisfaire les conditions aux limites ; seules les modes pairs le peuvent. Les conditions aux limites ne peuvent alors être satisfaites que si :

$$\text{solution paire : } Q = n\pi \quad (3.51)$$

ce qui se résume par :

$$Q = q_c = \frac{N\pi}{2} \quad (3.52)$$

où N est le nombre d'arches, ce qui mène aux valeurs critiques de M_n données par :

$$M_{nc} = \left(\frac{N\pi}{2} \right)^2 = \frac{\pi (a\chi B_c)^2 L^2 (b_0^2 - 1)}{6\mu_0 K_b (1 - \chi/12 - \chi^2/72)} \quad (3.53)$$

On peut donc définir à partir de (3.53) une longueur « magnétique » L_m donnée par :

$$L_m = \sqrt{\frac{3\pi \mu_0 K_b (1 - \chi/12 - \chi^2/72)}{2 (a\chi B_c)^2 (b_0^2 - 1)}} \quad (3.54)$$

Étant donné un mode N et un champ magnétique B_c , un filament de longueur $2L$ peut se déstabiliser dans le mode N seulement si $L > NL_m$. Ces calculs nous permettent de décrire ce qui arrive au niveau du filament au début de l'instabilité. Ils font apparaître une longueur caractéristique, que nous avons appelée longueur « magnétique » et qui donne une idée de la longueur sur laquelle la chaîne se courbe sous l'effet du champ magnétique. Les modes que nous observons dans nos expériences (Figure 91) résultent de cette instabilité, considérée aux temps longs, alors que le modèle présenté ne concerne que les temps courts ; néanmoins il est très probable qu'il existe un lien entre les deux régimes. C'est ce que nous étudions expérimentalement après avoir résumé les résultats donnés par l'analyse de stabilité linéaire dans les diagrammes de stabilité $N-M_n$ ou $N-L/L_m$.

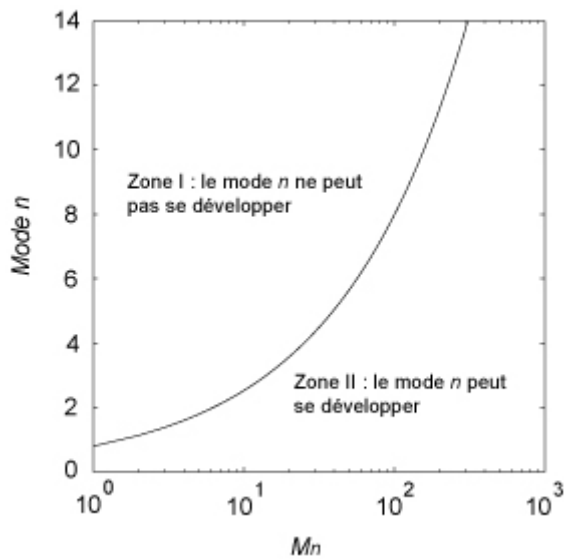


Figure 81 : diagramme n - M_n montrant les zones où l'instabilité en épingle a lieu.

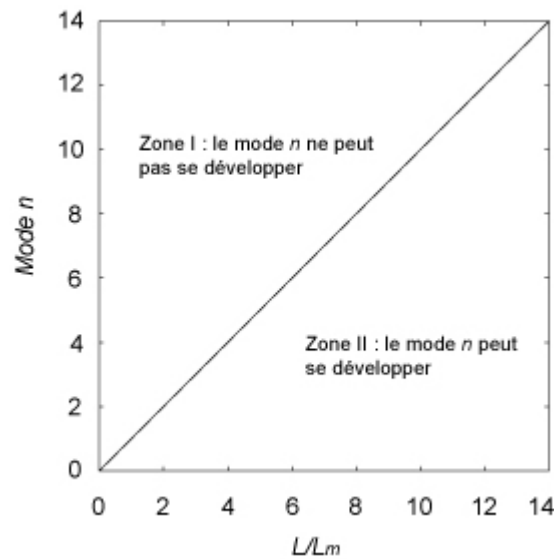


Figure 82 : diagramme n - L/L_m montrant les zones où l'instabilité en épingle a lieu.

III.4.2. Instabilité en épingle : étude expérimentale

III.4.2.a. Mesure de flexibilité

Les premières mesures de flexibilité de chaînes magnétiques ont été réalisées par Goubault et al. [Goubault, 2003] et Biswal et al. [Biswal, 2003]. Les chaînes « PAA » sont fabriquées sous un champ magnétique constant de 30mT pendant 15min puis sont déstabilisées. Enfin, on ne s'intéresse qu'aux épingles simples.

Les expériences réalisées consistent à former des épingles identiques à celles de la Figure 79. On mesure par traitement d'image la distance entre les deux bras de l'épingle en fonction du champ magnétique. On en déduit la courbure maximale C_{\max} , qui, selon notre modèle, doit

varier comme $\sqrt{M_n}$. Comme $M_n \sim \frac{\chi^2 B^2}{\gamma^2}$, où $\gamma = \sqrt{1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72}}$, nous reportons la courbure

C_{\max} en fonction de $\chi B/\gamma$. Si la théorie présentée auparavant est correcte, une telle représentation doit donner une droite passant par (0,0), dont la pente est directement liée à l'élasticité du filament considéré. La Figure 83, obtenue pour un filament d'ADN, et la Figure 85, obtenue pour un filament de PAA, montrent que la relation n'est pas linéaire, mais plutôt affine, ceci dans toutes les mesures de filament. La raison pour laquelle l'extrapolation à champ nul ne passe par zéro est probablement que les joints de PAA ou d'ADN se réarrangent

entre les billes durant la mesure, créant ainsi un objet qui n'a plus une courbure nulle à champ nul. C'est ce que nous constatons expérimentalement dès qu'une mesure a été effectuée. Lorsque le champ est supprimé, la chaîne ne revient pas à une position rectiligne mais présente une courbure résiduelle. Pour l'illustrer, nous montrons sur la Figure 83 la droite courbure-champ obtenue pour des chaînes dont la molécule pontante est l'ADN. La courbure à champ nul varie typiquement entre $0.1\mu\text{m}^{-1}$ et $0.2\mu\text{m}^{-1}$. La Figure 84 montre une chaîne créée dans les mêmes conditions, après la mesure, quand le champ est remis à zéro. La courbure résiduelle sur cette photo vaut $0.13\mu\text{m}^{-1}$, ce qui est en accord avec la courbure à champ nulle extrapolée sur la Figure 83 (la courbe courbure-champ représentée est mesurée sur un filament qui n'est pas celui de la Figure 84).

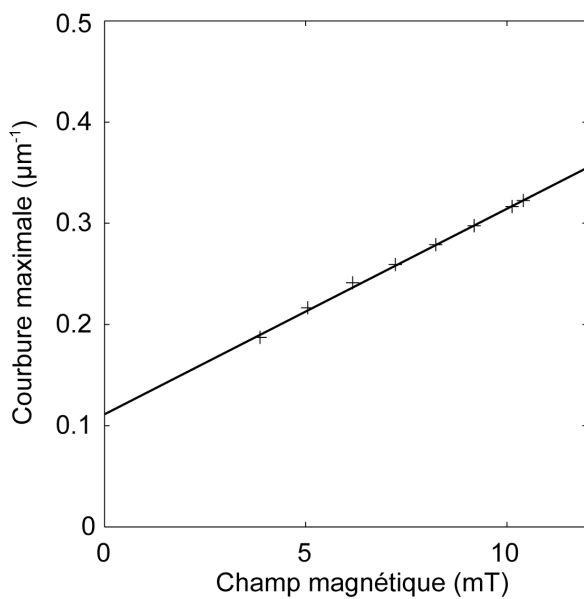


Figure 83 : relation affine entre la courbure maximale d'une épingle et le champ magnétique appliqué pour une chaîne ADN ($K_b=2.6.10^{-22}\text{J.m}$).

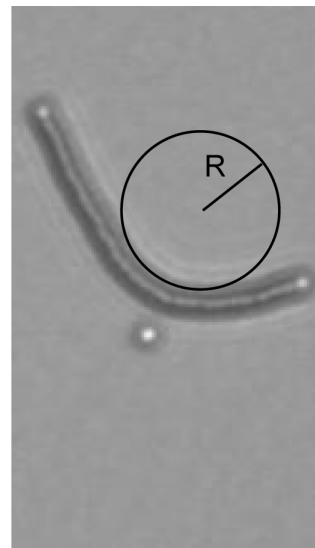


Figure 84 : courbure résiduelle d'un filament à champ magnétique nulle.

Nous considérons que la pente de la droite représentant la courbure maximale en fonction de $\chi B/\gamma$ nous renseigne effectivement sur l'élasticité. La Figure 86 montre les mesures d'élasticité et de courbure à l'origine effectuées sur huit filaments de PAA différents dans les mêmes conditions. Cette figure montre que l'élasticité mesurée peut varier d'un facteur 2 suivant le filament mesuré. Cette variabilité dans les mesures est attribuée au fait que l'auto-assemblage ne mène pas à la formation de filaments uniformes. Notons enfin qu'il est possible de faire varier la flexibilité des chaînes ADN assez simplement. En effet, celle-ci étant due à la présence d'ADN entre les particules, il suffit de faire varier le nombre d'ADN

par particule en solution pour moduler la flexibilité des chaînes (Figure 87). Ces figures montrent que l'élasticité des chaînes diminue quand le nombre de liens augmente. La courbure résiduelle est d'autant plus grande que le nombre de lien est faible (Figure 88). Nous résumons ci-dessous les valeurs de flexibilité mesurées pour les différents types de chaîne.

$$\text{Filaments PAA : } K_b = (6.3 \pm 2.3) \cdot 10^{-24} \text{ J.m}$$

$$\text{Filaments ADN avec } 8.4 \cdot 10^4 \text{ ADN/particule en solution : } K_b = (3.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-22} \text{ J.m}$$

$$\text{Filaments ADN avec } 8.4 \cdot 10^3 \text{ ADN/particule en solution : } K_b = (3.6 \pm 2.6) \cdot 10^{-23} \text{ J.m}$$

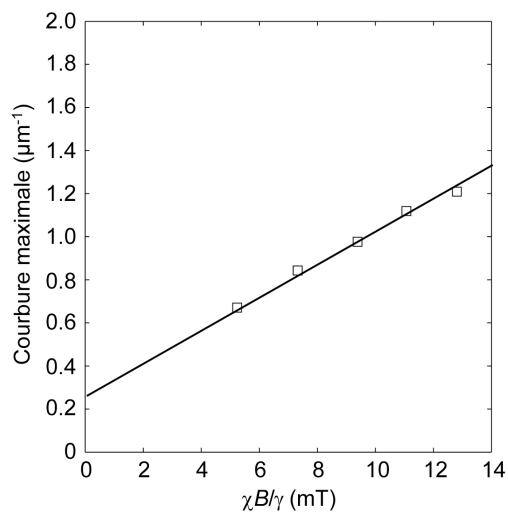


Figure 85 : relation affine entre la courbure maximale d'une épingle et le champ magnétique appliqué pour une chaîne PAA ($K_b=2.6 \cdot 10^{-22}$ J.m).

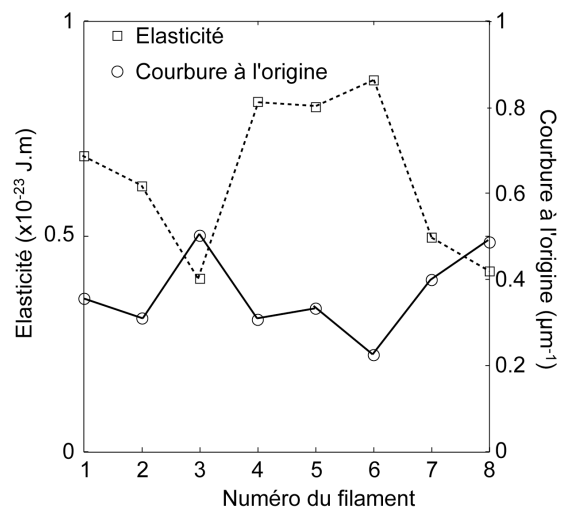


Figure 86 : élasticité et courbure à l'origine de filaments de PAA.

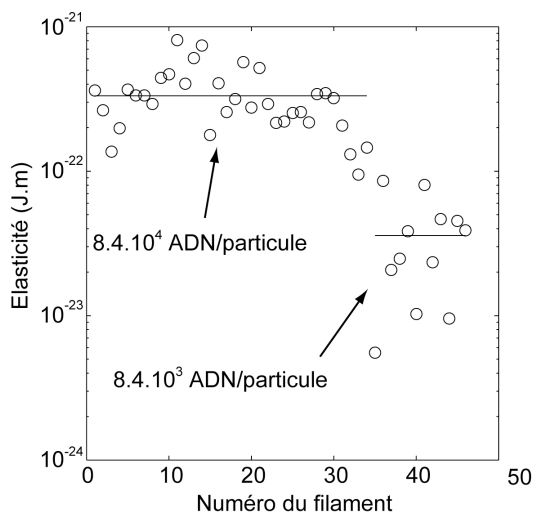


Figure 87 : élasticité de filaments d'ADN pour deux quantités différentes d'ADN par particule.

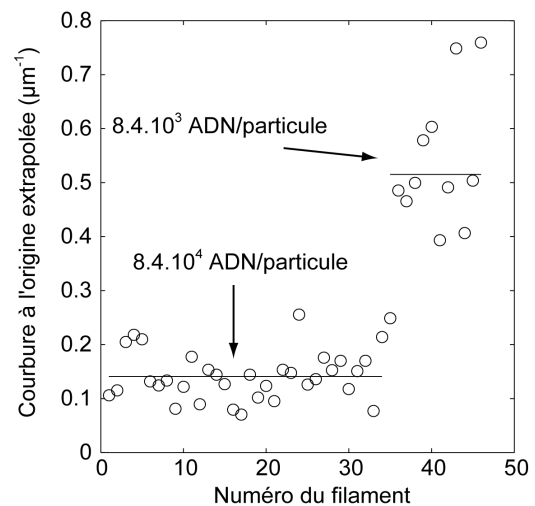


Figure 88 : courbure résiduelle de filaments d'ADN pour deux quantités différentes d'ADN par particule.

III.4.2.b. Étude des modes de l'instabilité

La Figure 91 montre le type de structure multi-arches que l'on peut observer lorsque de longs filaments ont basculé. Guidés par l'étude exposée précédemment, nous avons représenté des diagrammes $N-L$ analogues à celui de la Figure 82. Les chaînes placées sous le microscope sont d'abord alignées dans une direction à l'aide d'un faible champ magnétique ($B_c=1.4\text{mT}$). On superpose alors le champ orthogonal. 4 valeurs différentes ont été utilisées ($B_a=6.08\text{mT}$, 8.7mT , 12.2mT , $17,4\text{mT}$). Les modes sont reportés en fonction des longueurs de chaînes sur la Figure 89. Cette figure présente deux particularités :

D'une part, le nombre d'arches obtenu est un nombre pair dans la très grande majorité des cas. Ceci est en accord avec ce que prévoit l'analyse de stabilité linéaire aux temps courts. La parité du mode semble être conservée entre le début et la fin de l'instabilité.

D'autre part, la figure montre de manière claire l'existence d'une frontière. Pour un mode donné, seuls les filaments de longueur $2L$ supérieure à une certaine longueur critique $2L_c$ finissent dans le mode N .

Nous avons mesuré L_c pour les quatre intensités B_a différentes. Il est tentant de corréler L_c à la longueur magnétique L_m que révèle l'analyse de stabilité linéaire. Nous avons donc reporté L_c en fonction de L_m (Figure 90). Effectivement, il semble exister une relation linéaire entre les deux longueurs : $L_c \sim 7L_m$. Cette correspondance signifie qu'un filament peut avoir plusieurs arches au début de l'instabilité, mais, durant le basculement, la forme du filament est modifiée et perd des arches pour se stabiliser. Ainsi, les modes observés dans nos expériences sont étroitement liés à la déstabilisation initiale, mais l'état final ne reflète pas l'allure des filaments au début de l'instabilité.

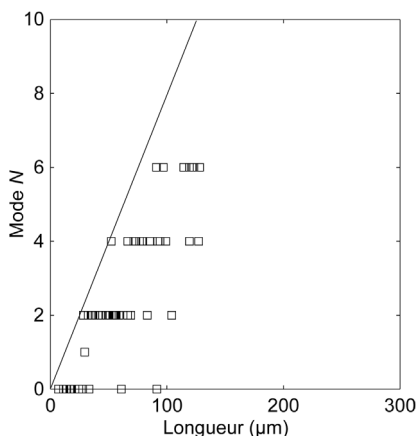


Figure 89 : diagramme mode-longueur de filament
 $B_c=1.4\text{mT}$, $B_a=8.7\text{mT}$, $\chi=1.62$.

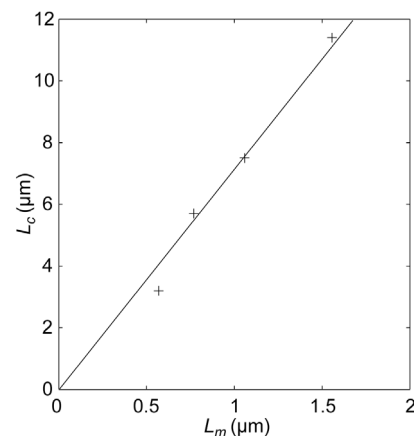


Figure 90 : longueur critique mesurée en fonction
de la longueur magnétique L_m .

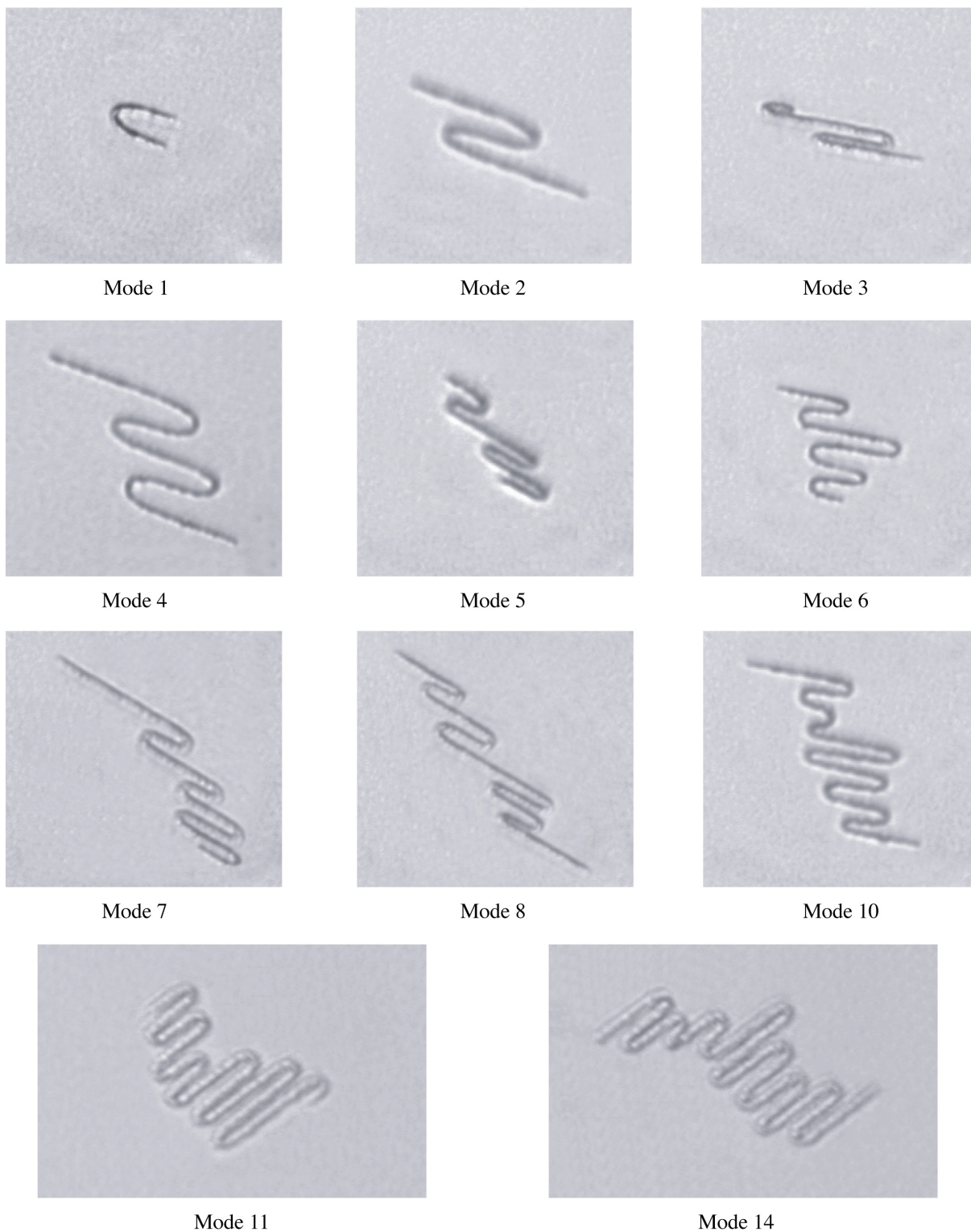


Figure 91 : différents modes observés lorsque l'instabilité en épingle s'est entièrement développée. Les chaînes étaient initialement orientées dans la même direction par un champ magnétique B_c de faible amplitude. Un champ d'amplitude au moins 5 fois plus élevée est alors appliqué dans la direction perpendiculaire à B_c . En basculant, les chaînes se déstabilisent et forment les structures observées ci-dessus.

III.4.3. Conclusion

Nous pouvons donc créer des filaments de différentes longueurs et moduler leur flexibilité. Nous sommes parvenus à décrire quantitativement le comportement de filaments flexibles sous champ statique. À partir de cette description, il nous est possible d'estimer le module de flexibilité de ces chaînes. Sa valeur se révélera très utile par la suite quand nous considérerons le comportement des chaînes lorsque le champ magnétique orthogonal \mathbf{B}_a est oscillant.

III.5. Chaînes magnétiques flexibles et champ oscillant

III.5.1. Introduction

Le comportement de chaînes de colloïdes magnétiques sous champ magnétique variant dans le temps a déjà motivé de nombreuses études théoriques, numériques et expérimentales. Dans le cas de chaînes formées de colloïdes non attachés entre eux, J. Promislow. et al. [Promislow, 1996] se sont intéressés aux structures qui se forment sous un champ magnétique pulsé de direction constante. Sonia Melle et al [Melle, 2000; Melle, 2001; Melle, 2002; Melle, 2002; Melle, 2003], [Calderon, 2002] ont étudié la manière dont les chaînes se cassent lorsque le champ magnétique externe tourne à une fréquence donnée, montrant que la physique du

système est essentiellement gouvernée par le nombre de Mason $M_a = \frac{12^2 \mu_0 \eta \omega}{M^2}$, [Grunzel, 2005], [Vuppu, 2003]. Plus récemment, des chaînes permanentes sous champ tournant ont été étudiées expérimentalement [Biswal, 2004] et théoriquement [Cebers, 2004].

Le but de ce paragraphe est de décrire de manière qualitative le comportement de chaînes magnétiques flexibles dans une configuration de champ différente. Dans notre cas, les filaments sont soumis à la résultante d'un champ magnétique constant et d'un champ orthogonal oscillant. Ce comportement peut être entièrement décrit si l'on résout numériquement les équations (3.26) et (3.27). Une description quantitative et analytique semble en revanche difficile à mener à bien.

III.5.2. Description qualitative

Les chaînes sont soumises à un champ magnétique constant $\mathbf{B}_c = B_c \mathbf{x}$ et à un champ orthogonal à \mathbf{B}_c : $\mathbf{B}_a = B_a \sin(2\pi ft) \mathbf{y}$. Le comportement des chaînes dépend des paramètres suivants : la longueur du filament $2L$, la valeur du rapport b_0 des amplitudes B_a et B_c , la fréquence f du champ oscillant orthogonal, l'élasticité du filament K_b et la viscosité η . La fréquence joue un

rôle très important. Lorsque la chaîne se déplace pour suivre le champ magnétique afin de minimiser son énergie d'interaction, elle subit le frottement visqueux exercé par le fluide environnant. Si la fréquence du champ est suffisamment faible, elle a le temps de suivre le champ ; elle pivote donc en se déformant peu et parvient à se réaligner en permanence dans la direction du champ. En revanche, si la fréquence est trop élevée, la chaîne ne peut pas suivre le champ ; elle garde une direction moyenne constante, et seules ses extrémités bougent comme le montre la Figure 74 . La direction moyenne du filament est parallèle à \mathbf{B}_c pour $b_0 \ll 1$. Lorsque $b_0 \gg 1$, la chaîne bascule parallèlement à \mathbf{B}_a . Lors de ce basculement, si la chaîne est suffisamment longue, elle se déstabilise en épingles multiples semblables à celles de la Figure 91. L'étude théorique réalisée auparavant montre que l'on peut réécrire tous les paramètres en fonction de trois nombres sans dimension : $b_0 = B_a/B_c$,

$$S_p = L \left(\frac{\alpha \zeta \omega}{K_b} \right)^{1/4} = \frac{\text{forces visqueuses}}{\text{forces élastiques}} \quad \text{et} \quad M_n = \frac{\pi (a \chi B_c)^2 L^2}{6 \mu_0 K_b \left(1 - \frac{\chi}{12} - \frac{\chi^2}{72} \right)} = \frac{\text{forces magnétiques}}{\text{forces élastiques}},$$

qui suffisent à décrire le système. Grâce à ces nombres sans dimension, nous résumons nos différentes observations de manière simplifiée dans un diagramme b_0 - S_p (Figure 92).

III.5.3. Prédictions théoriques des frontières séparant les différents régimes

Sous certaines hypothèses, on peut calculer des frontières dans le diagramme b_0 - S_p . Ces frontières ont aussi été déterminées expérimentalement. La première frontière est située entre un petit filament qui peut pivoter pour suivre le champ et un autre, trop ralenti pour le suivre. La seconde frontière correspond à la valeur limite de b_0 à partir de laquelle une chaîne bascule.

III.5.3.a. Oscillations des chaînes : étude théorique

Pour déterminer cette frontière, nous nous intéressons au cas de petits filaments. L'observation expérimentale montre que les petits filaments pivotent en bloc pour suivre le champ, tels des bâtonnets rigides. Il est possible de décrire théoriquement leur comportement sous champ en négligeant tout effet dû à leur flexibilité. Lorsque la fréquence du champ alternatif dépasse une fréquence critique, le frottement visqueux ralentit suffisamment les chaînes pour que celles-ci ne puissent plus suivre le champ. Nous calculons cette fréquence de coupure. Nous considérerons que, à partir de cette fréquence, un filament flexible, même

long, reste aligné dans la direction du champ et voit ses deux extrémités se courber pour suivre le champ.

Déterminons cette fréquence. Avec les notations définies auparavant, le couple magnétique total qui s'exerce sur un filament rigide est :

$$\Gamma_m = \int_{-L}^{+L} \tau ds = \int_{-L}^{+L} \Gamma S(\theta, t, b_0) ds = 2\Gamma SL \quad (3.55)$$

On suppose que le filament tourne en bloc ($\mathbf{v}_n = s \frac{\partial \theta}{\partial t} \mathbf{n}$). Le couple visqueux total appliqué au filament est donc :

$$\Gamma_v = -\int_{-L}^{+L} \alpha \zeta s^2 \frac{\partial \theta}{\partial t} ds = -\frac{2L^3}{3} \alpha \zeta \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (3.56)$$

En égalisant les deux couples, on obtient l'équation différentielle non linéaire :

$$\frac{\alpha L^2 \zeta}{3\Gamma} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{1}{2} (1 - b_0^2 \sin^2(\omega t)) \sin(2\theta) = b_0 \sin(\omega t) \cos(2\theta) \quad (3.57)$$

qui donne, si l'on adimensionne le temps en le multipliant par la pulsation de forçage ω

$$\frac{S_p^4}{3M_n} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{1}{2} (1 - b_0^2 \sin^2(t)) \sin(2\theta) = b_0 \sin(t) \cos(2\theta) \quad (3.58)$$

En linéarisant (3.58), et en supposant b_0 et θ petit devant 1, l'équation (3.58) se réduit à une équation linéaire du premier ordre avec un terme de forçage, qui montre que le frottement visqueux commence à amortir le mouvement pour $S_p > (3M_n)^{1/4}$. Ceci définit la frontière dans le diagramme $b-S_p$:

$$S_p = (3M_n)^{1/4} \quad (3.59)$$

III.5.3.b. Basculement des chaînes : étude théorique

Plaçons nous maintenant à grand S_p et faible b_0 . Quand la fréquence du champ oscillant est suffisamment grande pour que le filament reste dans la direction de \mathbf{B}_c , seules les extrémités sont capables de suivre le champ. Lorsque l'on augmente l'amplitude du champ alternatif, les chaînes basculent, soit en bloc, soit en épingle, et s'alignent dans la direction du champ orthogonal. Déterminons b_0 .

Supposons la chaîne initialement droite, faisant un angle θ avec l'axe \mathbf{x} . À un instant t , l'énergie magnétique de la chaîne, si la flexibilité est négligée, est donnée par :

$$E_{mag}(t) = -\int_{-L}^{+L} \frac{1}{4a} \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_e(t) ds \text{ où } \mathbf{B}_e(t) = \mathbf{B}_c + \mathbf{B}_a(t) \quad (3.60)$$

ou encore :

$$E_{mag} = -\int_{-L}^L \Gamma \tilde{S}(\theta, t, b_0) ds \quad (3.61)$$

où :

$$\tilde{S}(\theta, t, b_0) = \frac{2}{\chi} \left(\left(1 + \frac{\chi}{12} \right) (\cos \theta + b_0 \sin \omega t \sin \theta)^2 + \left(1 - \frac{\chi}{6} \right) (b_0 \sin \omega t \cos \theta - \sin \theta)^2 \right) \quad (3.62)$$

Calculons la moyenne temporelle de l'énergie magnétique :

$$\langle E_{mag} \rangle_t = -2\Gamma L \langle \tilde{S}(\theta, b_0) \rangle_t \quad (3.63)$$

Pour déterminer la position de la chaîne, on considère que, si le champ varie vite devant le temps caractéristique de la variation de position de la chaîne, l'énergie magnétique de la chaîne est son énergie moyennée sur une période. La minimisation de cette énergie nous donne alors la conformation préférentielle. En dérivant la valeur moyenne de l'énergie par rapport à θ , on obtient :

$$\frac{\partial \langle E_{mag} \rangle_t}{\partial \theta} = \frac{(2 - b_0^2)}{12} \sin(2\theta) \quad (3.64)$$

ce qui montre que $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$ sont des positions d'équilibres. $\theta = 0$ est une position

d'équilibre stable si $b_0 < \sqrt{2}$. La seconde position d'équilibre $\theta = \frac{\pi}{2}$ devient stable pour

$b_0 > \sqrt{2}$. À haut S_p , la chaîne bascule dans la direction orthogonale lorsque b_0 dépasse $\sqrt{2}$. Le type de structure obtenu expérimentalement dans le diagramme de la Figure 92 dépend du chemin emprunté pour se rendre d'un point à l'autre du diagramme.

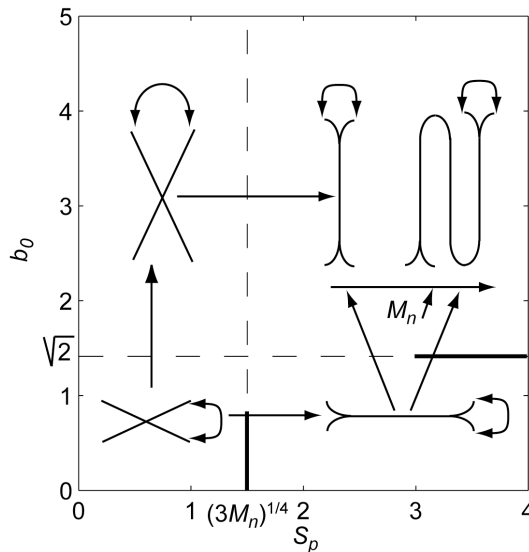


Figure 92 : Diagramme b_0 - S_p résumant les différentes configurations que l'on peut observer.

III.5.4. Vérification expérimentale des frontières séparant les régimes

III.5.4.a. Oscillations des chaînes : étude expérimentale

Vérifions la validité de l'équation (3.57) en analysant le comportement de petites chaînes assimilables à de petits bâtonnets rigides. Soumises à la résultante du champ constant et du champ oscillant, ces chaînes pivotent en bloc autour de la direction donnée par \mathbf{B}_c . Pour différentes valeurs de B_a et de B_c , nous avons mesuré l'amplitude représentée par l'angle θ de leur trajectoire (Figure 93) ainsi que leur déphasage avec le champ magnétique en fonction de la fréquence du champ alternatif appliqué.

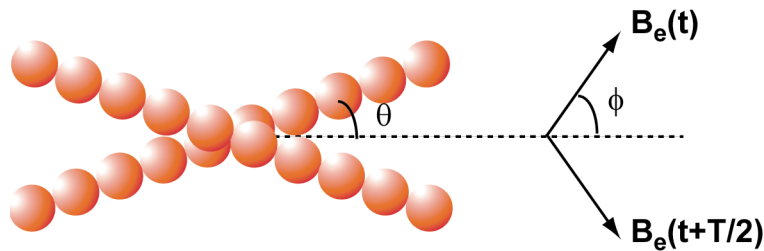


Figure 93 : bâtonnet qui oscille en bloc. L'amplitude du mouvement est donné par θ , l'angle entre une position extrême de la chaîne et la direction du champ statique. Cette amplitude est normalisée par ϕ , l'angle entre une position extrême du champ et celle donnée par \mathbf{B}_c . À basse fréquence, θ égale ϕ , puis diminue sous l'effet du frottement visqueux quand la fréquence augmente. T est la période du champ alternatif appliqué.

Les données brutes sont représentées dans les inserts de la Figure 94 et de la Figure 95. On constate un comportement analogue à celui d'un filtre passe-bas : en effet, le mouvement est amorti quand la fréquence augmente et le déphasage décroît de 0 à $-\frac{\pi}{2}$. Ces figures montrent que les données se superposent quand l'amplitude est normalisée par l'angle que décrit le champ magnétique et quand la fréquence est normalisée par $\frac{3\Gamma}{2\pi\alpha\zeta L^2}$, valeur donnée par l'équation (3.57). La fréquence de coupure normalisée obtenue n'est pas égale à 1, mais environ 3 fois plus petite. Comme les chaînes ont sédimenté au voisinage de la paroi, nous sous-estimons probablement le coefficient de frottement visqueux.

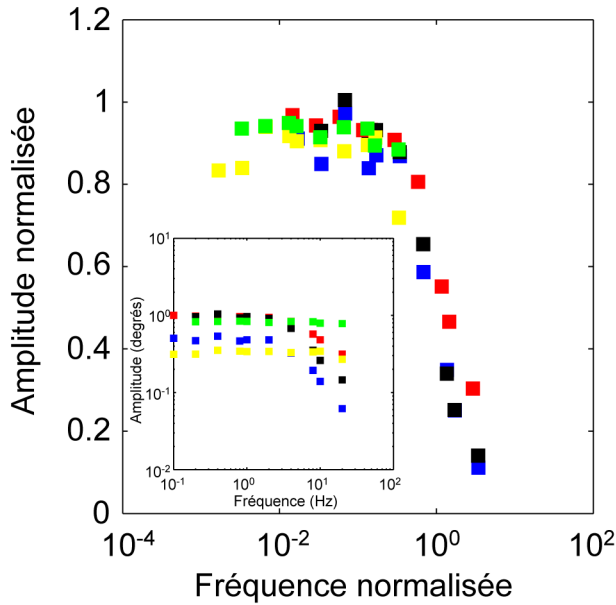


Figure 94 : Amplitude du mouvement de petites chaînes sous champ oscillant. L'insert montre les données brutes, qui se superposent bien quand l'amplitude et la fréquence sont normalisées. (rouge : $L=11.2\mu\text{m}$ $B_a=3.3\text{mT}$ $B_c=5.8\text{mT}$, bleu $L=6.3\mu\text{m}$ $B_a=0.82\text{mT}$ $B_c=2.9\text{mT}$, noir : $L=6.3\mu\text{m}$ $B_a=1.7\text{mT}$ $B_c=2.9\text{mT}$, jaune : $L=5.9\mu\text{m}$ $B_a=1.7\text{mT}$ $B_c=8.7\text{mT}$, vert : $L=5.9\mu\text{m}$, $B_a=4.1\text{mT}$ $B_c=8.7\text{mT}$).

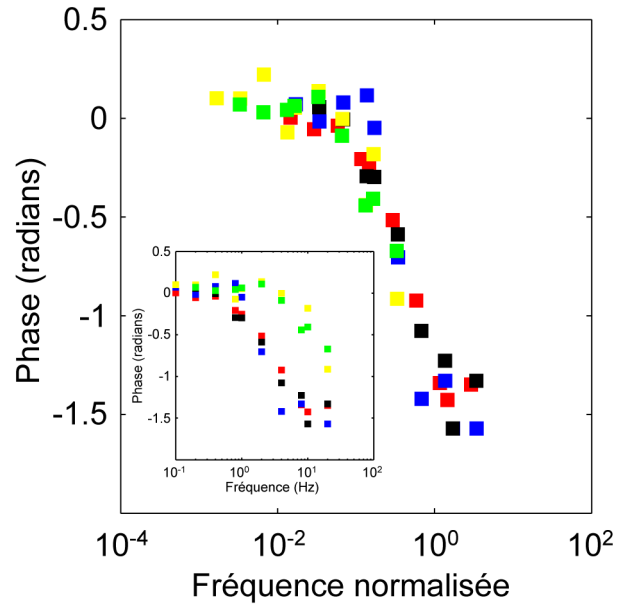


Figure 95 : Déphasage du mouvement de petites chaînes sous champ oscillant. L'insert montre les données brutes, qui se superposent bien quand la fréquence est normalisée. (rouge : $L=11.2\mu\text{m}$ $B_a=3.3\text{mT}$ $B_c=5.8\text{mT}$, bleu $L=6.3\mu\text{m}$ $B_a=0.82\text{mT}$ $B_c=2.9\text{mT}$, noir : $L=6.3\mu\text{m}$ $B_a=1.7\text{mT}$ $B_c=2.9\text{mT}$, jaune : $L=5.9\mu\text{m}$ $B_a=1.7\text{mT}$ $B_c=8.7\text{mT}$, vert : $L=5.9\mu\text{m}$, $B_a=4.1\text{mT}$ $B_c=8.7\text{mT}$).

III.5.4.b. Basculement des chaînes : étude expérimentale

Vérifions expérimentalement la validité des frontières prédites dans le paragraphe précédent. Nous nous sommes d'abord intéressés à la frontière donnant la valeur limite de b_0 à partir de laquelle le basculement a lieu. On commence par appliquer le champ constant \mathbf{B}_c , puis on impose ensuite un faible champ oscillant \mathbf{B}_a . On augmente ensuite progressivement l'amplitude de \mathbf{B}_a , et l'on mesure l'amplitude limite à partir de laquelle le basculement se produit. Nous avons réalisé cette expérience pour une fréquence de 50Hz sur des chaînes PAA. Cette fréquence est déjà suffisamment élevée pour que seule une petite partie de l'extrémité des filaments bouge. Les résultats sont reportés sur la Figure 96 et comparés à la loi $B_a = \sqrt{2}B_c$ que l'on a montrée auparavant. On constate que l'accord est très bon.

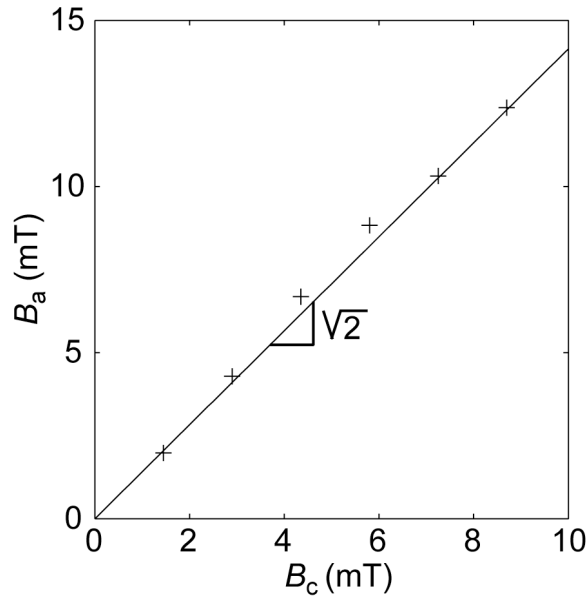


Figure 96 : vérification de la valeur limite de b_0 à partir de laquelle les chaînes basculent à grande fréquence. À 50Hz, la frontière correspond bien à ce qui est prévu par le modèle.

III.5.4.c. Conclusion

Nous avons donc décrit dans ce chapitre la manière dont un filament réagit lorsqu'il est soumis à la résultante de deux champs, l'un continu, l'autre alternatif. Le comportement de ceux-ci dépend de trois nombres sans dimension b_0 , S_p et M_n . On peut induire des déformations au niveau de ces filaments en mettant à profit leurs propriétés magnétiques.

III.6. Les nageurs colloïdaux

III.6.1. Introduction

Nous nous sommes intéressés dans la suite à ces déformations, et avons tenté de voir si celles-ci étaient – au sens de Purcell - réversibles dans le temps. Analysons le mouvement d'un long filament qui reste aligné dans la direction donnée par \mathbf{B}_x et dont le mouvement est induit par un champ orthogonal de fréquence suffisamment élevée pour que seules les extrémités se mettent en mouvement.

III.6.2. Non-réversibilité apparente du mouvement

La Figure 97 montre l'évolution temporelle de la forme du squelette d'un filament. Au début du mouvement, le filament se courbe pour suivre le champ magnétique qui est orienté vers le bas. À la moitié de la période de champ, la courbure change et le filament remonte, toujours pour suivre le champ magnétique. Le chemin effectué à l'aller n'est pas superposable à celui

qu'il effectue au retour. De manière équivalente, on constate que la déformation du filament engendre une onde, indiquée par les flèches, qui se propage de l'extrémité libre vers le centre du filament. Cette onde est rapidement amortie. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, l'onde engendre à son tour une force propulsive orientée dans la direction opposée à sa direction de propagation.

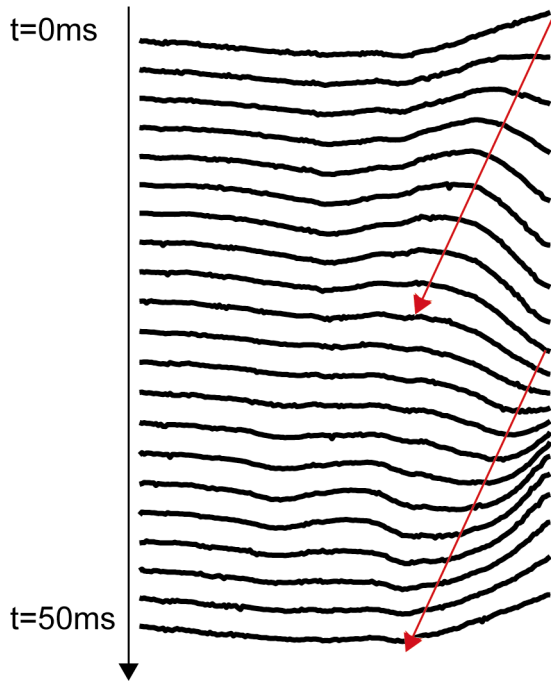


Figure 97 : représentation du mouvement d'une extrémité de filament de longueur $L=34\mu\text{m}$, $B_c=9\text{mT}$, $B_a=14\text{mT}$, $f=20\text{Hz}$. L'incrément de temps entre chaque position est de 2.5ms. Les flèches en rouge montrent la propagation d'une onde, très rapidement amortie, de l'extrémité libre du filament vers son centre. Le chemin emprunté par le filament quand il se déforme est donc non-réversible.

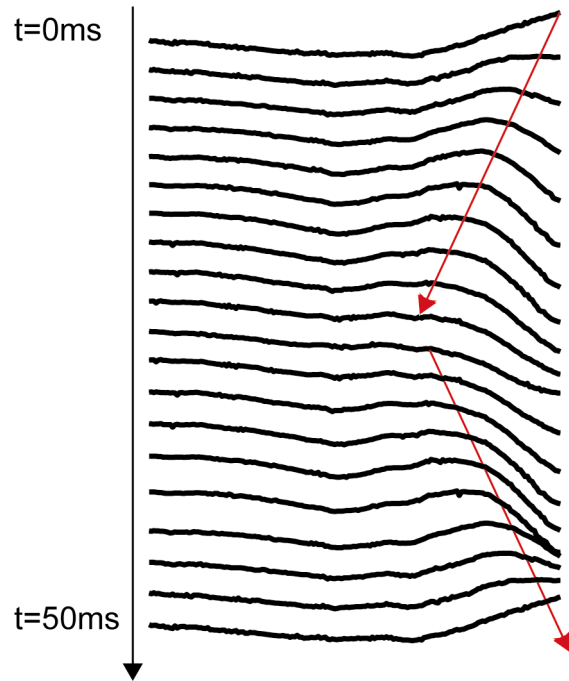


Figure 98 : illustration de ce que serait un mouvement réversible.

Si l'on considère un filament seul, rectiligne et sans défaut, dans les mêmes conditions de champ, il existe, par raison de symétrie, deux ondes qui se propagent à partir de chaque extrémité vers le centre du filament. Ces deux ondes engendrent deux forces propulsives orientées dans deux directions opposées. La résultante des deux forces étant nulle, le filament reste immobile. Pour que le filament nage, il faut briser sa symétrie. Cette brisure peut être

involontaire. En effet, certains filaments possèdent des défauts à l'intérieur de la chaîne (Figure 99) qui peuvent altérer la propagation d'une seule des deux ondes. Les forces propulsives opposées ne sont pas égales, et le filament nage dans une direction. M. Roper et al. traitent théoriquement ce type de nageur dans un article proposé en annexe 5.

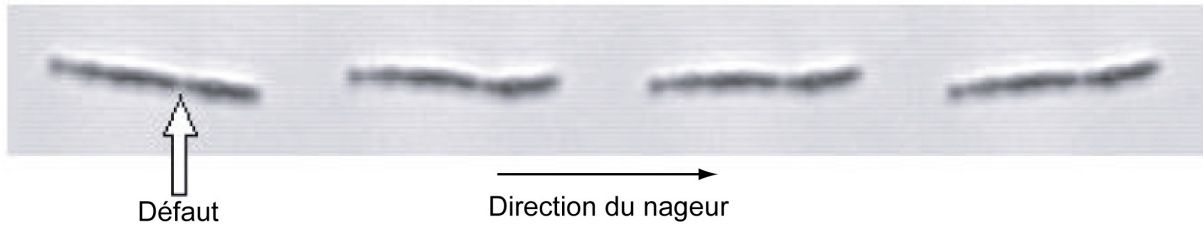


Figure 99 : nageur avec un défaut

Ce sont les premiers nageurs que nous avons observés. La présence des défauts n'étant pas un paramètre que nous contrôlons, nous avons choisi de briser la symétrie du nageur de manière volontaire. Pour cela, deux stratégies ont été envisagées.

III.6.3. Brisure de symétrie 1 : le nageur en forme d'épingle

La première manière simple de briser la symétrie du filament est de former une épingle. Le filament est initialement aligné dans la direction d'un champ faible \mathbf{B}_c . L'épingle est formée en appliquant un champ constant \mathbf{B}_a suffisamment élevé après avoir supprimé \mathbf{B}_c . On applique de nouveau le champ \mathbf{B}_c . On diminue ensuite \mathbf{B}_a pour réorienter l'épingle formée parallèlement à \mathbf{B}_c , sans qu'elle ne se défasse. On applique ensuite un champ oscillant \mathbf{B}_a de faible amplitude. La Figure 100 montre une série d'images illustrant l'avancée d'un nageur en forme d'épingle. La direction du mouvement est orientée dans la direction des deux extrémités libres. L'expérience montre que la direction de la nage est toujours la même, quelles que soient les épingles formées, ce qui est en accord avec le fait que des ondes amorties se propagent de l'extrémité libre vers le centre du filament.

III.6.4. Brisure de symétrie 2 : le filament attaché à un globule rouge

Le fait d'attacher un objet à une extrémité du filament est en soi un moyen de briser la symétrie du filament ; l'intérêt est que l'on peut contrôler le déplacement de cet objet. L'objet à déplacer constitue une charge visqueuse qui atténue fortement le déplacement du filament à une extrémité. Pour former un nageur, il faut coller sur le filament l'objet que l'on cherche à entraîner. Pour cela, nous avons mis à profit le collage bio-spécifique entre la streptavidine et la biotine. Comme nous l'avons vu auparavant, il est possible de former des filaments

flexibles à l'aide de particules commerciales portant à leur surface de la streptavidine et des

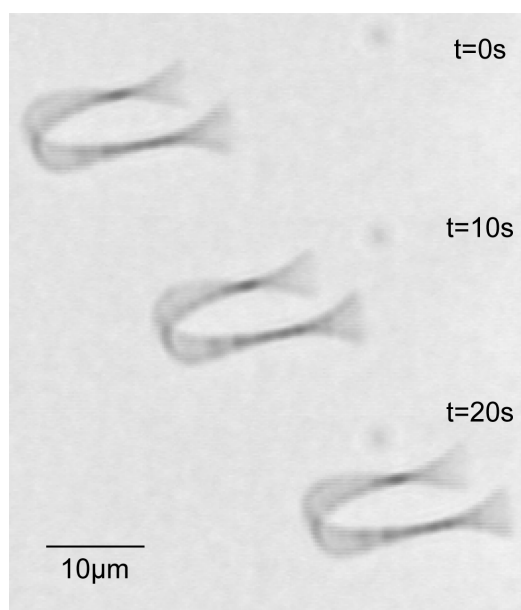


Figure 100 : nage d'une épingle dans la direction de son extrémité libre. Sa vitesse est environ $1\mu\text{m/s}$.

molécules d'ADN biotinyllées aux deux extrémités. Il est en outre possible de greffer à la surface de globules rouges des molécules portant une biotine. En mélangeant d'abord en solution des globules rouges, des particules magnétiques portant de la streptavidine et de l'ADN dans un tube Eppendorf, et en plaçant l'ensemble sous champ, nous sommes parvenus à former des filaments flexibles collés à un globule rouge. Le protocole détaillé permettant de fabriquer ce type de nageur est fourni en annexe 6. Le collage étant réalisé de manière aléatoire, le globule n'est pas toujours collé en bout de chaînes. Néanmoins il existe toujours dans la solution des filaments portant un globule rouge à l'une des extrémités comme le montre la Figure 101. L'amplitude de la déformation à l'extrémité où se trouve le globule rouge est réduite par la présence de la charge visqueuse. Cette dissymétrie permet au filament de tirer le globule, vers la droite sur la Figure 101. Deux films sont disponibles à l'URL : <http://www.nature.com/nature/journal/v437/n7060/supinfo/nature04090.html>.

III.6.5. Influence de la fréquence du champ oscillant sur la vitesse

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, il existe peu d'exemples d'étude expérimentale des mécanismes de propulsion à bas nombre de Reynolds. Les objets créés ici nous permettent d'étudier comment des paramètres expérimentalement modifiables, tels que

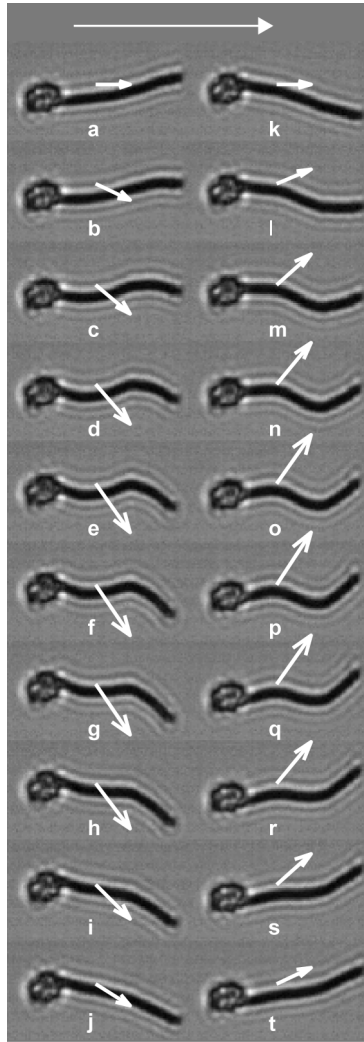


Figure 101: filament attaché à un globule rouge. La flèche blanche en haut de la photographie indique le sens de la vitesse du nageur. Les autres flèches indiquent la direction du champ magnétique. ($B_c=8.3\text{mT}$, $B_a=13.7\text{mT}$ et $f=10\text{Hz}$, $L=12\mu\text{m}$). Les images sont prises toutes les 5ms. Cette figure met en évidence la brisure de symétrie spatiale engendrée par la présence du globule à l'extrémité du filament.

l'amplitude des champs ou la fréquence, influent sur la vitesse de propulsion. Nous nous sommes essentiellement intéressés à la fréquence du champ oscillant, car c'est un paramètre qui peut varier aisément sur plusieurs décades (typiquement de 0.1Hz à 20Hz). Comme nous l'avons vu auparavant, changer la fréquence revient à faire varier S_p . Cette expérience doit donc nous permettre de tester les prédictions théoriques de Lagomarsino et al. [Lagomarsino, 2003], ainsi que de Wiggins et al. [Wiggins and Goldstein, 1998]. Les régimes à haut et bas S_p existent-ils ? Pour réaliser ces expériences, nous avons fabriqué des nageurs selon le protocole donné en annexe. Après avoir sélectionné un objet, nous varions la fréquence du champ en fixant b_0 et M_n . Les mesures de vitesse sont réalisées sur trois objets différents. Les mesures permettant de tracer une courbe vitesse-fréquence ont toujours été effectuées sur le même

objet. La variation de la vitesse non normalisée en fonction de la fréquence du champ magnétique extérieure est représentée sur la Figure 102. La Figure 103 montre la variation de la vitesse normalisée par $L\omega$, soit la distance par unité de demi-longueur du filament parcourue par le nageur pendant un cycle de champ, en fonction du nombre sans dimension S_p .

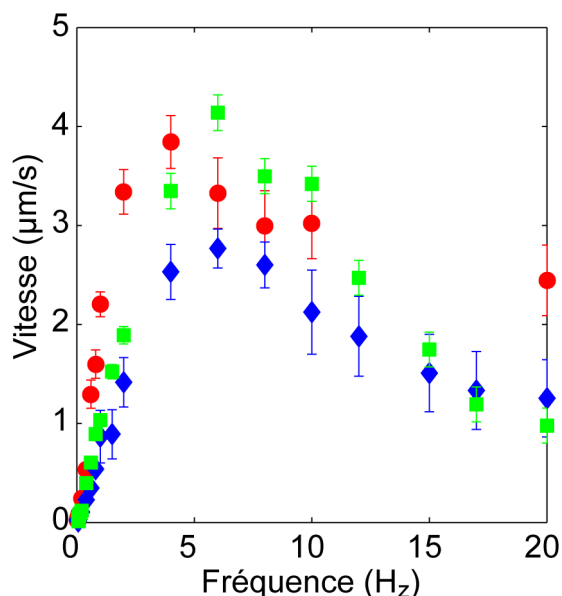


Figure 102 : influence de la fréquence de forçage sur la vitesse du nageur pour trois nageurs différents et dans différentes conditions expérimentales (carrés verts : $L=6.5\mu\text{m}$, $B_c=8.7\text{mT}$, $B_a=9.3\text{mT}$, $b_\theta=1.07$, $M_n=2.1$, diamants bleus : $L=10.5\mu\text{m}$, $B_c=8.7\text{mT}$, $B_a=9.3\text{mT}$, $b_\theta=1.07$, $M_n=4.7$, disques rouges : $L=12\mu\text{m}$, $B_c=8.9\text{mT}$, $B_a=10.3\text{mT}$, $b_\theta=1.16$, $M_n=7$).

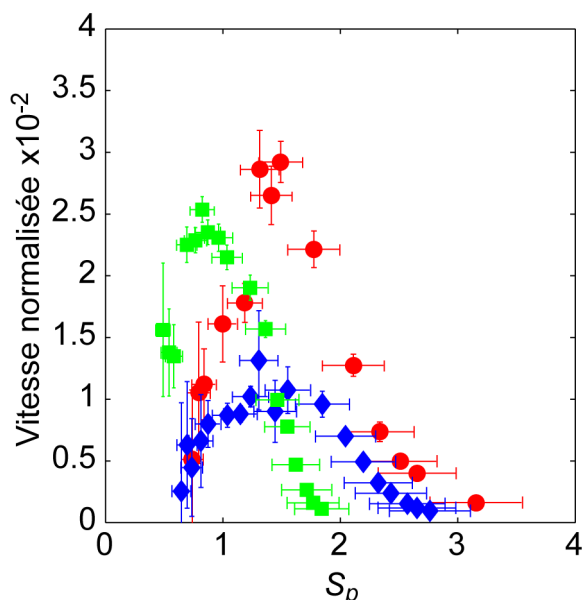


Figure 103 : vitesse normalisée par $L\omega$ en fonction du nombre de sperme. On distingue nettement l'existence des deux régimes à bas et haut S_p prévus par Wiggins [Wiggins and Goldstein, 1998] et Lagomarsino [Lagomarsino, 2003] (carrés verts : $L=6.5\mu\text{m}$, $B_c=8.7\text{mT}$, $B_a=9.3\text{mT}$, $b_\theta=1.07$, $M_n=2.1$, diamants bleus : $L=10.5\mu\text{m}$, $B_c=8.7\text{mT}$, $B_a=9.3\text{mT}$, $b_\theta=1.07$, $M_n=4.7$, disques rouges : $L=12\mu\text{m}$, $B_c=8.9\text{mT}$, $B_a=10.3\text{mT}$, $b_\theta=1.16$, $M_n=7$).

Les deux régimes prédits par Lagomarsino et Wiggins sont nettement visibles sur la Figure 103, bien que les mesures soient bruitées. À bas S_p (basse fréquence), les vitesses normalisées tendent vers zéro dans les trois cas. En effet, le filament a le temps de suivre le champ magnétique et pivote comme un bâtonnet magnétique ; il emprunte un chemin réversible qui ne peut donc plus engendrer de force propulsive. À haut S_p (haute fréquence), la vitesse tend également vers zéro car le frottement visqueux atténue complètement les déformations du filament. Pour estimer les barres d'erreurs, nous avons mesuré la vitesse d'un filament lorsque le champ alternatif est supprimé. À partir de la dérive mesurée, nous estimons l'erreur

commise sur les mesures de vitesse. L'erreur commise sur l'estimation de S_p est liée à la dispersion des mesures donnant la flexibilité des chaînes.

III.6.6. Influence du champ magnétique sur la vitesse

Nous nous sommes placés à fréquence élevée (50Hz) pour pouvoir faire varier b_0 et M_n et mesurer la vitesse du même objet. En effet, comme les déformations des filaments sont grandes à faibles fréquences, ils interagissent et se collent fréquemment entre eux. Il faut alors trouver un autre objet isolé à étudier. Les mesures effectuées sont reportées sur la Figure 104. Elles montrent que, dans le régime dominé par la viscosité (haut S_p), la vitesse de l'objet augmente avec b_0 lorsque M_n reste constant et croît avec M_n lorsque b_0 reste constant.

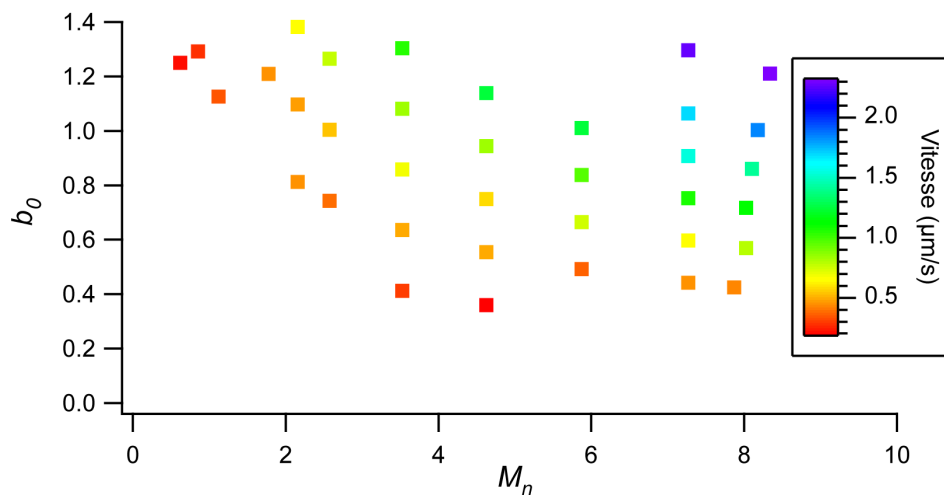


Figure 104 : vitesse en fonction des deux nombres dans le plan M_n - b_0 à haut nombre de sperme $S_p \approx 3.4$. Dans le régime considéré, on constate que la vitesse augmente quand M_n ou b_0 augmente. Mesures effectuées avec $L=10.2\mu\text{m}$, $f=50\text{Hz}$, B_c varie entre 2.7mT et 12mT, B_a varie entre 3.2mT et 14.4mT.

III.6.7. Comparaison expériences-modèle

Examinons si le modèle et l'intégration des équations du mouvement du filament permettent de retrouver les courbes expérimentales. Deux problèmes principaux surviennent. La première difficulté expérimentale est la détermination de la distance entre le globule rouge et la paroi inférieure du capillaire, ainsi que la distance entre le filament attaché au globule et la paroi. On sait en effet que la présence d'une paroi affecte la valeur des coefficients de traînées hydrodynamiques. La seconde difficulté est la caractérisation de la liaison entre le filament et le globule rouge (Figure 106), car nous avons vu numériquement que les vitesses calculées sont très sensibles à ce paramètre et peuvent facilement varier d'un facteur deux ou trois.

Nous avons choisi de modéliser le globule comme un objet cylindrique parallèle au filament de hauteur égale à son rayon. Ce dernier est déterminé expérimentalement. Une vue de côté est donnée sur la Figure 105. Le seul paramètre que nous avons ajusté est la distance h , inconnue, entre la cellule et la paroi.

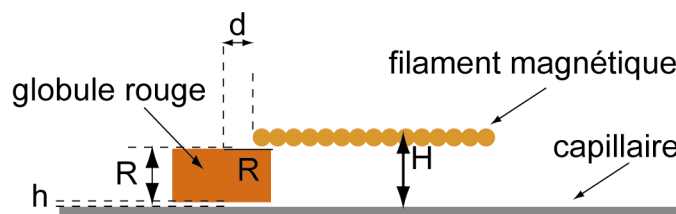


Figure 105 : modèle du nageur vu de côté et définition des différents paramètres. La distance h est un paramètre choisi de façon à optimiser la comparaison entre expérience et modèle.

À partir de d et de R , il est possible d'estimer la distance entre le filament et le capillaire. Dans nos expériences, la longueur du filament est du même ordre de grandeur que la distance H ; or il n'existe pas d'expression analytique exacte des coefficients de frottement parallèle et perpendiculaire dans un tel cas. En revanche, les expressions sont connues pour H très grand ou très petit devant la longueur du filament. Cependant, Happel et al. [Happel, 1983] ont montré que la forme (3.65) du frottement visqueux donne des résultats acceptables :

$$\zeta_{\parallel \text{ ou } \perp} = \frac{\zeta_{\parallel \text{ ou } \perp}^{\infty}}{1 - \frac{3L\zeta_{\parallel \text{ ou } \perp}^{\infty}}{16\pi H}} \quad (3.65)$$

$$\text{avec } \zeta_{\parallel}^{\infty} = \frac{2\pi\eta}{\ln\left(\frac{2L}{a}\right) - 0.5} \quad \text{et} \quad \zeta_{\perp}^{\infty} = \frac{4\pi\eta}{\ln\left(\frac{2L}{a}\right) + 0.5}.$$

Marcus Roper et Howard Stone (Harvard) ont intégré numériquement les équations du mouvement du filament en considérant que celui-ci est encastré dans le globule. La Figure 106 compare le modèle aux expériences. L'accord obtenu est correct dans deux situations, et nettement moins bon dans le troisième cas. Notons que les interactions hydrodynamiques entre le filament et le globule sont négligées. Or, l'accord le moins satisfaisant est observé dans le cas où la longueur du filament est quasiment égale au diamètre du globule. Il est possible que la présence du globule modifie beaucoup le fluide autour du filament, ce qui expliquerait l'écart constaté. Malgré cela, le résultat expérimental est toujours conforme, au moins qualitativement, aux prédictions théoriques antérieures de Wiggins et al. [Wiggins and

Goldstein, 1998] et Lagomarsino et al. [Lagomarsino, 2003], dans la mesure où la vitesse normalisée passe bien par un maximum.

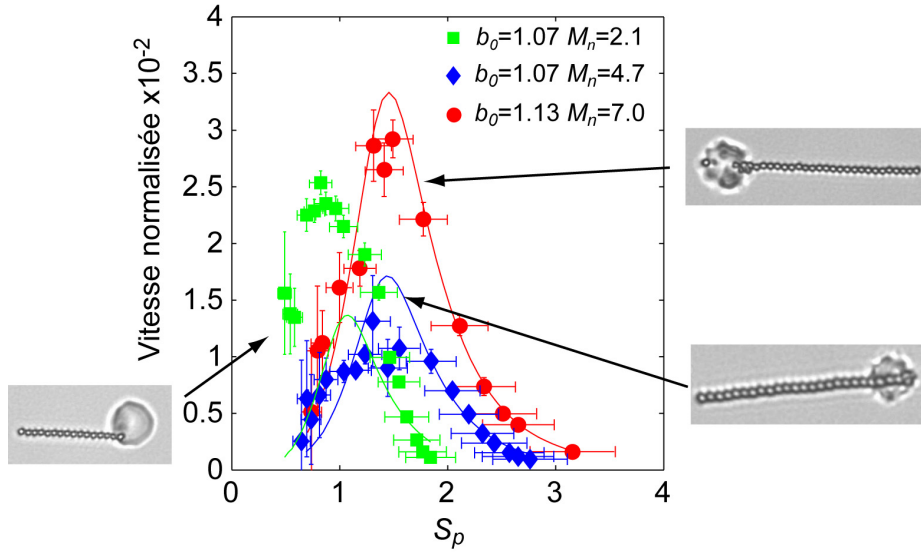


Figure 106 : comparaison entre les vitesses normalisées par $L\omega$ mesurées expérimentalement et les vitesses calculées. Les courbes théoriques sont ajustées sur les points expérimentaux en optimisant la valeur de la distance entre la paroi et le globule. L'accord est assez bon pour les deux plus grands filaments (cercles rouges et diamants bleus) mais n'est pas satisfaisant dans le cas du plus petit filament (carrés verts).
(Carrés verts : $K_b = 3.3 \cdot 10^{-22}$, J.m, $L = 6.5 \mu\text{m}$, $B_c = 8.7 \text{mT}$, $B_a = 9.3 \text{mT}$, $b_0 = 1.07$, $M_n = 2.1$, $R = 3.2 \mu\text{m}$, $d = 3.2 \mu\text{m}$, $h = 300 \text{nm}$, diamants bleus : $K_b = 3.3 \cdot 10^{-22}$, $L = 10.5 \mu\text{m}$, $B_c = 8.7 \text{mT}$, $B_a = 9.3 \text{mT}$, $b_0 = 1.07$, $M_n = 4.7$, $R = 2.7 \mu\text{m}$, $d = 0 \mu\text{m}$, $h = 80 \text{nm}$, disques rouges : $K_b = 3.3 \cdot 10^{-22}$, $L = 12 \mu\text{m}$, $B_c = 8.9 \text{mT}$, $B_a = 10.3 \text{mT}$, $b_0 = 1.16$, $M_n = 7$, $R = 3.1 \mu\text{m}$, $d = 3.1 \mu\text{m}$, $h = 120 \text{nm}$).

Est-il possible de changer le sens de déplacement d'un tel système ? Expérimentalement et numériquement, la vitesse est toujours orientée vers l'extrémité libre du nageur. Cela s'explique qualitativement : si l'on linéarise les équations établies dans le cas général pour un filament simple, on obtient :

$$S_p^4 \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial^4 \theta}{\partial s^4} + M_n (1 - b_0^2 \sin^2 \omega t) \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \quad (3.66)$$

et les conditions aux limites sont :

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial s} \right|_{s=\pm 1} = \left. \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n (b_0 \sin \omega t - (1 - b_0^2 \sin^2 \omega t)) \right|_{s=\pm 1} = 0 \quad (3.67)$$

Pour des valeurs de b_0 faibles devant 1, (3.66) et (3.67) montrent que les termes comprenant b_0 et la dépendance temporelle liée aux variations du champ magnétique disparaissent de l'équation différentielle, et n'existent que dans les conditions aux limites (3.67). Le filament

magnétique se comporte comme s'il était uniquement actionné aux deux extrémités ; c'est la raison pour laquelle son comportement rappelle celui du « one-armed swimmer » imaginé par Wiggins et Lagomarsino. Le filament étant essentiellement actionné à l'extrémité, l'onde propagative responsable de la propulsion se propage vers l'intérieur de celui-ci.

III.7. Conclusion

Ce travail nous a permis d'étudier le comportement sous champ magnétique de filaments magnétiques flexibles. Si les chaînes sont préalablement alignées sous un champ constant, elles deviennent instables lorsque l'on applique brutalement un champ orthogonal et elles basculent en formant des épingles ou des multi-épingles. Une analyse de stabilité linéaire simple de l'instabilité fait apparaître une longueur caractéristique qu'il est possible de corrélérer à une seconde longueur caractéristique, spécifique de l'instabilité complètement développée. Il est possible de mettre à profit l'existence de cette instabilité pour en déduire une estimation de la rigidité de courbure de la chaîne. En effet, dans le cas d'une épingle simple, l'analyse de la forme de l'épingle en fonction du champ magnétique appliqué permet de mesurer la flexibilité de la chaîne. Lorsqu'un champ magnétique alternatif est ensuite superposé au champ magnétique statique, la chaîne en bloc, ou seulement ses extrémités, se mettent à osciller, ce qui a pour effet de déformer la chaîne et de créer une onde qui se propage des extrémités vers le centre. Il est alors possible de briser la symétrie de la chaîne pour favoriser l'émergence d'une force propulsive : le filament avance en emportant une charge qui peut être une cellule. Bien que connue et étudiée depuis les années 1950, la nage à bas nombre de Reynolds n'a donné lieu qu'à très peu d'études expérimentales. Nous présentons ici le premier exemple de nageur microscopique artificiel. Il nous a permis d'étudier certaines caractéristiques de la propulsion en régime visqueux, et de vérifier les prédictions théoriques connues. L'essor des microtechnologies et des nanotechnologies suggère qu'il faille un jour développer des moyens efficaces de faire avancer des objets à des échelles où le régime est visqueux. Les objets décrits ici sont encore difficiles à réaliser et peu contrôlés, mais on peut espérer que ce travail ouvrira quelques voies dans cette direction.

III.8. Bibliographie

- Avron J. E., Gat O. and Kenneth O. (2004). "Optimal swimming at low Reynolds numbers." *Physical Review Letters* **93**: 186001.
- Avron J. E., Kenneth O. and Oaknin D. H. (2005). "Pushmepullyou: an efficient microswimmer?" *Math-ph/0501049*.
- Batchelor G. K. (1970). "Slender-Body Theory for Particles of Arbitrary Cross-Section in Stokes Flow." *Journal of Fluid Mechanics* **44**: 419.
- Becker L. E., Koehler S. A. and Stone H. A. (2003). "On self-propulsion of micro-machines at low Reynolds number: Purcell's three-link swimmer." *Journal of Fluid Mechanics* **490**: 15.
- Berg H. C. (2000). "Motile behavior of bacteria." *Physics Today* **53**: 24.
- Berg H. C. and Anderson R. A. (1973). "Bacteria Swim by Rotating Their Flagellar Filaments." *Nature* **245**: 380.
- Biswal S. L. and Gast A. P. (2003). "Mechanics of semiflexible chains formed by poly(ethylene glycol)-linked paramagnetic particles." *Physical Review E* **68**: 021402.
- Biswal S. L. and Gast A. P. (2004). "Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains." *Physical Review E* **69**: 041406.
- Blake J. R. (1974). "Singularities of Viscous-Flow .2. Applications to Slender Body Theory." *Journal of Engineering Mathematics* **8**: 113.
- Bray D. (1992). "Cell Movements: from Molecules to Motility". New-York, Garland Publishing.
- Brennen C. and Winet H. (1977). "Fluid-Mechanics of Propulsion by Cilia and Flagella." *Annual Review of Fluid Mechanics* **9**: 339.
- Brenner H. (1962). "Effect of Finite Boundaries on the Stokes Resistance of an Arbitrary Particle." *Journal of Fluid Mechanics* **12**: 35.
- Broersma S. (1960). "Viscous Force Constant for a Closed Cylinder." *Journal of Chemical Physics* **32**: 1632.
- Brokaw C. J. (1975). "Molecular Mechanism for Oscillation in Flagella and Muscle."

Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **72**: 3102.

Calderon O. G. and Melle S. (2002). "Dynamics of simple magnetorheological suspensions under rotating magnetic fields with modulated Mason number."
Journal of Physics D-Applied Physics **35**: 2492.

Camalet S. and Julicher F. (2000). "Generic aspects of axonemal beating."
New Journal of Physics **2**: 1.

Camalet S., Julicher F. and Prost J. (1999). "Self-organized beating and swimming of internally driven filaments."
Physical Review Letters **82**: 1590.

Camalet S., Julicher F. and Prost J. (1999). "Self-organized beating and swimming of internally driven filaments."
Physical Review Letters **82**: 1590.

Cebers A. and Javaitis I. (2004). "Bending of flexible magnetic rods."
Physical Review E **70**: 011402.

Cebers A. and Javaitis I. (2004). "Dynamics of a flexible magnetic chain in a rotating magnetic field."
Physical Review E **69**: 021404.

Cohen-Tannoudji L., Bertrand E., Bressy L., Goubault C., Baudry J., Klein J., Joanny J. F. and Bibette J. (2005). "Polymer bridging probed by magnetic colloids."
Physical Review Letters **94**: 038301.

Cox R. G. (1971). "Motion of Long Slender Bodies in a Viscous Fluid .2. Shear Flow."
Journal of Fluid Mechanics **45**: 625.

Dreyfus R., Baudry J. and Stone H. A. (2005). "Purcell's "rotator": mechanical rotation at low Reynolds number."
European Physical Journal B **47**: 161.

Furst E. M., Suzuki C., Fermigier M. and Gast A. P. (1998). "Permanently linked monodisperse paramagnetic chains."
Langmuir **14**: 7334.

Goubault C., Jop P., Fermigier M., Baudry J., Bertrand E. and Bibette J. (2003). "Flexible magnetic filaments as micromechanical sensors."
Physical Review Letters **91**: 260802.

Goubault C., Leal-Calderon F., Viovy J. L. and Bibette J. (2005). "Self-assembled magnetic nanowires made irreversible by polymer bridging."
Langmuir **21**: 3725.

Gray J. and Hancock G. J. (1955). "The Propulsion of Sea-Urchin Spermatozoa."
Journal of Experimental Biology **32**: 802.

- Grunzel M. (2005). "Simulation of colloidal chain movements under a magnetic field." *International Journal of Modern Physics C* **16**: 1091.
- Hancock G. J. (1953). "The Self-Propulsion of Microscopic Organisms through Liquids." *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **217**: 96.
- Happel J. and Brenner H. (1983). "Low Reynolds Number Hydrodynamics: with special applications to particulate media", Springer.
- Katz D. F. (1974). "Propulsion of Microorganisms near Solid Boundaries." *Journal of Fluid Mechanics* **64**: 33.
- Katz D. F., Blake J. R. and Paverifontana S. L. (1975). "Movement of Slender Bodies near Plane Boundaries at Low Reynolds-Number." *Journal of Fluid Mechanics* **72**: 529.
- Kim M., Bird J. C., Van Parys A. J., Breuer K. S. and Powers T. R. (2003). "A macroscopic scale model of bacterial flagellar bundling." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **100**: 15481.
- Kim M. and Powers T. R. (2004). "Hydrodynamic interactions between rotating helices." *Physical Review E* **69**: 061910.
- Kim M. J., Bird J. C., Breuer K. S. and Powers T. R. (2004). "Hydrodynamics of bacterial flagella." *Biophysical Journal* **86**: 605A.
- Kim M. J., Kim M. M. J., Bird J. C., Park J., Powers T. R. and Breuer K. S. (2004). "Particle image velocimetry experiments on a macro-scale model for bacterial flagellar bundling." *Experiments in Fluids* **37**: 782.
- Koenig A., Hebraud P., Gosse C., Dreyfus R., Baudry J., Bertrand E. and Bibette J. (2005). "Magnetic force probe for nanoscale biomolecules." *Physical Review Letters* **95**: 128301.
- Lagomarsino M. C., Capuani F. and Lowe C. P. (2003). "A simulation study of the dynamics of a driven filament in an Aristotelian fluid." *Journal of Theoretical Biology* **224**: 215.
- Lowe C. P. (2003). "Dynamics of filaments: modelling the dynamics of driven microfilaments." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* **358**: 1543.
- Melle S., Calderon O. G., Rubio M. A. and Fuller G. G. (2002). "Chain rotational dynamics in MR suspensions." *International Journal of Modern Physics B* **16**: 2293.

- Melle S., Calderon O. G., Rubio M. A. and Fuller G. G. (2002). "Rotational dynamics in dipolar colloidal suspensions: video microscopy experiments and simulations results." *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **102**: 135.
- Melle S., Fuller G. G. and Rubio M. A. (2000). "Structure and dynamics of magnetorheological fluids in rotating magnetic fields." *Physical Review E* **61**: 4111.
- Melle S. and Martin J. E. (2003). "Chain model of a magnetorheological suspension in a rotating field." *Journal of Chemical Physics* **118**: 9875.
- Melle S., Rubio M. A. and Fuller G. G. (2001). "Structure and dynamics of magnetorheological fluids in rotating magnetic fields." *Physical Review E* **6305**: 059902.
- Najafi A. and Golestanian R. (2004). "Simple swimmer at low Reynolds number: Three linked spheres." *Physical Review E* **69**: 062901.
- Pérez J.-P., Carles R. and Fleckinger R. (1997). "Electromagnétisme, Fondements et applications". Paris, Masson.
- Philip J., MondainMonval O., Calderon F. L. and Bibette J. (1997). "Colloidal force measurements in the presence of a polyelectrolyte." *Journal of Physics D-Applied Physics* **30**: 2798.
- Philip J., Monval O. M., Leal-Calderon F. and Bibette J. (1999). "Forces between colloidal droplets in the presence of a weak polyelectrolyte." *Bulletin of Materials Science* **22**: 313.
- Promislow J. H. E. and Gast A. P. (1996). "Magnetorheological fluid structure in a pulsed magnetic field." *Langmuir* **12**: 4095.
- Purcell E. M. (1977). "Life at Low Reynolds-Number." *American Journal of Physics* **45**: 3.
- Purcell E. M. (1997). "The efficiency of propulsion by a rotating flagellum." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **94**: 11307.
- Ringo D. L. (1967). "Flagellar Motion and Fine Structure of Flagellar Apparatus in Chlamydomonas." *Journal of Cell Biology* **33**: 543.
- Satir P. (1965). "Studies on Cilia .2. Examination of Distal Region of Ciliary Shaft and Role of Filaments in Motility." *Journal of Cell Biology* **26**: 805.

- Satir P. (1968). "Studies on Cilia .3. Further Studies on Cilium Tip and a Sliding Filament Model of Ciliary Motility."
Journal of Cell Biology **39**: 77.
- Shcherbakov V. P. and Winklhofer M. (2004). "Bending of magnetic filaments under a magnetic field."
Physical Review E **70**: 061803.
- Stone H. A. and Samuel A. D. T. (1996). "Propulsion of microorganisms by surface distortions."
Physical Review Letters **77**: 4102.
- Taylor G. (1951). "Analysis of the Swimming of Microscopic Organisms."
Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **209**: 447.
- Taylor G. (1952). "The Action of Waving Cylindrical Tails in Propelling Microscopic Organisms."
Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences **211**: 225.
- Tillett J. P. K. (1968). "On Laminar Flow in a Free Jet of Liquid at High Reynolds Numbers."
Journal of Fluid Mechanics **32**: 273.
- Tuck E. O. (1964). "Some Methods for Flows Past Blunt Slender Bodies."
Journal of Fluid Mechanics **18**: 619.
- Vuppu A. K., Garcia A. A. and Hayes M. A. (2003). "Video microscopy of dynamically aggregated paramagnetic particle chains in an applied rotating magnetic field."
Langmuir **19**: 8646.
- Wiggins C. H. and Goldstein R. E. (1998). "Flexive and propulsive dynamics of elastica at low Reynolds number."
Physical Review Letters **80**: 3879.
- Wiggins C. H., Rivelino D., Ott A. and Goldstein R. E. (1998). "Trapping and wiggling: Elastohydrodynamics of driven microfilaments."
Biophysical Journal **74**: 1043.
- Winet H. (1973). "Wall Drag on Free-Moving Ciliated Microorganisms."
Journal of Experimental Biology **59**: 753.
- Zhang H. and Widom M. (1995). "Field-Induced Forces in Colloidal Particle Chains."
Physical Review E **51**: 2099.

IV CONCLUSION GÉNÉRALE

Chacun des deux chapitres de ce mémoire a été consacré à une application des chaînes de particules magnétiques.

Le premier chapitre de ce mémoire a pour objet l'étude de chaînes de particules magnétiques, avec pour objectif la conception d'un capteur de forces intercolloïdales. La machine de force développée à partir de ces chaînes avait déjà donné des résultats intéressants. Néanmoins, il nous a semblé indispensable de définir une démarche à adopter pour réaliser des mesures de force. Pour cela, nous avons présenté différentes expériences permettant de caractériser la taille des particules utilisée, leur densité, leur concentration en solution, leur susceptibilité magnétique et leur indice optique. Nous avons ensuite décrit la réalisation du montage expérimental et le traitement des données obtenues. Enfin, nous avons comparé cette technique aux autres techniques existantes.

Au laboratoire, cette technique s'oriente vers l'étude de matériaux biologiques. Elle a déjà permis d'étudier les propriétés élastiques de petites molécules d'ADN. Coraline Brangbour et Laetitia Cohen-Tannoudji l'utilisent désormais pour étudier la cinétique de croissance de filaments d'actine et la cinétique de l'adhésion de cadhérines entre elles. Nous aimerions également l'étendre au monde industriel. Nous avons le projet avec l'entreprise Dynal de développer un prototype inspiré de cette expérience qui sera utilisé dans un laboratoire industriel.

Le second chapitre de ce mémoire a pour objet l'étude de chaînes de particules magnétiques, avec pour objectif l'étude de nageurs à l'échelle microscopique. Nous savons fabriquer des filaments magnétiques flexibles : il faut d'abord aligner des particules magnétiques sous l'effet d'un champ. Les particules adjacentes sont ensuite reliées par des agents pontants qui sont soit des polymères, soit des molécules d'ADN. Nous avons étudié le comportement statique et dynamique de ces filaments sous l'effet d'un champ magnétique statique et d'un champ magnétique oscillant. L'étude de la forme des filaments sous champ magnétique statique nous permet de caractériser leur flexibilité. Sous l'effet d'un champ magnétique oscillant, le filament se déforme ; une onde se propage alors le long du filament. En brisant la symétrie du filament l'onde engendre une force propulsive qui permet au filament de nager et

d'entraîner avec lui un objet. Les objets créés de la sorte nous ont permis de vérifier des prédictions numériques et théoriques.

Nous espérons que ce travail ouvrira une voie nouvelle pour la conception de micromachines. Ces micromachines devront posséder plusieurs fonctions, se déplacer, délivrer un produit, modifier leur environnement... Parmi ces fonctions, nous avons proposé une manière d'induire la motilité. La possibilité d'engendrer un mouvement peut ouvrir la voie vers d'autres fonctions.

V ANNEXE 1 : mesures d'indices

V.1. Détermination des indices réel et imaginaire des particules magnétiques à l'aide d'un spectrophotomètre à sphère intégratrice

V.1.1. Principe du montage expérimental

Intéressons-nous à la mesure des indices de réfraction réels et imaginaires des particules que nous utilisons. Nous avons effectué ces mesures en utilisant une sphère intégratrice montée dans le spectromètre du laboratoire Matière Molle et Chimie, ESPCI. Ce montage permet de mesurer les indices de réfraction réels et imaginaires des particules en fonction de la longueur d'onde. Nous nous sommes inspirés du travail de Ma et al. [Ma, 2003]. La Figure 107 illustre le principe de l'expérience. La solution est placée verticalement à l'entrée de la sphère, perpendiculairement au plan équatorial horizontal de la sphère. Une pastille de sulfate de Baryum est placée verticalement et diamétralement opposée à la solution. Sur l'axe perpendiculaire sont placées une solution de référence contenant de l'eau pure et diamétralement opposée une seconde pastille de $BaSO_4$. La pastille de $BaSO_4$ est un diffuseur parfait : elle diffuse la lumière incidente dans chaque longueur d'onde de la même manière.

Dans un tel montage, les photons incidents finissent par rencontrer le détecteur après des réflexions successives sur les parois de la sphère intégratrice. Le détecteur se situe au point le plus bas de la sphère.

Lorsque la pastille de $BaSO_4$ est placée à l'opposé de l'échantillon analysé, la lumière directement transmise est rediffusée dans la sphère intégratrice et intégralement récupéré au niveau du détecteur (Figure 107). L'intensité mesurée est donc la somme de l'intensité transmise I_t et de l'intensité diffusée I_d dans toutes les directions du demi-espace vers l'avant. En revanche, lorsque la pastille de $BaSO_4$ n'est pas placée à l'opposé de l'échantillon (Figure 108), on ne mesure que I_d .

Afin de valider notre mesure, l'expérience est réalisée sur des particules de latex calibrées, d'indice et de dispersion en indice connus (Duke, 200nm).

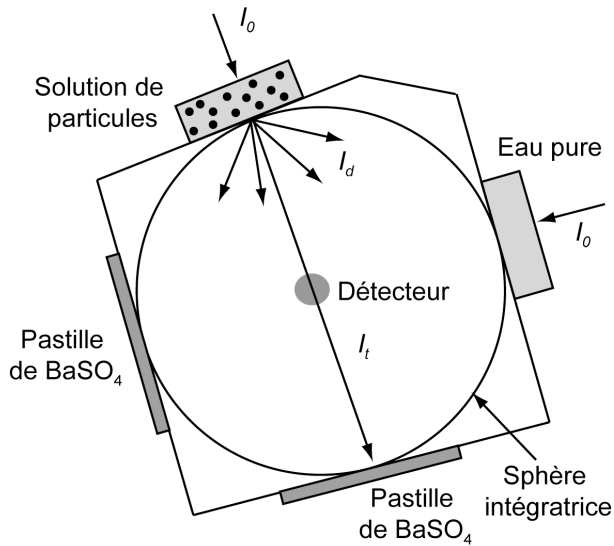


Figure 107 : Sphère intégratrice dans la configuration où la somme de l'intensité transmise et l'intensité diffusé est mesurée.

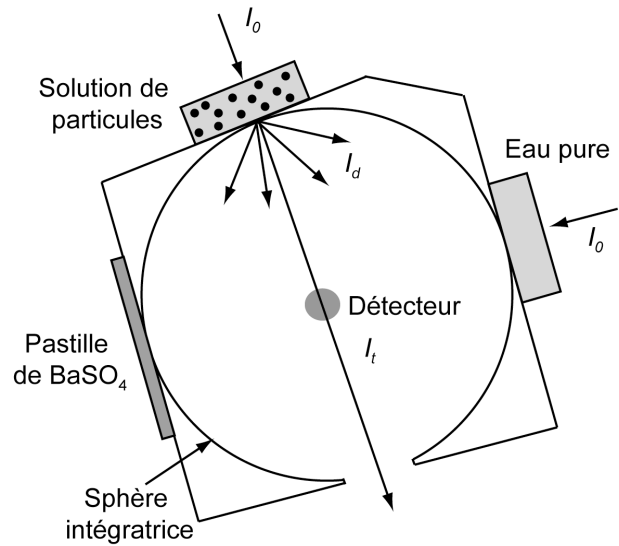


Figure 108 : Sphère intégratrice dans la configuration où essentiellement l'intensité transmise par l'échantillon est mesurée.

V.1.2. Traitement des données

On mesure I_d et I_d+I_t à l'aide de la sphère intégratrice et du spectrophotomètre. Pour traiter ces données, nous calculons grâce aux algorithmes « Matlab Functions for Mie Scattering and Absorption » (Christian Mätzler) pour chaque longueur d'onde l'intensité lumineuse I_{dc} et I_{tc} qui doit arriver sur le détecteur du spectrophotomètre, en laissant deux paramètres inconnus : la partie imaginaire et la partie réelle de l'indice des particules. Un programme Matlab ajuste ces paramètres en minimisant la fonction de coût J définie par :

$$J = \sqrt{\left((I_d + I_t) - (I_{dc} + I_{tc}) \right)^2 + (I_t - I_{tc})^2} \quad (1.1)$$

Pour calculer I_{tc} et I_{dc} , il faut prendre en considération la géométrie du montage. On considère une tranche de fluide d'épaisseur dz à la position z . Par hypothèse, $z=0$ correspond à la première interface entre le verre de la cuve et la solution colloïdale (Figure 109). Pour simplifier la programmation, nous avons effectué trois approximations. La première consiste à supposer que la taille du spot lumineux est petite par rapport à la largeur de la fente d'entrée. Ainsi nous supposons que les angles θ_{min} et θ_{max} (Figure 110) ne dépendent pas de la position latérale x ou y sur l'échantillon. La seconde approximation effectuée que le système a une symétrie cylindrique autour de l'axe z . Nous supposons en effet que la fente de sortie n'est pas rectangulaire, mais circulaire et de même aire que la vraie fente de sortie. Ceci nous permet de définir un rayon effectif à cette fente. La troisième approximation suppose qu'il n'y

a pas de diffusion multiple de la lumière, c'est à dire qu'un faisceau déjà diffusé par une particule ne peut plus l'être de nouveau. En revanche, nous avons supposé qu'il est absorbé par la suite. A l'aide de ces trois approximations, On utilise l'expression suivante pour calculer I_{dc} :

$$I_{dc} = \int_{z=0}^{z=L} \int_{\theta_{\min}(z)}^{\theta_{\max}(z)} \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{x^2} I_i(z) A_\theta \sin(\theta) d\theta dz \quad (1.2)$$

avec $x = \frac{2\pi n_{eau} a}{\lambda}$, $I_i = I_0 \exp\left(-\frac{3z}{4a} \varphi_v (Q_{scatt} + Q_{abs})\right)$, $A_\theta = \exp\left(-\frac{3l_\theta}{4a} \varphi_v Q_{abs}\right)$ et

$$l_\theta = \frac{L-z}{\cos(\theta)}. S_1 \text{ et } S_2 \text{ sont les éléments de la matrice de diffusion des particules, leurs}$$

expressions sont calculées dans [Bohren, 1983]. Q_{scatt} et Q_{abs} sont les efficacités d'absorption et de diffusion [Bohren, 1983]. Q_{scatt} est proportionnelle à l'intensité diffusée par une particule dans toutes les directions. Q_{abs} est proportionnelle à l'intensité absorbée par une particule. Le terme $I_i(z)$ tient compte de l'absorption et de la diffusion de la lumière dans toutes les directions de l'espace par les particules comprises entre la position 0 et la position z . Ce terme tient compte du fait que l'intensité incidente en z est déjà atténuée. Le terme A_θ correspond à l'atténuation de l'intensité lumineuse diffusée dans la direction θ . Cette atténuation a lieu sur la longueur l_θ qui correspond à la longueur restant à parcourir dans l'échantillon.

L'expression retenue pour l'intensité transmise est :

$$I_t = I_i(L) + \int_{z=0}^{z=L} \int_0^{\theta_{\min}(z)} \frac{|S_1|^2 + |S_2|^2}{x^2} I_i(z) A_\theta \sin(\theta) d\theta dz \quad (1.3)$$

Le premier terme de (1.3) tient compte de l'intensité incidente directement transmise. Le second terme correspond à l'intensité diffusée dans le cône compris entre l'angle 0 et l'angle θ_{\min} qui n'est pas réfléchi dans la sphère intégratrice quand la pastille de $BaSO_4$ n'est pas située en face de l'échantillon.

V.1.3. Expériences et résultats

Les expériences sont réalisées sur une solution de latex dont la taille est connue (200nm de diamètre) pour deux concentrations volumiques différentes $\varphi_v = 10^{-2}\%$ et $\varphi_v = 5.10^{-3}\%$ et sur une solution de particules pour deux concentrations $\varphi_v = 0.604.10^{-2}\%$ et $\varphi_v = 0.302.10^{-2}\%$. Les valeurs des indices réels des particules de latex étant connues, nous avons pu les

comparer aux valeurs trouvées expérimentalement. La Figure 111 montre les résultats obtenus pour l'indice réel, la Figure 112 montre ceux relatifs à la partie imaginaire.

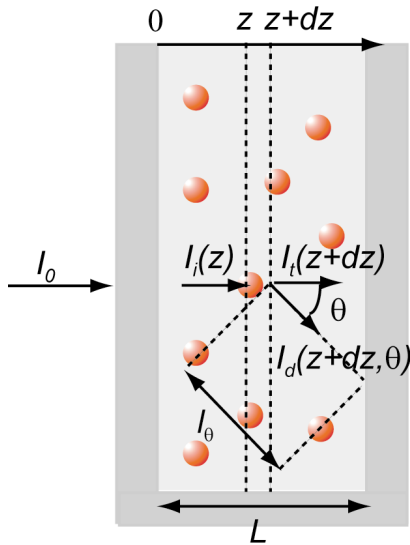


Figure 109 : définition des notations utilisées pour décrire comment calculer l'intensité transmise et l'intensité diffusée à travers l'échantillon de particules.

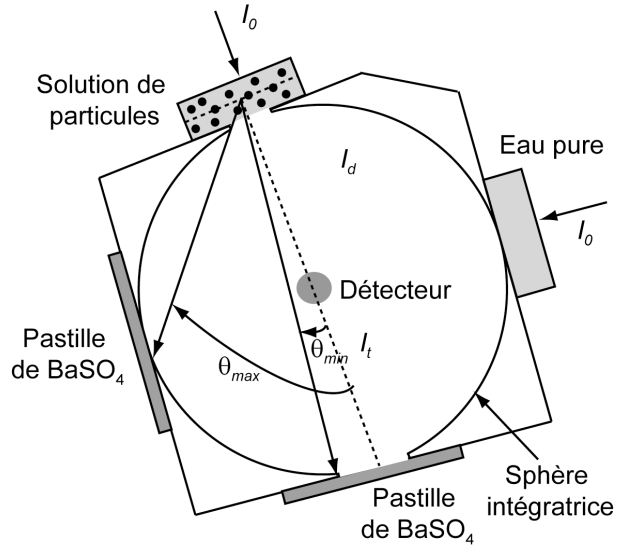


Figure 110 : définition des angles θ_{min} et θ_{max} utilisés dans le calcul des intensités diffusées et transmises.

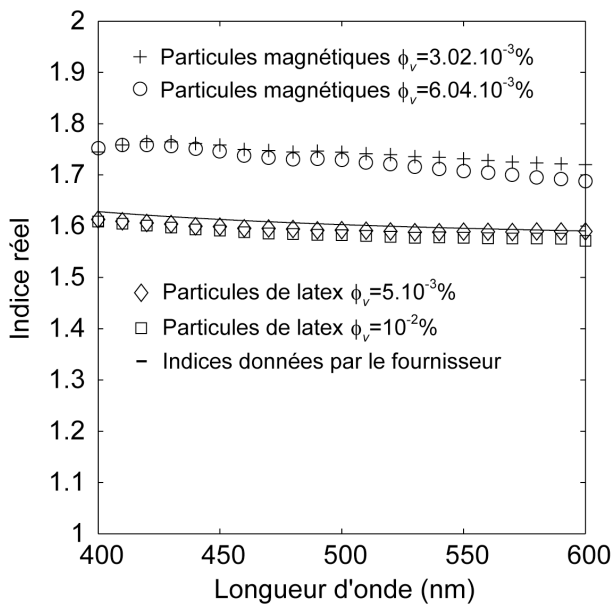


Figure 111 : Evolution de la partie réelle de l'indice en fonction de la longueur d'onde pour des particules de latex et des particules magnétiques.

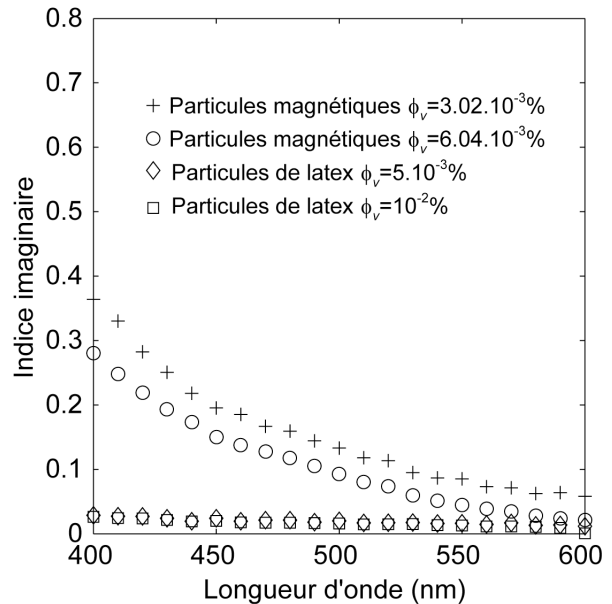


Figure 112 : Evolution de la partie imaginaire de l'indice en fonction de la longueur d'onde pour des particules de latex et des particules magnétiques.

La mesure de l'indice réel pour les particules de latex est en accord à 1% près avec les valeurs d'indice données par le fournisseur de particules Duke. On constate en outre que la mesure des indices réels donne des résultats indépendants de la concentration en particules, ce qui est satisfaisant et montre que les particules sont suffisamment concentrées pour avoir un signal correct et suffisamment diluées pour ne pas avoir d'effet de diffusion multiple de la lumière. Les mesures d'indices imaginaires sont en revanche un peu plus intrigantes. Tout d'abord elles donnent pour les particules de latex une valeur d'indice imaginaire faible mais non nulle. Or les particules de latex sont connues pour être non absorbantes. Il est probable que de la lumière soit perdue dans le montage. Ceci peut être dû aux réflexions multiples sur la sphère ou aux pastilles de $BaSO_4$. Pour les particules magnétiques, l'ajustement donne un offset constant pour les indices mesurés à deux concentrations différentes. Ceci peut être dû à l'apparition de bulles observées pendant l'expérience. Comme cette expérience nécessite l'utilisation de beaucoup de produits, elle n'a pas été effectuée une seconde fois. Il faudrait la refaire avec un réfractomètre d'Abbe par exemple afin également d'avoir une mesure qui dépend moins du modèle utilisé. Dans la suite nous avons utilisé les mesures obtenues avec la solution en particules la plus concentrée dans la mesure où elles devraient être moins sensibles à des perturbations extérieures non contrôlées.

V.2. Références bibliographiques

Bohren C. F. and Huffman D. R. (1983). "Absorption and Scattering of Light by Small Particles". New-York, Wiley Science, First Edition.

Ma X., Lu J.Q., Scott Brock R., Jacobs K.M., Yang P. and Hu X.H. (2003). "Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm"
Physics in Medicine and Biology **48**: 4165.

VI ANNEXE 2 : traitement des spectres

La Figure 113 résume l'origine de la lumière collectée dans la fibre.

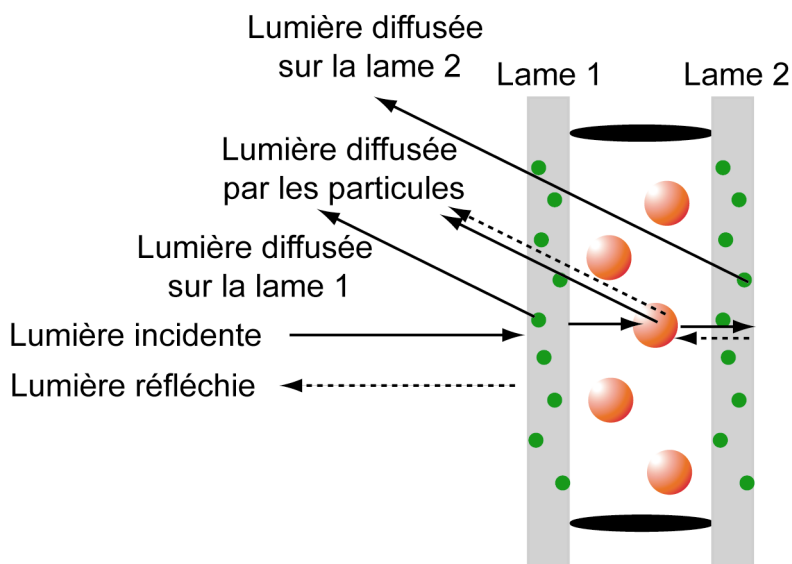


Figure 113 : éléments de l'échantillon diffusant la lumière et contribuant à l'intensité diffusée collectée au niveau de la fibre optique collectrice. Les points verts dans les lames représentent les impuretés (poussières, rayures) diffusant la lumière au niveau des dioptries.

Notons $I_l(\lambda)$ la répartition spectrale de l'intensité lumineuse délivrée par la lampe à vapeur de Xénon utilisée dans le montage. Soit $L(\lambda)$, la fonction de réponse de l'ensemble du montage optique. Elle est égale à l'intensité recueillie sur la caméra si la lampe avait une répartition d'intensité plate et si le diffuseur au niveau de l'échantillon diffusait la lumière de manière identique pour toutes les longueurs d'onde. Considérons un ensemble de N particules magnétiques placées entre deux lames de verres en l'absence de champ. L'intensité diffusée par la solution dans la direction de la fibre collectrice est donnée par :

$$I_{B=0}(\lambda) = I_l(\lambda)L(\lambda) \left[NP_{\theta=13^\circ}(\lambda) + NR(\lambda)P_{\theta=167^\circ}(\lambda) + N \int_{\theta=-90^\circ}^{\theta=+90^\circ} B'_\theta(\lambda)P_{\theta'=167^\circ-\theta}(\lambda)d\theta + B(\lambda) \right] \quad (2.1)$$

où $P_{\theta=X^\circ}(\lambda)$ est le facteur de forme d'une particule dans la direction $\theta=X^\circ$, $R(\lambda)$ désigne le coefficient de réflexion de la lumière incidente sur le dioptre air-verre. Ce coefficient est faiblement dépendant de la longueur d'onde, il est de l'ordre de 4% pour un dioptre air-verre, et d'environ 0.36% pour un dioptre eau-verre. $B(\lambda)$ est l'intensité lumière diffusée par les

dioptrés dans la direction de la fibre collectrice. Les différences constatées sur les spectres obtenus en la présence ou en l'absence d'une cuve remplie d'eau pure sont dues à $B(\lambda)$ (Paragraphe II.7.1, Figure 34). Le terme $N \int_{\theta=-90^\circ}^{\theta=+90^\circ} B'_\theta(\lambda) P_{\theta'=167^\circ-\theta}(\lambda) d\theta$ correspond à la lumière diffusée une première fois par le dioptre dans la direction θ avec l'intensité $B'_\theta(\lambda)$ et rediffusée ensuite vers l'avant par les particules. Ce terme est inconnu et ne peut être évalué. Enfin le terme $N P_{\theta=13^\circ}(\lambda)$ correspond à la lumière directement rétrodiffusée par les particules et le terme $NR(\lambda) P_{\theta=167^\circ}(\lambda)$ correspond à la lumière d'abord réfléchiée sur le second dioptre air-verre puis diffusée vers l'avant par les particules. Des particules de 200nm diffusent environ 50 fois plus la lumière vers l'avant que vers l'arrière, les termes $P_{\theta=13^\circ}(\lambda)$ et $R(\lambda) P_{\theta=167^\circ}(\lambda)$ sont donc du même ordre de grandeur même si le coefficient de réflexion $R(\lambda)$ est assez faible ($R(\lambda) \approx 4\%$).

Intéressons-nous à l'expression de l'intensité recueillie au niveau du détecteur lorsque le champ est non nul. Supposons pour simplifier, que les N particules se sont réparties en N_c chaînes de N_p particules. Cela revient à admettre que les chaînes formées sont parfaitement monodisperses, ce qui n'est pas le cas en pratique. L'intensité recueillie au niveau du détecteur s'écrit alors:

$$I_{B \neq 0} = I_l(\lambda) L(\lambda) \left[N_c N_p P_{\theta=13^\circ}(\lambda) S_{\theta=13^\circ}(\lambda) + N_c N_p R(\lambda) P_{\theta=167^\circ}(\lambda) S_{\theta=167^\circ}(\lambda) + N_c N_p \int_{\theta=-90^\circ}^{\theta=+90^\circ} B'_\theta(\lambda) P_{\theta'=167^\circ-\theta}(\lambda) S_{\theta'=167^\circ-\theta}(\lambda) d\theta + B(\lambda) \right] \quad (2.2)$$

en utilisant les mêmes notations que pour l'équation (2.1). $S_{\theta=X^\circ}(\lambda)$ est le facteur de structure de la chaîne vue dans la direction $\theta=X^\circ$. Les expressions de (2.1) et de (2.2) montrent qu'il n'est pas simple de mesurer directement le facteur de structure, et que l'on est gêné par les phénomènes de réflexion. Nous proposons ici une méthode pour traiter le signal. Cette méthode permet de retrouver le facteur de structure à proximité du pic de Bragg. Comme, à proximité du pic de Bragg, $S_{\theta=13^\circ}(\lambda \sim \lambda_{\text{Bragg}}) \gg S_{\theta=167^\circ}(\lambda \sim \lambda_{\text{Bragg}})$, (2.2) se réduit à :

$$I_{B \neq 0}(\lambda \sim \lambda_{\text{Bragg}}) = I_l(\lambda) L(\lambda) \left[N_c N_p P_{\theta=13^\circ}(\lambda) S_{\theta=13^\circ}(\lambda) + B(\lambda) \right] \quad (2.3)$$

Considérons l'expression de l'intensité recueillie au niveau du détecteur lorsqu'une cuve remplie d'eau est placée dans la bobine, dans ce cas :

$$I_{\text{eau}}(\lambda \sim \lambda_{\text{Bragg}}) = I_l(\lambda) L(\lambda) B_1(\lambda) \quad (2.4)$$

où B_l correspond à l'intensité diffusée directement par les dioptres et collectée dans la fibre. B_l diffère légèrement de B car les cuves ne sont pas rigoureusement identiques. Il est maintenant nécessaire d'accéder à la valeur de $I_l(\lambda)L(\lambda)$. Pour cela, nous plaçons dans la bobine un échantillon contenant des particules de tailles parfaitement calibrées de 60nm de diamètre et d'indice connu. Pour ces particules :

$$I_{60nm}(\lambda) = I_l(\lambda)L(\lambda) \left[N_{60nm} P_{\theta=13^\circ}^{60nm}(\lambda) + N_{60nm} R(\lambda) P_{\theta=167^\circ}^{60nm}(\lambda) + N_{60nm} \int_{\theta=-90^\circ}^{\theta=+90^\circ} B'_\theta(\lambda) P_{\theta'=167^\circ-\theta}^{60nm}(\lambda) d\theta + B_3(\lambda) \right] \quad (2.5)$$

Pour des particules de petite taille devant la longueur d'onde, la diffusion est isotrope dans l'espace : $P_{\theta=13^\circ}^{60nm} \approx P_{\theta=167^\circ}^{60nm}$, donc on peut raisonnablement supposer que les termes faisant intervenir dans (2.5) la diffusion consécutive à une première réflexion sur le second dioptre sont négligeables devant la diffusion vers l'arrière. Ainsi (2.5) se réduit à :

$$I_{60nm}(\lambda) = I_l(\lambda)L(\lambda) N_{60nm} P_{\theta=13^\circ}^{60nm}(\lambda) \quad (2.6)$$

Il est possible de calculer numériquement $P_{num} = P_{\theta=13^\circ}^{60nm}(\lambda)$. Connaissant les indices optiques des particules, on peut également calculer $P_{\theta=13^\circ}^{B \neq 0}$ qui est le facteur de forme des particules magnétiques dans la direction $\theta=13^\circ$. Ceci conduit à traiter l'intensité de la manière suivante :

$$I_{traitée} = \frac{I_{B \neq 0} - I_{eau}}{I_{60nm}} \frac{P_{60nm}}{P_{\theta=13^\circ}^{B \neq 0}} \approx \frac{N_c N_p S_{\theta=13} + B - B_l}{N_{60nm}} \approx \frac{N_c N_p S_{\theta=13}}{N_{60nm}} \sim S_{\theta=13} \quad (2.7)$$

qui est proportionnel au facteur de structure, si l'on se place près du pic de Bragg. En revanche, si l'on s'éloigne du pic de Bragg, le facteur de structure $S_{\theta=13}$ devenant faible devant 1, tous les autres termes de bruit deviennent importants et le signal est essentiellement lié à ces termes que l'on ne connaît pas.

VII ANNEXE 3 : article A. Koenig et al. [Koenig, 2005]

Koenig A. et al. (2005). "Magnetic force probe for nanoscale biomolecules."
Physical Review Letters **95**(12): 128301.

Magnetic Force Probe for Nanoscale Biomolecules

A. Koenig,¹ P. Hébraud,² C. Gosse,³ R. Dreyfus,¹ J. Baudry,¹ E. Bertrand,¹ and J. Bibette¹¹Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés, UMR 7612, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France²Laboratoire Physicochimie des Polymères et Milieux Dispersés, UMR 7615, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France³Laboratoire Physicochimie Curie, UMR 168, Institut Curie, 26 rue d'Ulm, 75005 Paris, France

(Received 26 January 2005; published 14 September 2005)

We present a new technique to measure the mechanical properties of small biomolecules. This technique uses long range repulsive colloidal forces together with magnetic attraction as a force probing tool. The biomolecules are grafted between superparamagnetic particles, which are regularly spaced within long chains maintained by an external magnetic field. Varying the magnetic field results in compression or extension of the molecules between the particles. In order to demonstrate this technique we use, as a size controlled model molecule, a short double stranded DNA (151 base pairs) for which the force-extension law is determined and found in agreement with existing predictions.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.128301

PACS numbers: 82.37.Rs, 87.14.Gg, 87.15.La

During the last decade, forces and stresses that molecules exert on each other have become directly measurable using various single molecule techniques [1–3]. It has become clear that piconewton forces are controlling many key processes in biology, involving receptor-ligand pairs, protein and nucleic acid structures, or identical self-assembled proteins. For instance, single molecule measurements have provided significant understanding of biopolymers longer than their persistence length [4–6]. By contrast, for small complexes or for biopolymers smaller than their persistence length, there are only a few data reporting on their mechanical properties. Indeed, most of the single molecule techniques do not apply, except the atomic force microscope (AFM) which is particularly suited to measure large stretching forces [7–10]. However, to our knowledge, no technique addresses the regime of small reversible deformations in the vicinity of unstressed conditions.

In this Letter, we use the magnetic chaining technique (MCT) to investigate the elastic force-extension law of nanoscale biocomplexes in the domain of small deformations, with a force resolution of 0.1 pN and a distance resolution of 1 to 2 nm. Using magnetic colloids, we apply a compression or extension force to the biocomplexes. When a magnetic field is applied, magnetic colloids spontaneously self-organize into linear chains. As a result of the equilibrium between attractive magnetic and repulsive colloidal forces, monodisperse particles are regularly spaced within these chains. The measurement of the particles spacing and the subsequent computation of the magnetic force allow, by varying the magnetic field, to reconstruct colloidal force-distance profiles [11,12]. Furthermore, when small biocomplexes are inserted between magnetic particles, they generate additional elastic forces that can be probed by the above mentioned attractive and repulsive colloidal forces.

More precisely, to measure the force-extension law of a small biomolecule, we employ a two steps strategy. First,

the background repulsive force-distance profile, in the absence of biomolecules, $F_{bg}(h)$, is measured. Then, once the biomolecules have been properly attached within each interval between colloids, the same measurement is repeated allowing to determine the force-distance profile of this irreversible assembly $F_{ir}(h)$. The force $F_{ir}(h)$ includes two contributions, one being the repulsive background and the other originating from the presence of the linker. In the limit of low grafting densities, these two forces must be additive. Then, from subtracting $F_{bg}(h)$ from $F_{ir}(h)$ we can compute the force-extension profile of the linkers $F_l(h)$. Finally, from the number of links per particle we deduce the force-extension law of a single complex assuming biomolecules behave like springs in parallel. In order to demonstrate this technique we use, as a size controlled model molecule, a short double stranded DNA (151 base pairs) for which the force-extension law has been predicted. Superparamagnetic particles with a diameter of about 200 nm and a polydispersity of about 18% in volume are purchased from Ademtech [13]. The particles are first size fractionated using a magnetically induced phase separation. A sample of average diameter 176 nm is isolated with a polydispersity of 5% in volume [14]. Then, this sample is covalently grafted with streptavidin [15]. A number of 185 available binding sites per bead is measured by inverse titration using fluorescein biotin [16]. As one of the most important requirements, this colloidal dispersion is stable and does not aggregate during a storage period of several months or under magnetic field. Indeed, they redisperse immediately once the field is switched off. This property is ensured by the presence of the repulsive colloidal forces which also guarantees the absence of any unspecific aggregation. We present in Fig. 1 this colloidal force-distance background, at four different ionic strengths, measured with the MCT as follows. Under magnetic field, the particles are regularly spaced along chains parallel to the magnetic field. Therefore the chains, illuminated in the direction of the field, diffract light. We collect

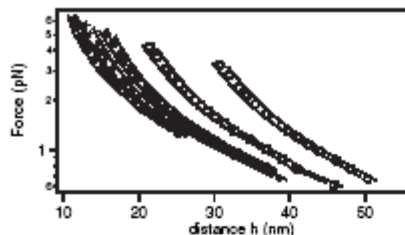


FIG. 1. Force-distance profile of the particles grafted with streptavidin, $C_p = 0.05\%$ volume in pH 7.2 phosphate buffer as a function of the ionic strength. \circ : 1 mM ($\kappa^{-1} = 9.5$ nm), \square : 2 mM ($\kappa^{-1} = 6.7$ nm), \triangle : 5 mM ($\kappa^{-1} = 4.2$ nm), $+$: 10 mM ($\kappa^{-1} = 3$ nm), \diamond : 20 mM ($\kappa^{-1} = 2.1$ nm). The surface to surface separation h is deduced from: $h = d - 2R$. The distance d is measured from Bragg scattering and $2R$ is the hard core diameter. Plain lines give the confidence interval for the calculated profiles, taking into account an error of 1 nm on the distance measured. To measure R , the particles were pushed to contact in a solution of 10 mM chlorhydric acid for which the COOH functions present at the surface of the particles are completely protonated. The evolution of the repulsive profiles with ionic strength shows that both electrostatic and steric forces help to stabilize the particles.

the diffracted light in the backscattering direction and measure its intensity as a function of the wavelength (using a Avaspec-2048 spectrometer). According to Bragg's law, this intensity exhibits a maximum at $\lambda = 2nd$, d being the center-to-center distance between adjacent colloids and n the refractive index of water. We then compute the attractive magnetic force, F_{magn} , between neighboring colloids, according to [17]

$$F_{\text{magn}} = -\frac{1.202\mu_0}{2\pi} \frac{3m^2}{d^4}, \quad (1)$$

where μ_0 is the magnetic permeability of free space and m is the induced magnetic moment of each particle [18]. Let us now state that the particles are at mechanical equilibrium. The repulsive colloidal force, F_{rep} , is then equal to the attractive magnetic force. Measuring the center-to-center distance at various magnetic field amplitudes, ranging from 10 to 80 mT, we can now build the force-distance profile, $F_{\text{rep}}(d)$.

To validate our force probe method, we use DNA as a well described biomolecule. Dibiotin ds-DNA of 151 bp was synthesized by polymerase chain reaction (PCR) using biotinylated primers and a λ -DNA template. Grafted colloidal particles and ds-DNA are mixed in a pH 7.2 phosphate buffer at a final concentration of $C_p = 1.3 \times 10^{11}$ particles per mL and $C_{\text{DNA}} = 2.7 \times 10^{12}$ to 7.3×10^{12} molecules per mL, respectively. The sample is then incubated at room temperature for 10 minutes to allow for the coupling of DNA onto the particles. A magnetic field of

80 mT is finally applied for 240 s. As a first demonstration of the controlled formation of permanent bounds between particles, we perform two distinct experiments, one with dibiotin ds-DNA, and a control one with monobiotin ds-DNA. In each case, we turned the field off after 240 s, and directly observed the chains under the microscope (Fig. 2). As expected, only the dibiotin ds-DNA which has biotin at each end is able to bridge particles. After links are formed (240 s at 80 mT), the force-distance profile is systematically measured by applying 5 times the same protocol: the field is decreased from 80 to 10 mT, and then increased again from 10 to 80 mT. The ten different profiles arising from these ten repeated ramps are shown in Fig. 3. The data all superimpose on a single set, which confirms that only a reversible compression/extension of the engaged links is probed and that no additional links are formed during these ramps. In our procedure, we will further average over all these force-distance profiles. In the very low force regime, when magnetic interactions become comparable to kT , the chains persist because particles are linked together but their local orientation relative to the direction of observation becomes less pronounced. This leads to a reduction of the average measured particle separation. This experimental artifact sets the lower limit of the force detection in our technique.

The background $F_{\text{bg}}(h)$ and the irreversible chain profile $F_{\text{c}}(h)$, as well as the subtraction of one from the other, which represents the "linker contribution" $F_{\text{l}}(h)$, are shown in Fig. 4. $F_{\text{c}}(h)$ crosses $F_{\text{bg}}(h)$ at a particular separation h_0 for which there is no load on the ds-DNA. This crossover demonstrates that this technique can explore both the regimes of extension and compression: magnetic attractive forces are used to probe the compression regime while the repulsive colloidal ones are used to explore the extension regime. The force profile $F_{\text{l}}(h)$ is shown for various concentrations of ds-DNA in the inset of Fig. 4. The slope of $F_{\text{l}}(h)$ increases with the number of links, which reflects that the contribution of each DNA is additive. The intercept with the x axis (h_0) remains essentially constant, within a 1 to 2 nm experimental error.

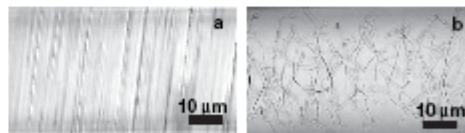


FIG. 2. Formation of permanent chains under optical microscope. (a) Under magnetic field (80 mT), the particles align in the direction of the field due to dipolar interactions; (b) 2 min after removing the magnetic field, the chains remain permanent due to bridging by ds-DNA. The filaments have lost their orientation as a result of Brownian motion and flexibility [22]. $C_p = 1.3 \times 10^{11}$ particles/mL and $C_{\text{DNA}} = 7.3 \times 10^{12}$ molecules/mL.

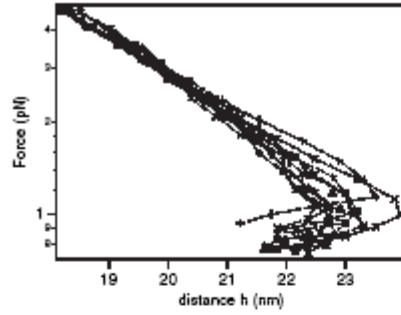


FIG. 3. Force-distance profiles in the presence of 1.9 DNA on average between adjacent particles, in phosphate buffer 10 mM pH 7.2. +: increasing field ramps, ×: decreasing field ramps, ▲: average force-distance profile. Dashed lines are guides to the eye.

We model $F_1(h)$ by accounting for (i) the averaged number of DNA molecules involved within each interspace, (ii) the statistical distribution of their tilt angle φ relative to the chain axis, and (iii) the intrinsic force-extension law for a single DNA. For these short ds-DNA, we use an expression initially derived for actin filaments that concerns semiflexible biopolymers in the regime where their contour length L_c is less than or equal to their persistence length L_p [19]:

$$F = -90k_B T L_p^2 \frac{L - L_0}{L^4} \quad (2)$$

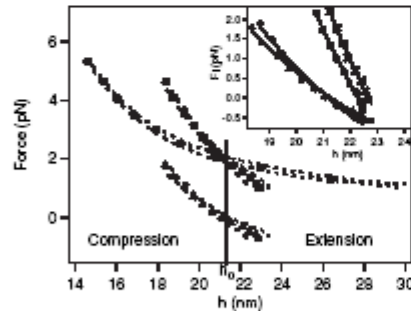


FIG. 4. Comparison between average force-distance profiles in the absence and in the presence of 1.9 DNA on average between adjacent particles, in phosphate buffer 10 mM pH 7.2: ●: F_{B_0} , ■: F_{B_1} , ▲: $F_l = F_{B_1} - F_{B_0}$. Dashed lines correspond to the error on force-distance profiles, calculated from the standard deviation of the measured profiles. Inset: contribution of the linker F_l and fit of the data for various numbers of DNA between the particles. ▲: 1.9 DNA, +: 3 DNA, □: 4.7 DNA, ×: 5.5 DNA. Plain lines: fit of the data with $F_{tot} = N\langle F \rangle_\varphi$, with $N = 1.9$ and $\langle F \rangle_\varphi$ given by Eq. (3).

with L the actual length of the link and L_0 its length at rest. By contrast with the Hooke regime valid for L much larger than L_p , this scaling law reflects that the fraction of the excess polymer length in the form of thermal undulation decreases as L is reduced, leading to less contour available to “pull out” under the applied stress. N is computed on the basis of a homogeneously distributed specific adsorption of the total amount of DNA onto the particles. As shown in Fig. 5, we assume that the DNA molecules that participate to the linkage are located on the portions of sphere facing each other (shattered surface). Looping of the DNA due to reaction of both its extremities on the same bead is considered negligible. Indeed, assuming that the links form independently from one another, their distribution follows a Poisson law and the mean chain length is 2.7 for $N = 1$ and 6.7 for $N = 1.9$. Microscopic observations reveal that chains at least as long as 7 particles form for $N = 1.9$, ruling out the hypothesis of DNA looping. F_l is thus given by

$$F_l = -N \left\langle 90k_B T L_p^2 \frac{L - L_0}{L^4} \right\rangle_\varphi \quad (3)$$

with the averaging over φ detailed in [20]. In this expression, only the parameters L_p and L_0 are unknown and can then be determined from fitting our data with Eq. (3) as shown in the inset of Fig. 4. The fitted values of L_p and L_0 as a function of N are reported in Table I, for N varying from almost 2 to 5. We find for each case a value for L_p very close to the 50 nm value given by measurements on longer DNA molecules [4–6]. We also find a good agreement for L_0 , which is predicted to be 86% of the contour length, i.e., 44 nm for 151 bp fragments [21].

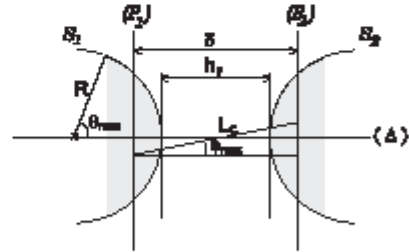


FIG. 5. Definition of the different geometrical parameters appearing in the model. The angle θ_{max} defines the reactive portion of sphere and the distance h_f is the distance between the particles during the linking process (formation of permanent chains): $\cos\theta_{max} = (h_f + 2R - L_c)/2R$. $L_c = 51$ nm is the contour length of the DNA and $R = 88$ nm is the radius of the particles. δ is the distance between the planes (P_1) and (P_2) that are used for approximation. φ_{max} defines the maximal orientation that can take a DNA molecule when linking the beads. The figure is invariant by rotation around (Δ) , the axis of the chain.

TABLE I. Results obtained from the fit of the data in Fig. 4 with only two free parameters: L_p , the DNA persistence length and L_0 , the 151 bp fragment length at rest. The given errors correspond to the standard deviation of the experimental points to the fit.

DNA number	L_p (nm)	L_0 (nm)
1.9	45.6 ± 1.0	39.7 ± 0.1
3.0	40.0 ± 0.9	39.7 ± 0.1
4.7	48.6 ± 1.2	40.6 ± 0.1
5.5	48.6 ± 1.2	41.0 ± 0.1

In this Letter we have demonstrated the possibility of measuring the mechanical properties of small biocomplexes by grafting them in between magnetic colloids and using the MCT. We used a short ds-DNA as a first model molecule and confirmed the validity of its force-extension prediction.

Whereas mechanical response of DNA molecules much longer than the persistence length may be studied by optical and magnetic traps [4,6], mechanical properties of short ds-DNA molecules are difficult to measure. Our technique complements AFM measurements. Indeed, AFM has been used to apply high extension forces to ds-DNA molecules [8], whereas MCT allows to reach the regime of small deformations, both in compression and extension.

We thank F. Mackintosh for fruitful discussions and the French *Ministère de la Recherche* and the *Ligue Nationale Contre le Cancer* for financial support.

- [1] C. Bustamante, J.C. Macosko, and G.J.L. Wuite, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 1, 130 (2000).
- [2] A.F. Oberhauser, P.E. Marszalek, H.P. Erickson, and J.M. Fernandez, *Nature (London)* 393, 181 (1998).
- [3] R. Merkel, P. Nassoy, A. Leung, K. Ritchie, and E. Evans, *Nature (London)* 397, 50 (1999).
- [4] S.B. Smith, Y.J. Cui, and C. Bustamante, *Science* 271, 795 (1996).
- [5] P. Cluzel, A. Lebrun, C. Heller, R. Lavery, J.-L. Viovy, D. Chateau, and F. Caron, *Science* 271, 792 (1996).
- [6] C. Bouchiat, M.D. Wang, J.-F. Allemand, T. Strick, S.M. Block, and V. Croquette, *Biophys. J.* 76, 409 (1999).
- [7] H. Clausen-Schaumann, M. Rief, C. Tolksdorf, and H.E. Gaub, *Biophys. J.* 78, 1997 (2000).
- [8] H. Dietz and M. Rief, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 101, 16192 (2004).
- [9] M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J.M. Fernandez, and H.E. Gaub, *Science* 276, 1109 (1997).

- [10] M.S.Z. Kellermayer, S.B. Smith, H.L. Granzier, and C. Bustamante, *Science* 276, 1112 (1997).
- [11] F. Leal Calderon, T. Stora, O. Mondain Monval, P. Poulin, and J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2959 (1994).
- [12] J. Philip, G. Gnanaprakash, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, and B. Raj, *Macromolecules* 36, 9230 (2003).
- [13] Ademtech, Pessac, France, www.Ademtech.com.
- [14] The polydispersity of the particle suspension was determined using differential centrifugal sedimentation in a disk centrifuge (CPS Instrument).
- [15] The streptavidin is covalently coupled to the COOH magnetic particles by an amide linkage, using EDC and NHSS as coupling reagents (Aldrich).
- [16] L. Dorgan, R. Magnotti, J. Hou, T. Engle, K. Ruley, and B. Shull, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 69 (1999).
- [17] H. Zhang and M. Widom, *Phys. Rev. E* 51, 2099 (1995).
- [18] m is given by $m = \frac{4}{3} \pi R^3 \chi_r \frac{B_T}{k_B}$ where B_T is the total magnetic field acting on each particle, R is the radius of the particle, and χ_r its susceptibility measured with a SQUID magnetometer.
- [19] F.C. MacKintosh, J. Käs, and P.A. Janney, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4425 (1995).
- [20] The active surfaces of the particles are replaced by planes that separate them in two equal surfaces. The distance between these two planes is thus $\delta = h + R(1 - \cos\varphi_{\max})$. Under this assumption, the maximum angle φ_{\max} of the DNA linker of contour length L_c with the chain direction is: $\varphi_{\max} = \arccos(\delta/L_c)$. Using Eq. (2) to calculate the mean value for all the possible linker orientations, we obtain:

$$\langle F \rangle_\varphi = -\frac{90k_B T L_p^2}{2\varphi_{\max}} \int_{-\varphi_{\max}}^{\varphi_{\max}} \left(\frac{1}{\delta^3} \cos^4 \varphi - \frac{L_0}{\delta^4} \cos^5 \varphi \right) d\varphi$$

and after integration:

$$\langle F \rangle_\varphi = -\frac{90k_B T L_p^2}{\varphi_{\max}} \times \left[\frac{1}{\delta^3} \left(\frac{3}{8} \varphi_{\max} + \frac{1}{4} \sin 2\varphi_{\max} + \frac{1}{32} \sin 4\varphi_{\max} \right) - \frac{L_0}{\delta^4} \left(\frac{5}{8} \sin \varphi_{\max} + \frac{5}{48} \sin 3\varphi_{\max} + \frac{1}{80} \sin 5\varphi_{\max} \right) \right]$$

Finally for an average number N of DNA molecules between two adjacent particles, the total DNA contribution measured is $F_t = N \langle F \rangle_\varphi$. N and φ_{\max} being known, this expression is used to fit the contribution of the DNA measured as a function of h the distance between the particles, L_0 and L_p being the only free parameters.

- [21] O. Kratky and G. Porod, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* 68, 1106 (1949).
- [22] C. Goubault, P. Jop, M. Fermigier, J. Baudry, E. Bertrand, and J. Bibette, *Phys. Rev. Lett.* 91, 260802 (2003).

VIII ANNEXE 4 : article R. Dreyfus et al. [Dreyfus, 2005]

Dreyfus R. et al. (2005). "Purcell's "rotator": mechanical rotation at low Reynolds number."
European Physical Journal B **47**(1): 161-164.

Purcell's "rotator": mechanical rotation at low Reynolds number

R. Dreyfus^{1,a}, J. Baudry^{1,b}, and H.A. Stone^{2,c}

¹ Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés, ESPCI et CNRS, UMR7612, UPMC, 10 rue Vauquelin,
75231 Paris Cedex 05, France

² Permanent Address: Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

Received 4 February 2005 / Received in final form 17 June 2005

Published online 21 September 2005 – © EDP Sciences, Società Italiana di Fisica, Springer-Verlag 2005

Abstract. An object consisting of three spheres, linked like the spokes on a wheel, can undergo a net rotational movement when the relative positions of the spheres proceed through a four-step cycle. This rotational motion is the analogue of the two-hinged swimmer originally proposed by Purcell (1977), which has served as a prototype for mechanical implementations of swimming. We also note that the rotational motion analysed here may be useful in the design of micromachines and has similarities to molecular-scale rotational motors that have been identified recently.

PACS. 87.19.St Movement and locomotion – 47.15.Gf Low-Reynolds-number (creeping) flows – 87.40.Hf Hydrodynamics in specific geometries, flow in narrow channels

The study of swimming microorganisms has generated a long and venerable literature, in part owing to the variety of strategies employed in nature. Early work by Taylor [1], which was later beautifully illustrated in the film "Low Reynolds number flows" [2], introduced many important physical ideas for quantifying self-propulsion in the viscously dominated flow limit. In particular, studies of low-Reynolds-number self-propulsion [3–6] have examined slender bodies, spherical squirmers, models for flagellated and ciliated microorganisms, etc. The impact of elasticity of the slender filaments on swimming motions has been described more recently [7–9] as have studies focused on optimal swimming strategies [10]. These ideas also have relevance to the design of micromachines for which it is important to consider both translational and rotational motions.

The basic fluid dynamical aspects of swimming in viscous fluids were popularized in the physics literature by Purcell [11]. In the low-Reynolds-number flow limit, the Navier-Stokes equations simplify to linear and stationary equations for the fluid velocity and pressure fields. One important consequence of this linearity and no-time dependence is that movements of a body that are strictly reversible in a kinematical sense can produce no net motion of the body after a complete cycle of the boundary motion. Thus, as Purcell discussed, a single-hinged "scallop", which simply opens and closes the hinge, can-

not translate in the low-Reynolds-number flow limit. On the other hand, to illustrate how cyclic motions that are kinematically irreversible can produce net propulsion of force- and torque-free objects, Purcell introduced the idea of a two-hinged swimmer, which was analysed recently by Becker et al. [12]. A closely related idea is provided by a continuously turning corkscrew, which translates as a consequence of its rotation.

The important idea to take away from Purcell's two-hinged swimmer is that two degrees of freedom are sufficient to escape the reversibility constraint of self-propulsion for simple mechanical objects. An elegant extension of this idea was recently given by Najafi and Golestanian [13] who illustrated how strictly collinear movements of linked spheres may give rise to translation. An additional variant has been proposed by Avron et al. [14] who describe net translation of two linked spheres with time-periodic volume changes allowed. Here, we provide a similar example that illustrates rotation of a simple mechanical object with two degrees of freedom. Certain aspects of this rigid-body rotation by cyclic rearrangement of the individual components have similarity with recent descriptions and observations of molecular motors, which are discussed briefly at the end.

The mechanical example we provide here is illustrated in Figure 1 and is similar in spirit to that proposed recently for translation by Najafi and Golestanian [13]. The device consists of three spheres of radius R placed on an imaginary circle. Each sphere is connected to a rigid rod of length L and the rods are connected together at the center P of the circle. Two internal engines act at the center

^a e-mail: roni.dreyfus@espci.fr

^b e-mail: jean.baudry@espci.fr

^c e-mail: has@deas.harvard.edu

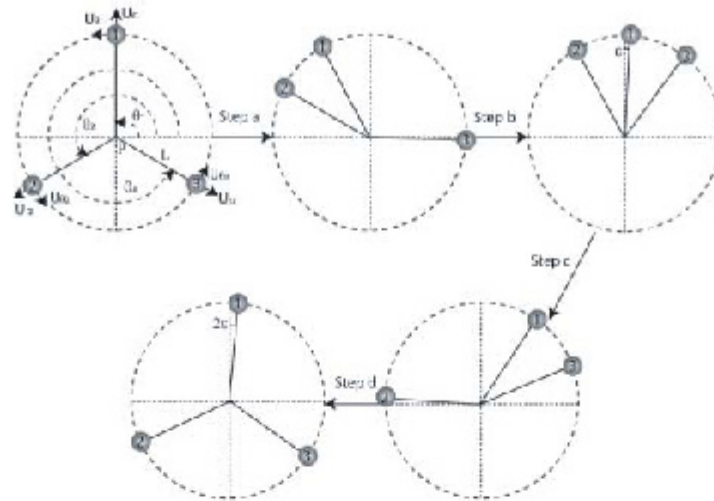


Fig. 1. Complete 4-step cycle of the proposed non-reciprocal motion of a rotational motor. The device experiences a net rotation after completion of a cycle.

as active elements and move the spheres closer or further apart in a non-reciprocal fashion, which, as we shall show, allows the whole system to rotate. If no external force is applied, this simple system also undergoes translational motion.

To begin with, the angle between each sphere is equal to 120° . The subsequent cyclic motion is divided into four distinct steps: in the first step (a) of the motion, the angle between spheres 1 and 2 decreases at a constant relative angular velocity ω . During this step, the relative position between spheres 1 and 3 does not change. In the second step (b), the angle between spheres 1 and 3 decreases at the relative angular velocity ω while the angle between 1 and 2 remains constant. In the third step (c), the angle between spheres 1 and 2 increases at the relative angular velocity ω to reach its initial value of 120° , while the angle between spheres 1 and 3 is fixed. Finally, in the last step (d), the angle between spheres 1 and 3 also increases at relative angular velocity ω to reach its initial value 120° while the angle between spheres 2 and 3 is kept fixed. After these four steps, the three spheres have the same relative angular positions as in step a and so describe a cycle in shape space. We refer to the “angular change” as the difference between the value of $\theta_j - \theta_1$ ($j = 2$ for steps a and c and $j = 3$ for steps b and d) taken at the end of the considered step and at the beginning of the same step. The “angular change” denoted by θ is the same for all four of the steps of the above cycle. We will demonstrate that after these four steps, in which the system has returned to its initial configuration, it has experienced a net rotation in the laboratory frame of reference. It is then natural to think about this model as the rotational equivalent of Purcell’s two-hinged swimmer [11]. Further rotation of the object only requires that the cycle be repeated. Increasing

the rate of rotation can be achieved by increasing ω and so decreasing the cycle time.

To understand why such a cyclic motion can induce a net rotation of the device, we first consider the case where the centre of the device is kept fixed, meaning that the whole system cannot undergo translational motion. In the viscous regime, a moving sphere interacts with the solvent and also with the other spheres through the solvent; the viscous force and torque acting on a sphere depends both on its own velocity and on the velocities and the positions of the other spheres. During the first step (a) of the motion, when sphere 2 is moving closer to sphere 1, spheres 1 and 3 are moving in the opposite angular direction in order to ensure the torque-free condition. For the same reason, during step b, spheres 1 and 2 move in the angular direction opposite to that of sphere 3. As spheres 1 and 2 are closer to each other during step b than spheres 1 and 3 during step a, the viscous forces on spheres 1 and 2 during step b is smaller than the viscous forces acting on spheres 1 and 3 during step a. Therefore sphere 1 is almost but not exactly back to its initial position at the end of step b and we denote by ε the small angle between the position of sphere 1 at the end of the second step and its initial position (Fig. 1). By considering the symmetry of the motion, sphere 1 rotates by the same angle during the third step as during the second step, and also step d, after a reflection, is identical to step a. Therefore, at the end of the entire four-step cycle, the device has experienced a net rotation 2ε . In order to investigate the dynamics quantitatively, we performed numerical calculations, whose elements are described next for the general case when both rotation and translation of the device are allowed.

We consider the translational motion of the spheres but neglect the influence of the connecting rods. At low Reynolds number, the governing equations are the Stokes equation and the incompressibility condition. Since both equations are linear, and if we denote by \vec{r}_i the position vector of sphere i measured from the center P , then there is a linear tensor relation between the forces acting on each sphere \vec{F}_i and their velocity \vec{V}_i of the form,

$$\vec{F}_i = \sum_{j=1}^3 H_{ij} \vec{V}_j, \text{ with } \begin{cases} H_{ii} = -6\pi\eta R I \\ H_{ij} = -6\pi\eta R \frac{3R}{4R_{ij}} (I + \hat{R}_{ij} \hat{R}_{ij}) \\ \hat{R}_{ij} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|} \\ R_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\| \end{cases} \quad (1)$$

where I is the identity tensor and η is the viscosity of the fluid. These equations account for the leading-order hydrodynamic influences and for interactions among each of the spheres treated as point forces ($R/L \ll 1$).

The coefficients H_{ij} relating forces and velocities are components of the Oseen's tensor, which is well known for spheres. If we denote \vec{D}_i as the position of the center of sphere i measured from a fixed point in the laboratory frame, an additional linear tensor relation between the torques acting on each sphere \vec{T}_i and the velocities of each sphere can be derived in the form:

$$\vec{T}_i = \vec{D}_i \wedge \sum_{j=1}^3 H_{ij} \vec{V}_j. \quad (2)$$

Since no external force is present, the system is torque- and force-free:

$$\sum_{i=1}^3 \vec{F}_i = \vec{0} \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^3 \vec{T}_i = \vec{0}. \quad (3)$$

To solve the whole problem, the system was parameterized as follows: a reference frame relative to the device was defined, whose axes are parallel to those of the laboratory frame and whose origin is the centre P of the device. In that frame, the position of each sphere i is given by the angle θ_i , defined in Figure 1. A local cylindrical coordinates system $(\vec{U}_r, \vec{U}_\theta)$ is defined for each sphere, so that the velocity of each sphere in the laboratory frame is given by

$$\vec{V}_i = \vec{V}_p + L \dot{\theta}_i \vec{U}_\theta, \quad (4)$$

where \vec{V}_p is the translation velocity of the centre P . During each step of the cycle, two other constraints are added; for example during the first step we set

$$\dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = -\omega. \quad (5)$$

and

$$\dot{\theta}_1 = \dot{\theta}_3. \quad (6)$$

The resulting system of equations was symbolically and numerically solved with *Mathematica*.

Figure 2 shows the total angle of rotation of the device during a complete four-step cycle as a function of

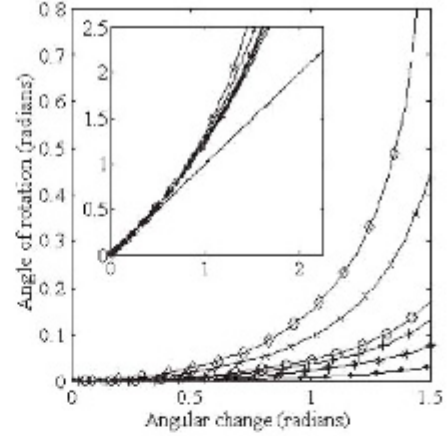


Fig. 2. Variation of the total angle of rotation during a cycle as a function of the internal angular change, when the device is not allowed to undergo translational motion. The different curves correspond to different values of ratio R/L : \bullet 0.02, \circ 0.05, \times 0.08, \ast 0.1, \diamond 0.2, \triangle 0.3. The inset shows the scaled angle of rotation as a function of the square of the angular change (the scaling is indicated in the text). The solid line corresponds to a line of slope 1.

the internal relative angular motion in an individual step for various values of the ratio $\frac{R}{L}$ when the whole system cannot undergo translational motion. The results show a significant dependence on the ratio $\frac{R}{L}$ and a close-to-quadratic variation of the angle of rotation with respect to the relative internal angular change for motions of small amplitude of internal change.

To gain further insight, we considered that the internal angle change is small enough for Taylor expansions to be valid. For small amplitudes of internal angular changes, an analysis of the equations of motion leads us to an expression for the rotation angle 2ε of the device after one cycle:

$$2\varepsilon = \frac{17}{16} \frac{\frac{R}{L}}{\left(3 - \frac{3\sqrt{3}R}{L}\right)} \theta^2 \approx \frac{17R}{48L} \theta^2, \quad (7)$$

if $\frac{R}{L} \ll 1$, θ being the internal angular change.

The inset in Figure 2 represents 2ε scaled by the slope $\frac{17}{48} \frac{R}{L}$ as a function of θ^2 for different values of $\frac{R}{L}$. As expected, the different curves are well superposed for small values of θ^2 and for all values of $\frac{R}{L}$.

If the center P is not kept fixed (Fig. 3), so that we now enforce zero net force as well as zero net torque, then it turns out that there is almost no dependence of the net rotation angle of the device on the ratio $\frac{R}{L}$. Since, according to the expression of the Oseen's tensor, the ratio $\frac{R}{L}$ characterizes the hydrodynamic coupling between the spheres, this coupling has almost no impact on the rotation of the device. In this case, quite analogous to the

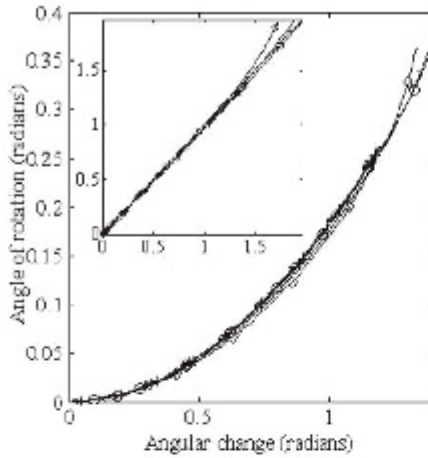


Fig. 3. Variation of the total angle of rotation during a cycle as a function of the internal angular change, when translational motion is allowed. The different curves correspond to different values of ratio R/L : $\bullet 0.02$, $\circ 0.05$, $\times 0.08$, $\diamond 0.1$, $\times 0.2$, $\diamond 0.3$. The inset shows the scaled angle of rotation as a function of the square of the angular change (the scaling is indicated in the text). The solid line corresponds to a line of slope 1.

“falling cat problem” [15], the rotation is not due to interactions between the different spheres, but rather is due to the coupling between rotational and translational motions. Since there is no force and no torque the device can rotate, even if hydrodynamic coupling between the spheres is not considered. We also perform a Taylor expansion for small amplitudes of internal angular changes, which leads us to expression (8) for the rotation angle ε after one cycle:

$$2\varepsilon = \left(\frac{\sqrt{3}}{9} - \frac{3R}{48L} \right) \theta^2 \approx \frac{\sqrt{3}}{9} \theta^2, \quad (8)$$

if $\frac{R}{L} \ll 1$, θ being the internal angular change.

The inset in Figure 3 represents 2ε scaled by the slope $\left(\frac{\sqrt{3}}{9} - \frac{3R}{48L} \right)$ as a function of θ^2 for different values of $\frac{R}{L}$. The different curves are well superposed for small and large values of θ^2 and for all values of $\frac{R}{L}$.

We have shown that using movements that are not kinematically reversible there is an almost perfect quadratic variation of the angle of rotation with respect to the relative internal angular change. In the literature on low-Reynolds-number propulsion, and for very different kinds of swimmers, under the Oseen or slender body description, the net translation speed is a quadratic function of the internal shape change or displacement [1, 12–17]. Perhaps, not surprisingly, this quadratic dependency,

which is the simplest one allowed in order to get beyond the constraint of kinematic reversibility, suggests that there may be an underlying universal feature derivable from the Stokes equations.

As a final remark, we note that certain molecular machines undergo ATP- or photochemically-driven rotational movements use a multi-step cycle in which individual sub-elements of the molecule undergo successive and kinematically non reversible changes of conformations [18, 19] quite similar to the changes of conformation of the Purcell “rotator”. Even if we have to keep in mind that at the nanoscale, Brownian motion is dominant, and that the continuous model of hydrodynamics we use here may begin to be flawed, it is tempting to think that such multi-step cyclic molecular motors may involve mechanical principles not so unlike those described in this paper for rotation, via internal torques, in viscously dominated flows, so that overall rotation of these molecules occurs.

H.A.S. thanks ESPCI and J. Bibette and his research group for hospitality during the time when this research was initiated.

References

- G.I. Taylor, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **209**, 447 (1951)
- G.I. Taylor, in *Low Reynolds Number Flows* (The U.S. National Committee for Fluid Mechanics, 1968)
- J. Lighthill, in *Mathematical Biofluidynamics* (SIAM, 1975), Vol. 17
- S. Childress, in *Mechanics of Swimming and Flying* (C.U. Press, 1981)
- T.Y. Wu, *Nav. Res. Rev.* **26**, 12 (1973)
- M. Ramia, D.L. Tullock, N. Phanthien, *Biophys. J.* **65**, 755 (1993)
- C.H. Wiggins, D. Riveline, A. Ott, R.E. Goldstein, *Biophys. J.* **74**, 1043 (1998)
- S.A. Koehler, T.R. Powers, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4827 (2000)
- S. Camalet, F. Julicher, J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1590 (1999)
- J.E. Avron, O. Gat, O. Kenneth, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 186001 (2004)
- E.M. Purcell, *Am. J. Phys.* **45**, 3 (1977)
- L.E. Becker, S.A. Koehler, H.A. Stone, *J. Fluid. Mech.* **490**, 15 (2003)
- A. Najafi, R. Golestanian, *Phys. Rev. E* **69**, 062901 (2004)
- J.E. Avron, O. Kenneth, D.H. Oaknin, *arXiv: math-ph/0501049* (2005)
- J.E. Avron, O. Gat, O. Kenneth, U. Sivan, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 040201 (2004)
- H.A. Stone, A.D.T. Samuel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4102 (1996)
- G.J. Hancock, *P. Roy. Soc. Lond. A Mat.* **217**, 96 (1953)
- N. Koumura, R.W.J. Zijlstra, R.A. van Delden, N. Harada, B.L. Feringa, *Nature* **401**, 152 (1999)
- K. Kinoshita, R. Yasuda, H. Noji, K. Adachi, *Philos. T. Roy. Soc. B* **355**, 473 (2000)

IX ANNEXE 5 : article M. L. Roper et al. [Roper, 2005]

Roper M. L. et al. (2005). "On the dynamics of magnetically driven filaments."

Submitted to Journal of Fluid Mechanics.

On the dynamics of magnetically driven elastic filaments

By MARCUS L. ROPER¹, RÉMI DREYFUS², JEAN BAUDRY²,

M. FERMIGIER³, J. BIBETTE² AND H. A. STONE¹

¹Department of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge, MA 02138, USA

²Laboratoire Colloïdes et Matériaux Divisés, ³Laboratoire Physique et Mécanique des Milieux Hétérogènes, ESPCI, 75005 Paris, France

(Received ?? and in revised form ??)

Following a novel realisation of low-Reynolds-number swimming (Dreyfus *et al.* 2005), in which self-assembled filaments of paramagnetic micron-sized beads are tethered to red blood cells and then induced to swim under crossed uniform and oscillating magnetic fields, the dynamics of magnetoelastic filaments is studied. The filament is modelled as a slender elastica driven by a magnetic body torque. The model is applied to experiments of Goubault *et al.* (2003) to predict the lifetimes of metastable static filament conformations that are known to form under uniform fields. A second experimental swimming scenario, complementary to that of Dreyfus *et al.* (2005) is described: filaments are capable of swimming even if not tethered to red blood cells. Yet, if both ends of the filament are left free and the material and magnetic parameters are uniform along its length then application of an oscillating transverse field can only generate homogeneous torques, and net translation is prohibited by symmetry. It is shown that fore-aft symmetry is broken when variation of the bending stiffness along the filament is accounted for by including elastic defects, producing results consistent with the swimming phenomenology.

1. Introduction

Swimming at low Reynolds numbers has been studied extensively and it has long been appreciated that the reversibility of fluid flows in this regime prohibits net translation of any swimmer that utilises a time-reversible stroke sequence. The simplest swimmer to break out of the reversibility trap is the three-link swimmer, proposed by Purcell in 1977, yet only recently (Becker, Koehler & Stone 2003) has the direction that the swimmer would take been determined. Many ingenious swimmers have been proposed since. For example, very recently, Najafi & Golestanian (2004) have studied a linkage of three spheres connected by a pair of rods of controllable lengths, while Avron, Kenneth & Oaknin (2005) demonstrated that two spheres connected by a single variable-length rod suffice, provided that volume transfer is permitted between the spheres.

Inspired by copious biological examples such as the common bacteria *E. coli*, which swim by rotating rigid helicoidal flagella, or spermatozoa which pass bending waves from head to tail along their flexible flagella (Brennen & Winet 1977), theoretical attention has recently been focused upon “one-armed swimmers” (Wiggins & Goldstein 1998; Camalet, Jülicher & Prost 1999; Lagomarsino, Capuani & Lowe 2003) – long elastic filaments, which deform under the effect of localised or distributed torques. While hitherto

modeling has needed to be confined either to microorganisms or to simple experiments in which biological elements are directly manipulated in optical or magnetic traps (Wiggins *et al.* 1998), recent advances in micromechanical engineering now permit the creation of independently swimming filaments, and direct control over geometry – length and aspect ratio – material properties, torque generation, and the shape and size of the cargo linked to the driven filament (Dreyfus *et al.* 2005). It is now useful to ask fluid dynamical questions about the effects of varying these parameters upon the pattern of the stroke and effectiveness of swimming.

We focus on one realisation of such a micromanipulable object. Under an applied uniform magnetic field superparamagnetic beads spontaneously and reversibly self-assemble into long filaments. Goubault *et al.* (2003) made filaments that could survive the removal of the magnetic field by adding polyacrylic acid during the assembly phase. This is adsorbed to the surface of the beads and a permanent polymer bridge forms between any two beads brought into contact. The possible static conformations of such a chain under applied uniform magnetic fields were explored, and extremely long-lived hairpin and S-shaped structures discovered (Goubault *et al.* 2003). It was shown that the bending stiffness of the filament can be inferred from the conformation that it adopts under the static field. A similar method for permanently linking the beads in the filament was developed by Dreyfus *et al.* (2005): the particles are coated in streptavidin and short lengths (~ 100 nm) of biotin-tipped double-stranded DNA are added during assembly. Biotin binds strongly and specifically to the coating on the particles. The effects of dynamically evolving magnetic fields on the chain shapes were studied, and it was demonstrated that, under certain conditions (which we will argue proceed from the requirement that fore-aft symmetry be broken) including if one end of the filament is tethered to a high drag body such as red blood cell, when a filament is given time to align with a uniform magnetic field, and then a transverse oscillating field applied, the chain will begin to swim in the direction of the uniform field. Cèbers (2005) has analysed numerically a related scenario from the same class of experiments: the hairpin configurations are also capable of swimming under transverse oscillating fields (Dreyfus 2005).

Slender-body theory will be used to model the drag on a magnetically actuated swimmer. In §2 the equations of motion for an elastica subject to magnetic torques are derived. As a test of this treatment of the dynamics in §3 we present a combined analytical and numerical analysis of the onset of instability in a filament initially orthogonal to the external field and of the stability of a hairpin, seeking to determine bounds on the number of stable loops that can be formed in a filament as a function of the filament length and field strength. In §4 we propose a swimming scenario in which fore-aft symmetry is broken by elastic defects naturally present in the filament.

2. Developing equations of motion

In typical experiments the paramagnetic particles are spherical, with radii $a = 500$ nm, and chains consist of between thirty and a hundred particles yoked together (Dreyfus *et al.* 2005). We write $2L$ for the length of the filament. The particles are superparamagnetic, so when subjected to an applied field B an otherwise isolated particle acquires a magnetic dipole moment $m = (4\pi a^3/3\mu_0)\chi B$, where $\mu_0 \equiv 4\pi \times 10^{-7}$ Hm $^{-1}$ is the permeability of free space. Due to slight anisotropies in the distribution of ferrite particles within the sphere the dipole moment upon the particle may not always align with the applied field, which means that a single particle may experience a magnetic torque under an external uniform field. This effect has been harnessed in the design of magnetic tweezers (Strick *et al.* 1996). For complete generality we must therefore allow the *susceptibility* χ to have a

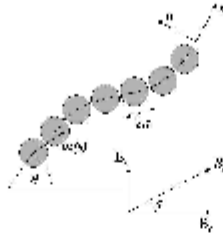


FIGURE 1. Schematic of paramagnetic filament, showing the conformation (θ) and field (ϕ) angles, and tangent (s) and normal (n) vectors.

tensorial character. Define co-ordinate axes, so that the motion of the filament is confined to the x, y plane, with the uniform field aligned with the x -axis, and the transverse field with the y -axis. We suppose a sinusoidally varying transverse field, and decompose the total external field into components: $B_e \equiv (B_e, B_y \equiv B_0 \sin \omega t, 0)$, the angle between the total field and the x -axis is denoted by $\phi(t)$. In experiment, the frequency, $f = \omega/2\pi$, of the transverse field can range from 0.1 up to 50 Hz. We will model the chain of particles as an elastica, with equivalent effective elastic and magnetic properties.

Denote by θ the angle that the filament centreline makes with the x -axis, and use the arc-length $-L < s < L$ to parametrise along the centreline: the function $\theta(s, t)$ therefore encodes all information about the conformation of the elastica, and one pair of body-fixed coordinates (typically those of one of the free ends X or of its centre of mass X_{COM}) is then sufficient to describe fully the location of every material point. Additionally, it is convenient to decompose the velocity of the centreline into components $v = v_s s + v_n n$ where we have introduced local tangent, normal and binormal vectors:

$$s = (\cos \theta, \sin \theta, 0), \quad n = (-\sin \theta, \cos \theta, 0), \quad \text{and } b = (0, 0, 1). \quad (2.1)$$

2.1. A simple model for the internal magnetic torque

Since both components of the external field are spatially homogenous, no net force is exerted on the swimmer. Instead internal torques are generated along the length of the filament, in response to which the filament bends elastically. Previous models of one-armed swimmers have posited a simple sinusoidally varying internal torque, and with a few exceptions, such as Lagomarsino *et al.* (2003), linearise for long wavelength deformations of the filament. Neither approximation is acceptable here, where we shall show that the torque depends in a non-linear way on the conformation angle and does not inherit the simple sinusoidal time variation of the applied field, and where the angular deflection of the filament can easily become large. However, it is vital to our coarse-grained treatment of the elastic properties and to use of the slender-body approximation for the drag on the filament, that the radius of curvature (R) be much larger than the particle radius (a). Under the assumption that $a/R \ll 1$ one can account systematically for the magnetic interactions between particles at different orders of separation along the filament.

During filament self-assembly, we expect the particles to align with their directions

of maximum susceptibility along the filament axis. To account for anisotropy of particle magnetisability, define two principal susceptibilities: one for the tangential direction (χ_{\parallel}) and one for the normal (χ_{\perp}) so that $\chi = \chi_{\parallel} s s + \chi_{\perp} (\mathbf{1} - s s)$. We also consider the effect of dipole-dipole interactions between the particles - if the dipole moment on a bead is $m \equiv m_s s + m_n n$, then the field at some point, distance r away in the tangential direction s is given by $B_{\text{dip}} = \mu_0(2m_s s - m_n n)/4\pi r^3$. Because this decays very rapidly, we regard each bead as feeling only the external field and that of its nearest two neighbours and so neglect interactions between next-nearest neighbours and other more distant particles. Moreover, if we write R for the radius of curvature of the filament centreline, then up to some $O(a^2/R^2)$ correction the dipole moments of any triple of nearest neighbours will be identical. The common dipole moment m is then given implicitly by the equation:

$$\mu_0 m = \frac{4}{3} \pi a^3 \chi \left(B_e + \mu_0 \frac{2m_s s - m_n n}{16\pi a^3} \right), \quad (2.2)$$

which can be solved for the tangential and normal components of the magnetisation moment:

$$m_s = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 \chi_{\parallel} B_e}{\mu_0(1 - \chi_{\parallel}/6)}, \quad m_n = \frac{\frac{4}{3} \pi a^3 \chi_{\perp} B_n}{\mu_0(1 + \chi_{\perp}/12)}, \quad (2.3)$$

in which we have also decomposed the external field B_e into normal and tangential components $B_n = B_e \sin(\phi - \theta)$, $B_s = B_e \cos(\phi - \theta)$, with the orientational angles ϕ and θ being indicated in Figure 1. The torque resultant per unit length of filament is then given by:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{2a} m \times B_e = \frac{\pi a^2 B_e^2}{3\mu_0} \left(\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} + \chi_{\parallel} \chi_{\perp}/4}{(1 - \chi_{\parallel}/6)(1 + \chi_{\perp}/12)} \right) \sin(2(\phi - \theta)) b \\ &= \frac{2\pi a^2 B_e^2}{3\mu_0} \left(\frac{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} + \chi_{\parallel} \chi_{\perp}/4}{(1 - \chi_{\parallel}/6)(1 + \chi_{\perp}/12)} \right) S(\theta, t; b_0) b, \end{aligned} \quad (2.4)$$

where we have trammelled all of the time and conformation dependence of the torque into a single dimensionless function:

$$S(\theta, t; b_0) \equiv \left(b_0 \sin \omega t \cos 2\theta - \frac{1}{2} (1 - b_0^2 \sin^2 \omega t) \sin 2\theta \right). \quad (2.5)$$

Here $b_0 \equiv B_0/B_e$ is the dimensionless amplitude of the transverse field. Notice that both types of anisotropy; that inherent in the particles, and that due to dipole-dipole interactions (which give the filament a larger susceptibility in the chain-tangential direction than in the chain-normal direction), give rise to magnetic torques with the same angular dependency. We assume when making quantitative comparisons with experiment, that dipole-dipole interactions are a much larger source of anisotropy, and so take $\chi_{\parallel} = \chi_{\perp} \equiv \chi$.

We can also estimate the error associated with the neglect of the next-nearest neighbour interactions. Suppose that the filament were straight so that (neglecting end effects) all the dipoles along its length were parallel. Then, a simple extension of the above derivation gives a similar expression for the components of the dipole moment, with χ replaced wherever it appears in the denominator by $\zeta(3)\chi$, where the Riemann-zeta prefactor is $\zeta(3) \approx 1.20$ (Zhang & Widom 1995; Martin & Andersen 1996). The sensitivity to conformation is similarly demonstrably small: with no impairment to the order of accuracy of our calculation, which is dominated by the errors in the hydrodynamic model, we may neglect such corrections.

2.2. The elastica with magnetic torques

For the experiments of Dreyfus *et al.* (2005) we may calculate a Reynolds number for the transverse motion of the filament $Re = \omega a^2/\nu \approx 10^{-5}$. The extreme smallness of this number implies that the inertia of the surrounding fluid may be neglected, and the only reaction force that it can exert against the motion of the filament is a Stokes drag. We can approximate for this using *slender-body theory* (Batchelor 1970). While the beads are not neutrally buoyant, their density does not greatly exceed that of the surrounding fluid, so that the inertia of the filament is similarly negligible.

The equations of motion for the filament follow from a balance of elastomagnetic against viscous stresses on an infinitesimal element of chain. We write Λ , N for the $s = \text{constant}$ cross-section integrated tangential (tension) and normal stress resultants, $N \equiv \Lambda s + N n$, and v_s and v_n for the corresponding local velocities of the filament, so that force balance gives:

$$\frac{\partial}{\partial s}(N n + \Lambda s) = \zeta(v_s s + \alpha v_n n). \quad (2.6)$$

Here ζ is the drag coefficient per unit length on the chain for motion parallel to the centreline, and α a drag anisotropy factor, equal to the ratio of drag coefficients for motion perpendicular to and parallel to the centreline of the body. For a chain far from any solid boundaries slender-body theory predicts $\zeta = 2\pi\eta/\log(\frac{2L}{a})$ (where η is the viscosity of the fluid) and $\alpha = 2$ up to leading order in $\log(\frac{2L}{a})$ (Batchelor 1970). For the present experiments we estimate $\log(\frac{2L}{a}) \approx 5$, and the error in neglect of higher-order corrections to the drag constitutes the most severe defect of the model. In fact the filaments used in the experiments of Dreyfus *et al.* are denser than the surrounding fluid, and therefore sediment to the bottom of the capillary tube. The proximity of the wall leads to enormous enhancement of the wall drag, and this must be taken account of in order to achieve quantitative agreement with the experimental data.

The moment balance on an element of the elastica gives:

$$\tau + \frac{\partial M}{\partial s} + s \times N = 0, \quad (2.7)$$

which relates the torque per unit length τ which was derived in §2.1 to the cross-section integrated bending moment M . The last term on the left-hand side represents a couple associated with the stresses acting across the ends of the element. We posit a simple constitutive relation $M = K_b \kappa b$, where $\kappa \equiv \partial\theta/\partial s$ is the curvature: The filament is assumed to be inextensible, with a uniform bending stiffness K_b . We expect this coarse-graining of elastic properties to be acceptable provided that adjacent particles are not brought into contact, that is, the radius of curvature κ^{-1} is always much larger than a . Such a model was found to give good agreement on the static chain shapes, and it was shown that the filament bending stiffness K_b could be simply related to the stiffness (K_b^{link}) of the polymer bridges linking particles via a relation: $K_b = 2aK_b^{\text{link}}/\ell$, where ℓ is the linker length (Goubault *et al.* 2003).

Next, recall the Serret-Frenet formulae:

$$\frac{\partial s}{\partial s} = \kappa n, \quad \text{and} \quad \frac{\partial n}{\partial s} = \kappa b \times n = -\kappa s, \quad (2.8)$$

using which, the stress balance relation (2.6) can be separated into tangential and normal components:

$$\zeta v_s = \frac{\partial \Lambda}{\partial s} - \kappa N \quad (2.9a)$$

$$\alpha\zeta v_n = \frac{\partial N}{\partial s} + \kappa\Lambda. \quad (2.9b)$$

The torque balance relation (2.7) reads simply:

$$N = -\Gamma S - K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \quad \text{with} \quad \Gamma \equiv \frac{2\pi a^2 B_c^2}{3\mu_0} \left(\frac{\chi_- - \chi_\perp + \chi_+ \chi_\perp / 4}{(1 - \chi_- / 6)(1 + \chi_\perp / 12)} \right). \quad (2.10)$$

We use this result to substitute for N in the above. Now $s \cdot s = 1$ so that $s \cdot \frac{ds}{dt} = 0$, and consequently

$$\frac{ds}{dt} = (s \cdot \nabla)v = \frac{dv}{ds} = \left(\frac{\partial v_s}{\partial s} - \kappa v_n \right) s + \left(\frac{\partial v_n}{\partial s} + \kappa v_s \right) n. \quad (2.11)$$

Hence the inextensibility condition becomes $\partial v_s / \partial s = \kappa v_n$, or in terms of the system variables θ and Λ :

$$\alpha \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial s^2} = \kappa^2 \Lambda - \left((\alpha + 1) \kappa \frac{\partial}{\partial s} + \alpha \frac{\partial \kappa}{\partial s} \right) \left(K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + \Gamma S \right). \quad (2.12)$$

Additionally the first Serret-Frenet formula can be reworked as

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d\theta}{dt} n = \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial \theta}{\partial s} \frac{ds}{dt} \right) n, \quad (2.13)$$

with the last summand vanishing by inextensibility. Substituting this back into the kinematical statement (2.11), we obtain an equation of motion for $\theta(s, t)$ and $\Lambda(s, t)$ in a form:

$$\alpha \zeta \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial s} (\kappa \Lambda) + \alpha \kappa \frac{\partial \Lambda}{\partial s} + \left(\alpha \kappa^2 - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \left(K_b \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + \Gamma S \right). \quad (2.14)$$

A similar equation has been derived by Cebers & Javits (2004) under the hypothesis of isotropic viscous drag.

We non-dimensionalise the equations of motion (2.14) and of inextensibility (2.12), according to the following prescription. Define dimensionless system variables; $t = \tilde{t}/\omega$, $s = L\tilde{s}$, and non-dimensionalise all of the stress resultants by a characteristic hoop stress; $\Lambda = K_b \tilde{\Lambda}/L^2$, in terms of which the equations of motion become (we immediately discard the tildes on dimensionless quantities):

$$\alpha \frac{\partial^2 \Lambda}{\partial s^2} = \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 \Lambda - \left((\alpha + 1) \frac{\partial \theta}{\partial s} \frac{\partial}{\partial s} + \alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t; b_0) \right) \quad (2.15a)$$

$$\Omega \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} \Lambda + (\alpha + 1) \frac{\partial \theta}{\partial s} \frac{\partial \Lambda}{\partial s} + \left(\alpha \left(\frac{\partial \theta}{\partial s} \right)^2 - \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t; b_0) \right) \quad (2.15b)$$

The relative strength of magnetic to elastic effects (the ‘floppiness’ of the filament) is encoded into a single dimensionless group, which we refer to as the *magnetoelastic number*

$$M_n \equiv \frac{2\pi(aB_c L)^2}{3\mu_0 K_b} \left(\frac{\chi_- - \chi_\perp + \chi_+ \chi_\perp / 4}{(1 - \chi_- / 6)(1 + \chi_\perp / 12)} \right). \quad (2.16)$$

The other dimensionless numbers required for a complete description of the physics are the ratio of viscous-relaxation to magnetic time scales $\Omega = \alpha\omega\zeta L^4/K_b$, the ratio of drag coefficients α , and – through the dimensionless torque $S(\theta, t; b_0)$ – the ratio of transverse to uniform fields b_0 . In typical experiments with $14a < L < 40a$; $b_0 \approx 1$, $1 < M_n < 10$ and $1/10 < \Omega < 100$.

Equations (2.15) must be supplemented by a total of six boundary conditions. If both

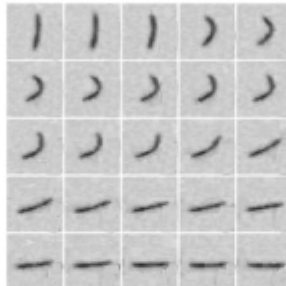


FIGURE 2. Evolution of a short filament to a hairpin, followed by unfolding and realignment.

ends of the filament are free, these take the form of vanishing bending moment, and normal and tensile stress conditions:

$$\frac{\partial \theta}{\partial s} = 0, \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} + M_n S(\theta, t) = 0 \quad \text{and} \quad \Lambda = 0, \quad (2.17)$$

at $s = \pm 1$. We see immediately that if the filament is started from a symmetric initial configuration ($\theta(s, 0) = \theta(-s, 0)$), such as being aligned with the uniform field at $t = 0$, then this symmetry will be preserved by the motion. This means, in particular, that the filament can not select a direction to swim in: nor, since the flow is inertialess and instantaneous, can it be expected that small asymmetries (such as infinitesimal perturbations to the initial filament shape due to thermal motions) will be amplified, and allow this symmetry to be broken, as has been shown the case in instances of lift-based propulsion (Vandenbergh, Zhang & Childress 2004).

Throughout this work we solve the pair of equations (2.15), subject to various combinations of boundary conditions, using a numerical scheme in which spatial derivatives are approximated by second-order finite differences (with the number of evaluation points N_p covering a range $60 < N_p < 200$). The stiffness of the equations means that an implicit scheme is required for the time evolution. We use a variable order, variable step length scheme based on Gear's method (the *MATLAB* routine *ode15s*).

3. Linear dynamics of static shapes under a uniform steady magnetic field

Notice that the torque $S(\theta, t)$ vanishes when $\theta = \phi$ or $\theta = \phi + \pi/2$, so that the filament is either locally aligned or orthogonal to the direction of the applied field. In the absence of an oscillating transverse field ($\phi \equiv 0$) there are, accordingly, two possible straight equilibrium shapes: $\theta \equiv 0$ and $\theta \equiv \pi/2$. Only the first of these is stable; a filament slightly perturbed from the second configuration will either rearrange into the first or into one of a class of numerous metastable and long-lived hairpin shapes. We explore this evolution numerically, mimicking precisely the methodology of Goubault *et al.* (2003), in which filaments were allowed to align with a uniform field, this field was switched off, rotated by 90° and switched on again, and the folded filaments imaged. Images of a filament evolving to a *simple hairpin* are given as the first seven panes of Figure 2, and should be compared with numerical simulations of the same event shown in Figure 3a. If, as in this case, the filament is too short, or the field too weak, then the hairpin destabilises, and the filament unfolds to come into complete alignment with the

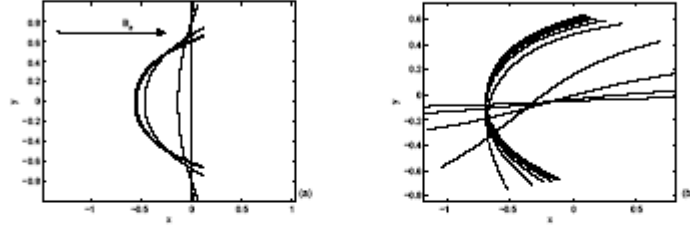


FIGURE 3. Prototypical evolution of a filament initially perpendicular to applied field at moderate magnetoelastic number. (a) ($0 < t < 1$) Odd-parity instability drives filament away from straightened state, and it evolves to metastable hairpin. (b) ($9 < t < 10$) Hairpin destabilises; filament relaxes to alignment with magnetic field. Here, $M_n = 6.0$ and the number of points in the spatial discretisation is $N_p = 201$, with an initial perturbation of size $B_\beta = 10^{-3}$.

applied field, as shown in the remaining panes of Figure 2 which should be compared with the numerical results presented in Figure 3b. The stability of the hairpin and S-shaped conformations is discussed in §3.2.

The complete classification of the metastable shapes is an unsolved matter. Here we take a first step toward providing such a classification by clarifying the dynamics of their formation: the growth of instability of the filament perpendicular to the applied field, and by presenting some numerical and asymptotic results on the lifetime of the simplest of the hairpin conformations. We argue that such stability considerations limit the number of folds that can be resolved in the experiments of Goubault *et al.*

3.1. Linear dynamics of a filament perpendicular to the applied field

In the absence of a forcing time scale, we scale time by the elastoviscous time scale $T \equiv \alpha_c L^4 / K_b$. For small deformations of the filament away from orthogonality to the field: $\theta \equiv \Theta + \pi/2$, we may linearise the system (2.15). It is seen that the tension vanishes along the length of the filament, and that (2.15b) and (2.17) reduce to:

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -\frac{\partial^4 \Theta}{\partial s^4} - M_n \frac{\partial^2 \Theta}{\partial s^2} \quad \text{and} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial s} \Big|_{s=\pm 1} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial s^2} + M_n \Theta \Big|_{s=\pm 1} = 0; \quad (3.1)$$

We solve this equation completely by seeking eigenfunctions of the associated linear operator:

$$\left(\mathcal{L}_1 \equiv \frac{\partial^4}{\partial s^4} + M_n \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) \hat{\Theta} = -\beta \hat{\Theta}. \quad (3.2)$$

Such eigenfunctions will evolve in time as $\Theta(s, t) = \hat{\Theta}(s; \beta) e^{\beta t}$. Eigenfunctions with multiple turning points, which we expect to be the linear precursors of the many-folded conformations observed by Goubault *et al.*, have growth rates $0 < \beta < M_n^2/4$, and because of the symmetry of the operator \mathcal{L}_1 can be divided into even and odd parity solutions with respective forms

$$\hat{\Theta}_e(s; \beta) = A_\beta \cos k_\beta s + a_\beta \cos K_\beta s \quad \text{and} \quad \hat{\Theta}_o(s; \beta) = B_\beta \sin k_\beta s + b_\beta \sin K_\beta s, \quad (3.3)$$

where

$$k_\beta^2 = \frac{1}{2} \left(M_n - \sqrt{M_n^2 - 4\beta} \right) \quad \text{and} \quad K_\beta^2 = \frac{1}{2} \left(M_n + \sqrt{M_n^2 - 4\beta} \right). \quad (3.4)$$

In order for the boundary conditions to be simultaneously realisable by some choice of the coefficients a_β and A_β or b_β and B_β then – according to the parity of the solution

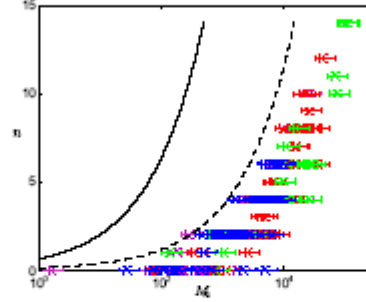


FIGURE 4. Test of linear dynamics as a predictor for the formation of arches. The sequence of applied fields is described in the text and filaments of lengths ranging from $10\mu\text{m}$ up to $150\mu\text{m}$, are constructed from particles of diameter $2a = 750\text{nm}$ supplied by Ademtech and linked by polyacrylic acid, with a bending stiffness of $K_b = (6.3 \pm 2.3) \times 10^{-24}\text{Jm}$, and susceptibility $\chi = 1.62$. Different coloured data-sets correspond to different field strengths: $B_c = \sqrt{B_t^2 + B_z^2} = 6.21\text{mT}$ (magenta) $B_c = 8.97\text{mT}$ (blue); $B_c = 12.44\text{mT}$ (red) and $B_c = 17.80\text{mT}$ (green). The error bars reflect uncertainty in bending stiffness. The solid curve represents the lower bound derived in §3.1 based on linear dynamics, and the dashed curve the criterion ($m_n > 75$) postulated in §3.2 on stability grounds.

sought – it is necessary that β satisfy one of the equations:

$$\text{even: } k_\beta^3 \tan k_\beta = K_\beta^3 \tan K_\beta \quad \text{and odd: } k_\beta^3 \cot k_\beta = K_\beta^3 \cot K_\beta, \quad (3.5)$$

As M_n is increased “higher-order” unstable modes become available by an exchange of stabilities, so that an eigenmode with n arches exists if and only if:

$$M_n \geq n^2 \pi^2 / 4. \quad (3.6)$$

(The cases $n = 1$ and $n = 2$ require special treatment; see §3.2 below). An equivalent representation of this criterion is $L > nL_m$, where we have defined a *magnetoelastic persistence length*:

$$L_m^2 \equiv \frac{3\pi\mu_0 K_b}{8a^2 B_c^2} \left(\frac{(1 - \chi_{\parallel}/6)(1 + \chi_{\perp}/12)}{\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} + \chi_{\parallel}\chi_{\perp}/4} \right), \quad (3.7)$$

The same result has also been derived by Cebers (2005). We test the assumption that the same criteria may be applied to the fully evolved hairpin and S-shaped conformations observed in experiments and present our results in Figure 4. In the experiments (which follow the methodology of Goubault *et al.* (2003)), filaments are first aligned with a weak magnetic field of strength $B_t = 1.4\text{mT}$, and then a much stronger orthogonal B_z field is quickly switched on. The minimum energy state therefore has the filament aligned with the vector sum of the fields. The filament responds immediately to the applied fields, via a rapidly diffusing bending disturbance starting at the free ends, and a uniform tension is set up outside of the bending boundary layers. The early time response has a simple similarity form, so that for $s > 0$:

$$\Theta = \frac{M_n b_0 t^{1/2}}{\Omega^{1/2}} f(\eta) + O(t) \quad \Lambda = \frac{M_n^2 b_0^2 t^{1/2}}{\alpha \Omega^{1/2}} g(\eta) + O(t) \quad \text{with } \eta \equiv \frac{(1-s)\Omega^{1/4}}{t^{1/4}} \quad (3.8)$$

where we have defined $b_0 \equiv B_t/B_o$ and the functions f and g satisfy a pair of coupled

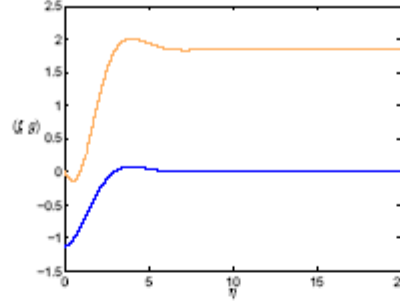


FIGURE 5. Similarity solns describing early time dynamics of filament in experimental field configurations. Blue curve is the angle function f and orange curve the tension g in the case $\alpha = 2.0$.

ODEs:

$$g'' + (\alpha + 1)f'f''' + \alpha f''(f'' - 1) = 0 \quad (3.9)$$

$$f''' - \frac{\eta}{4}f' + \frac{1}{2}f = 0 \quad (3.10)$$

$$f''(0) = 1 \quad f'(0) = f(\infty) = 0 \quad g(0) = g'(\infty) = 0 \quad (3.11)$$

The solution to this boundary value problem is graphed in Figure 5. In the case $\alpha = 2.0$ depicted, $\Lambda \sim 1.85M_n^2b_0^2t^{1/2}$ away from the bending zones. The early time response strongly influences the instabilities that may be observed - the tension set up in the filament suppresses the buckling modes analysed above, while instabilities introduced due to small variations in the bending stiffness between particles will be amplified, because of the initially highly localised variation in normal forces. Nor can the linear stability analysis above be applied to evolution away from a non-equilibrium starting condition. However for sufficiently small b_0 , it is permitted to decompose the starting state into linear modes of the equilibrium state $\Theta = -\tan^{-1}b_0$. We then suppose that one of these linear modes controls the eventual number of folds obtained. This analysis gives same criterion as was previously obtained for critical magnetoelastic number, with an additional prediction that no final states should be ever be seen with odd n , a prediction that is borne out in Figure 4.

Evidently, the linear instability criteria provides only a very slack lower bound upon M_n for arches to be observed, so that the mode structure seen at early times does not alone determine the final configuration of the system. We indicate in §3.2 that a much stronger lower bound may come from the requirement that the static conformation be linearly stable.

3.2. Formation and stability of a simple hairpin

At moderate M_n , exceeding the critical values identified in §3.1, the static hairpin is vulnerable to invasion by unstable modes, as shown in Figure 3b. Ensuring that the conformation is stable imposes much stiffer bounds upon M_n than the existence of buckling modes with the required number of arches. We will examine this for the case of a simple hairpin.

We begin by noting that the criterion for the existence of linear modes with n arches

derived in §3.1 should not be applied to $n = 1, 2$, since it was arrived at by excluding modes with growth rates $\beta > M_n^2/4$ and address here the existence of more rapidly growing modes. The even and odd parity solutions have respective forms:

$$\hat{\Theta}_e(\varepsilon, \beta) = C_\beta \cosh p\varepsilon \cos q\varepsilon + c_\beta \sinh p\varepsilon \sin q\varepsilon \quad (3.12a)$$

$$\hat{\Theta}_o(\varepsilon, \beta) = D_\beta \cosh p\varepsilon \sin q\varepsilon + d_\beta \sinh p\varepsilon \cos q\varepsilon, \quad (3.12b)$$

where the exponents p, q are related to the coefficients of the differential equation by:

$$(p + iq)^2 = \frac{1}{2} \left(-M_n + i\sqrt{4\beta - M_n^2} \right). \quad (3.13)$$

In order for the boundary conditions to be simultaneously realisable by some choice of C_β and c_β , or D_β and d_β , we must have respectively:

$$\text{even: } q(M_n - p^2 - q^2) \sinh 2p = -p(M_n + p^2 + q^2) \sin 2q \quad (3.14a)$$

$$\text{odd: } q(M_n - p^2 - q^2) \sinh 2p = p(M_n + p^2 + q^2) \sin 2q \quad (3.14b)$$

One can show with a little algebra that the first equation has a single root provided that $\sin \sqrt{2M_n}/\sqrt{2M_n} \leq 1/3$, i.e. $M_n \geq 2.597$, while the second equation also has a single root, but that this exists for all positive M_n . Even eigenmodes have two arches, and odd eigenmodes a single arch; so it is tempting to identify these linear modes as the progenitors of the doubly and singly folded hairpins that were observed by Goubault *et al.* (2003).

It is useful in this vein to ask which of the eigenmodes is more unstable. Numerical solution of the pair of equations (3.14) shows that while the even mode is initially the most unstable, it is overtaken by the odd mode if the magnetoelastic number M_n is increased to a value $M_n^c = 3.290$, at higher values of M_n the two modes alternate as most unstable: see Figure 6 in which the linear growth rate β is plotted as a function of M_n . The shapes of the even and odd perturbations are shown in Figures 6b,c. In the limit $M_n \gg 1$ one can show that the odd and even modes have respective asymptotic growth rates:

$$\beta = \frac{M_n^2}{\alpha} \left(1 \mp \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{\sin \sqrt{3M_n}}{\sinh \sqrt{M_n}} \right) \quad (3.15)$$

so that to leading order, whether the most unstable mode has odd or even parity is controlled simply by the sign of $\sin \sqrt{3M_n}$. The rapid exponential decay of the second-order correction term makes this analytical criterion extremely accurate: its prediction that the first transition occurs at $M_n = \pi^2/3$ is indistinguishable to three decimal places from the numerically obtained value. We now allow the two modes to evolve numerically using the fully non-linear equations of motion and inextensibility (2.15). The odd mode always evolves to a hairpin shape. We can calculate the final equilibrium shape exactly: the solution of the equilibrium equations compatible with the boundary conditions has:

$$\Lambda \equiv 0, \quad N \equiv 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial s^2} = \frac{M_n}{2} \sin 2\theta \quad (3.16)$$

(Goubault *et al.* 2003). If we introduce a scaled arc length $\bar{s} = M_n^{1/2} s$, and measure angles with respect to the field-orthogonal direction ($\theta = \pi/2 + \Theta$) then this reduces to the equation of a simple pendulum:

$$\frac{\partial^2 (2\Theta)}{\partial \bar{s}^2} = -\sin 2\Theta \quad \text{subject to} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \bar{s}} \Big|_{\bar{s}=\pm M_n^{1/2}} = 0. \quad (3.17)$$

This can be solved exactly in terms of Jacobi amplitudes: with angle and arc-length

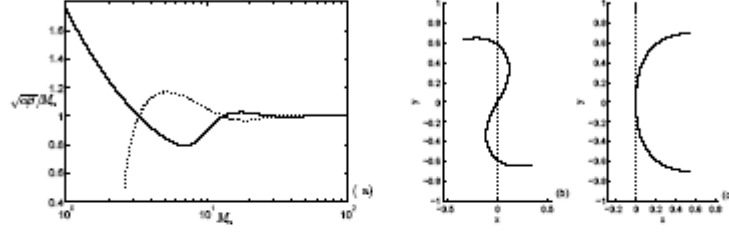


FIGURE 6. (a) Scaled growth rates of maximally unstable even (solid line) and odd parity (dotted line) modes. Corresponding mode shapes are shown (exaggerated) as (b, even) and (c, odd).

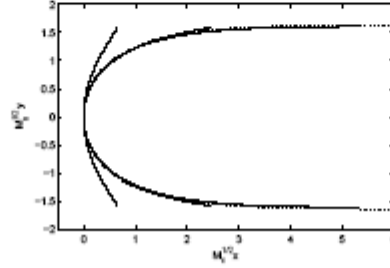


FIGURE 7. Universal form of the hairpin configurations. The x and y axes are scaled by $M_n^{1/2}$. Solid lines represent evolved solutions for $M_n=3.0, 10.1, 19.3, 36.7$; the dotted line is the $M_n \rightarrow \infty$ asymptote: $\log(\sec \theta + \tan \theta) = -x$.

variables related by an expression:

$$\int_0^{\Theta} \frac{d\Theta}{\sqrt{\cos 2\Theta - \cos 2\Theta_0}} = \frac{x}{\sqrt{2}}, \quad (3.18)$$

where $\Theta_0 = \Theta(x = -\sqrt{M_n})$ is given implicitly in terms of the magnetoelastic number by $K(\sin \Theta_0) = \sqrt{M_n}$ so that $\Theta_0 \sim \pi/2 - 4\sqrt{2}e^{-\sqrt{M_n}}$ as $M_n \rightarrow \infty$. Figure 7 shows the collapse of the filament shapes to a universal form corresponding to $\Theta_0 = \pi/2$ as the magnetoelastic number is increased. The large M_n profile is effectively established for $M_n \approx 30$.

Perturbing around this analytical expression for the hairpin shape we can estimate the hairpin lifetime by a second stability analysis. Introducing perturbation quantities: $\Lambda \equiv M_n \Lambda'$, $\theta = \pi/2 + \Theta + \theta'$, and scaling time $\bar{t} = M_n^2 t$ and arc-length $\bar{s} = M_n^{1/2} s$, we arrive at the linear instability equations:

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial^2 \Lambda'}{\partial \bar{s}^2} &= \frac{\Lambda'}{2} (\cos 2\Theta - \cos 2\Theta_0) \\ &+ \left(\frac{(\alpha+1)}{\sqrt{2}} (\cos 2\Theta - \cos 2\Theta_0)^{1/2} \frac{\partial}{\partial \bar{s}} + \frac{\alpha}{2} \sin 2\Theta \right) \left(\frac{\partial^2 \theta'}{\partial \bar{s}^2} + \theta' \cos 2\Theta \right), \quad (19a) \\ \frac{\partial \theta'}{\partial \bar{t}} &= -\frac{\Lambda'}{2} \sin 2\Theta - \frac{(\alpha+1)}{\sqrt{2}} (\cos 2\Theta - \cos 2\Theta_0)^{1/2} \frac{\partial \Lambda}{\partial \bar{s}} \end{aligned}$$

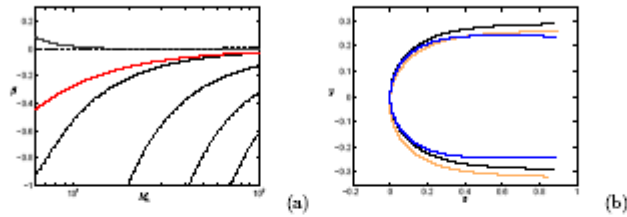


FIGURE 8. (a) Variation in growth rates of linear modes with M_n , for $\alpha = 2.0$. Dotted line indicates marginal stability, and red curve is the slowest relaxing mode of a straight filament of length L in near alignment with the magnetic field. (b) Linear mode shapes for $M_n = 30$ $\alpha = 2.0$, black curve is the equilibrium shape, orange curve is the maximum unstable mode, and blue curve the slowest decaying stable mode.

$$+ \left(\frac{\alpha}{2} (\cos 2\Theta - \cos 2\Theta_0) - \frac{\beta^2}{\beta s^2} \right) \left(\frac{\beta^2 \theta'}{\beta s^2} + \theta' \cos 2\Theta \right). \quad (3.19b)$$

The filament is locally absolutely stable: localised disturbances are quickly annihilated by the bending stiffness, represented by the hyper-diffusive term. Since time does not appear explicitly in (3.19) it suffices to seek global modes: $\Lambda(z, t) = \hat{\Lambda}(z)e^{\beta t}$, $\theta'(z, t) = \hat{\theta}(z)e^{\beta t}$ and solve numerically the corresponding linear generalised eigenvalue problem. The evolution with magnetoelastic number of the eigenvalues corresponding to the most unstable modes of the hairpin is shown in Figure 8a. In Figure 8b, the mode shapes are plotted. It is seen that there is a single linearly unstable mode, which, as $M_n \rightarrow \infty$, asymptotes to the neutral translation in z of the basic profile: $\theta' \propto \partial\Theta/\partial z$, so that the filament has an $O(e^{\sqrt{M_n}}/M_n^2)$ lifetime in the limit of large magnetoelastic numbers. At moderate magnetoelastic numbers this life-time may be extremely short: for instance at $M_n = 10$, the exponential growth rate of this unstable mode is $\beta = 0.018$, giving it a lifetime (measured in units of the elastoviscous relaxation time) of $T = 1/M_n^2\beta = 0.5$. This is comparable to the time required for hairpin formation, and so we expect no hairpin shapes to be observed at or below this value of the magnetoelastic number.

The other modes of the filament are all stable, down to arbitrarily small magnetoelastic numbers, and have lifetimes inversely proportional to M_n at large M_n . The rate at which each of these modes relaxes is controlled by the resistance arising from bending stress in the central arch of the hairpin. This point is made evident when the decay is contrasted with the much more rapid relaxation to complete alignment with a magnetic field of a filament of length L , representing one of the severed arms of the hairpin, and shown as the red curve in Figure 8b. For a straight filament, all deformations are eliminated at a rate asymptotically equal to $\beta \sim \pi^2 M_n$ in unsealed time units.

We can use these results to revise the lower bound upon M_n for the formation of multiply folded structures that was derived in §3.1. Thus, even though the linear precursor to a simple hairpin exists down to $M_n = \pi^2/4$, such hairpins are only asymptotically stable in the limit of large magnetoelastic numbers. For a filament configuration to survive for the duration of the experiment, it is necessary that the exponential growth time $1/\beta$ greatly exceed the duration of the experiment. For the shortest hairpin observed in the series of experiments depicted in Figure 4; $L = 3.8 \mu\text{m}$, so that for a hairpin to survive an experiment of duration T_e , we must have $\alpha\zeta L^4/\beta K_b > 10 \text{ min}$. The filament-perpendicular drag coefficient (which is greatly augmented by the proximity to the floor of the capillary tube) can be measured from assays of short filaments undergoing near rigid-

body rotation under oscillatory magnetic fields (Dreyfus 2005); $\alpha\zeta \approx 1.3 \times 10^{-2} \text{ Pas}^{-1}$, and using the experimental values of K_b , χ and a (given in the caption to the figure) we see that if $T_c = 10 \text{ min}$ we must have $\beta < 4.1 \times 10^{-4}$, which is obtained for $M_n > 75 \pm 10$ (the precise determination of this threshold is difficult at such small values of β), or to a field strength $B_c = 13 \text{ mT}$. The data-set includes a hairpin of this length obtained at a field strength $B_c = 17.8 \text{ mT}$ indicating that this is a physically reasonable condition. Moreover because $\beta = O(M_n^2 e^{-\sqrt{M_n}})$, for an experimental assay such as that shown in Figure 4 in which filament configurations are observed for various values of the field strength B_c and filament length $2L$, the condition for survival of a hairpin over the duration of an experiment may be expressed as a critical condition upon M_n (i.e. upon the product $B_c L$) with only weak (logarithmic) direct dependence upon L through the ratio of time-scales $T_c/(\alpha\zeta L^4/K_b)$. Extending the stability analysis given above to multiply folded filaments is difficult, since there is no analytical form for the base state, and direct simulation of the instability is hindered by the need to resolve extremely small radii of curvature at the folds. However, for a filament of n folds it is likely that that the survival condition may be expressible as a critical bound upon an intensive magnetoelastic number $m_n \equiv M_n/n^2$ defined using the length of filament between arches $\ell = L/n$ instead of the full length. Using our survival criterion for the hairpin, we use the postulated condition $m_n > 75$ to compute a much tighter lower bound for the appearance of multiply folded filaments, shown as the dashed curve in Figure 4.

Hairpins have also been shown to be stable under time-oscillatory transverse magnetic fields, and are in fact capable of mean propulsion (Dreyfus 2005), much as the filaments-with-defects to be considered in §4. Previously this anomalous stability has been attributed to magnetic heterogeneity (Cebers 2005). However, filaments relaxed after the magnetic field has been switched off often retain residual curvature (Dreyfus 2005) typically of order $0.1 \mu\text{m}^{-1}$ for the PAA-bonded chains assayed in Figure 4, indicating that the severe strains associated with hairpin formation may induce irreversible (plastic) deformations of the polymer bridges between particles. This is also consistent with data presented in Figure 3 of Goubault *et al.* (2003), in which hairpins of non-zero curvature are predicted by extrapolating the field strength to zero. Plastic deformation in the hairpin arch suffices to completely stabilise a filament, by eliminating the single unstable eigenmode, which, we have seen corresponds, at large enough M_n , to translation of the filament along its length. However, plastic deformation does not impose any bounds upon filament length for the realisation of hairpin structures. For, in a simple model in which plastic deformation occurs only when the curvature at the midpoint of the arch exceeds some critical value κ_c (say), our condition for deformation may equivalently be written in terms of the transformed co-ordinates introduced above as: $\partial\Theta/\partial z(z=0) \approx 1/2 > \kappa_c L/M_n^{1/2}$, which, apart from logarithmic corrections, gives us a bound that features the field strength only, and does not depend upon the length of the filament. No signature of this L -independence can be seen in the experimental data on simple hairpins.

4. Defect provoked swimming

It is observed experimentally that even if both ends of a magnetic filament are left free, it may be capable of swimming under the combination of fields (uniform in the direction of motion with a sinusoidally varying orthogonal component) identified above. For the fore-aft symmetry to be broken, one of our assumptions about the homogeneity of the magnetic and elastic properties must be violated. Since the number of polymer linkages between the particles in the filament is difficult to control experimentally, we

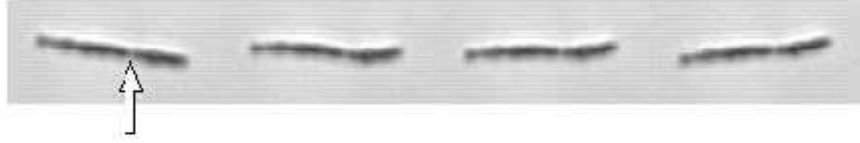


FIGURE 9. Images of a swimming filament. Experimental parameters: Length $2L = 20\mu\text{m}$, field strengths $B_c = 50\text{ mT}$, $B_0 = 70\text{ mT}$, $\omega = 100\pi\text{ s}^{-1}$, swimming speed $\langle v_x \rangle \approx 2\mu\text{m s}^{-1}$ to the right. The arrow indicates location of the apparent defect.

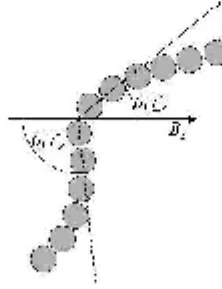


FIGURE 10. Schematic of filament with a single defect at a site $s = s^*$. We denote by $s = s^*_-$ and $s = s^*_+$ material points just to the left and to the right of the defect.

expect some variation in bending stiffness along the length of the filament. In fact, close examination of time-series images of swimming filaments shows that without exception, each has a visible defect: at least one obviously malformed contact between some pair of particles. A series of images illustrating such a defect is given as Figure 9. While it is more likely that symmetry is broken by a variation in bending stiffness along the filament, here we investigate how much useful physics can be extracted from a simple mode of elastic symmetry breaking: the inclusion of a single defect.

We model the defect by imagining that the polymer bridge between one pair of particles in the filament, though able to maintain their adjacency, has no inherent bending stiffness and can not transmit torques. In our continuum model for the filament this means permitting a step discontinuity in the angle θ at some value of the arc length parameter $s = s^*$; see Figure 10. No torque can be exerted upon this linker, so that we must have vanishing bending moment as the defect is approached from either side: $\partial\theta/\partial s|_{s=s^*_\pm} = 0$

Additionally, balances of tangential and normal forces acting on the linker give respective conditions:

$$[\Lambda \cos\theta - N \sin\theta]_{s=s^*_+}^{s=s^*_+} = [\Lambda \sin\theta + N \cos\theta]_{s=s^*_+}^{s=s^*_+} = 0, \quad (4.1)$$

while assuming that the length of the linker (and thus the relative motion of the two ends of the filament $s = s^*_\pm$) can be neglected, we may equate the velocities of the two ends and arrive at an additional pair of boundary conditions:

$$[v_t \cos\theta - v_n \sin\theta]_{s=s^*_+}^{s=s^*_+} = [v_t \sin\theta + v_n \cos\theta]_{s=s^*_+}^{s=s^*_+} = 0. \quad (4.2)$$

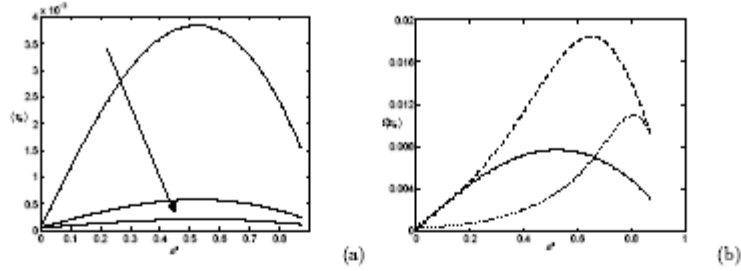


FIGURE 11. Swimming velocity as a function of defect location (s^*), showing variation with (a) magnetoelastic number M_n , at constant $\Omega = 2.0$ and (b) frequency at constant $M_n = 1.0$. In (a) arrow denotes increasing M_n , for values $M_n = 1.0, 5.0, 10.0$. In (b) the solid line represents $\Omega = 2.0$, the dashed line $\Omega = 20.0$, and the dotted line $\Omega = 80.0$. In (b) we plot the scaled velocity $\Omega(v_x)$ (distance travelled per unit time, rather than per stroke) to eliminate spurious frequency dependence. All data sets are obtained with $b_0 = 0.5$, $\alpha = 2.0$ and $N_p = 81$.

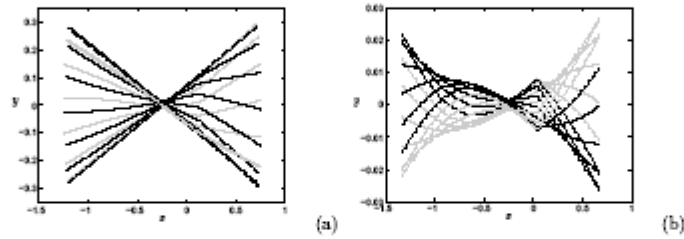


FIGURE 12. (a) Kinematics of the swimming stroke at low ($M_n = 1.0, \Omega = 2.0$) frequency. The defect is located at $s^* = 0.32$. (b) Stroke of filament at $\Omega = 40$ without defect for contrast with Figure 13a,b. As a guide to the eye, the cycle is split into two halves: defect point moving in the negative y -direction (black curves), and defect point moving in the positive y -direction (grey curves). Both simulations are performed with $b_0 = 0.5$ and $N_p = 81$.

Applying these six conditions on the angle and tension variables at the defect we can solve the governing PDEs numerically.

4.1. Kinematics of swimming: moderate frequencies

Having broken free from fore-aft symmetry, the filament is now able to swim, but just as with Purcell's three-link swimmer, there is no *a priori* way of determining which direction it swims in. We let s^* range from -1 to 1, give the filament enough time to forget its starting configuration and attain a periodic swimming state, and determine its period-averaged swimming velocity. In Figure 11 we demonstrate the effect upon the swimming velocity of varying the location of the defect s^* , the magnetoelastic number M_n , and the frequency of the transverse field Ω . For small to moderate values of the transverse field strength b_0 , the filament always swims towards the defect (i.e. to the left if $s^* < 0$ and to the right if $s^* > 0$). In order to explain the phenomenology of the swimming stroke, we illustrate with Figures 12a, and 13a,b, typical conformations adopted by the filament, while for comparison Figure 12b shows the affect of applying the same configuration of fields to a filament with no elastic defects.

The set of conformations for a high frequency swimmer (Figure 13a,b) resemble a

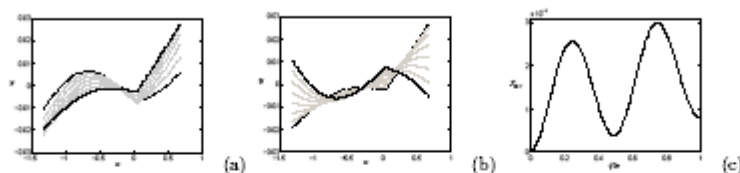


FIGURE 13. (a) Thrust (b) Recovery. $M_n = 1.0$, $\Omega = 80$, $b_0 = 0.5$ and $N_p = 81$. The transverse field $b_0 \sin t$ decreases from b_0 to $-b_0$ over the half cycle. The dotted line represents the initial shape, the solid line the final shape, and grey lines intermediate shapes. The remaining half of the cycle can be obtained by mirror reflection in the x -axis. (c) x -displacement of the defect during the stroke sequence.

variant of the three-link swimmer proposed by Purcell (1977), and analysed completely by Becker *et al.* (2003). The same ideas of passive and active elements developed in that paper can be applied to this swimmer, albeit with caution since both extremities are active at the same time, and torques are generated along the filament rather than exclusively at joints. To describe the stroke pattern of the filament at high frequencies, we split the stroke into two parts: “thrust” and “recovery”. Regard the force generated at the rightward end of the longer arm of the filament - in the “thrust” phase the angle made by the arm at the defect is decreasing, and net force acts in the positive x -direction (analogous to the motion achieved by Purcell’s hypothetical low-Reynolds-number scallop by shutting its shell). During “recovery” the angle increases, and net force acts in the negative x -direction (scallop opening). The normal force at s^* is in general non-zero; it must be equated to the total viscous drag on the short (“rudder”) arm of the filament, which suffices to break the fore-aft symmetry of the driving arm.

During the thrust phase the short arm relaxes out any curvature developed in the previous recovery stroke, and moves in the y -direction without any change of orientation. The total magnetic torque on the rudder, which is directed anticlockwise in Figure 13a, must be balanced by the normal stress moment (s -integrated normal stress) since there is no torque resultant at either end of the rudder. During “recovery” (with the torque now directed clockwise) the rudder starts to rotate and to flex in the opposite sense. This means that the total torque, and by implication the normal force at the left-hand end is reduced compared to the thrust stroke. Note that there is little translation of the centre of the rudder in Figure 13b and that the driving arm deforms in a much more fore-aft symmetric fashion. Displacement in the negative x -direction is reduced in recovery over that in the positive direction during thrust.

To make a quantitative study of the effect of varying the frequency, site of the defect, or magnetoelastic number upon the swimming speed of the filament, we examine the two analytically tractable limits in which the period of the transverse field is much longer or shorter than the elastoviscous time scale on which the filament is able to eliminate bending.

In the high-frequency limit ($\Omega \gg 1$, $\Omega \gg M_n$) it can be shown that deformation of the filament under the applied torques is confined to regions of length $O(\Omega^{-1/4})$ near the free ends; outside of these bending boundary layers the filament remains aligned with the steady component of the applied magnetic field. The deformation is not severe and the evolution of the angle variable θ is governed by the hyper-diffusive equation studied by Wiggins & Goldstein (1998), with the magnetic torque not participating directly but featuring in the boundary conditions at $s = s^*$ and $s = 1$. At large Ω defect provoked swimming is only possible if s^* lies within one of the two bending boundary layers, the

signature of which can be seen in the shift in the peak swimming speed toward $s = 1$ in Figure 11b.

4.2. Slowly varying magnetic field $\Omega \ll 1$

For a slowly varying transverse field, the filament tracks the local field direction almost as a rigid body. Kinematic reversibility makes this mode of swimming ineffective: whatever thrust is generated on one stroke is entirely repaid on the counter-stroke and any tendency to swim must come from the small flexure that develops at finite Ω . We pursue an expansion in powers of Ω of each of the system variables around the rigidly pivoting solution:

$$\theta(s, t) = \underbrace{\tan^{-1}(b_0 \sin t)}_{\theta_0(t)} + \Omega \theta_1(s, t) + \Omega^2 \theta_2(s, t) + \dots \quad \Lambda(s, t) = \Omega^2 \Lambda_2(s, t) + \dots, \quad (4.3)$$

and:

$$N(s, t) = \Omega N_1(s, t) + \Omega^2 N_2(s, t) + \dots. \quad (4.4)$$

Note that the magnetic torque defined in §2.5 then becomes:

$$M_n S(\theta, t) = M_n \Omega \theta_1 (\partial S / \partial \theta)(\theta_0(t), t; b_0) + O(\Omega^2) = -\Omega \sigma^2 \theta_1 + O(\Omega^2), \quad (4.5)$$

where in order to simplify algebra in the sequel we have defined a dimensionless local wave-number, $\sigma(t; b_0) \equiv \sqrt{M_n(1 + b_0^2 \sin^2 t)}$. Substitution of this solution form into the equations of motion (2.15) and the expression for the normal stress resultant (2.10) yields at each order an uncoupled pair of differential equations.

At $O(\Omega)$ we seek solutions to:

$$\alpha \frac{\partial \theta_0}{\partial t} = \frac{\partial^2 N_1}{\partial s^2}, \quad (4.6)$$

subject to a vanishing of normal stress $N_1 = 0$ at the free ends ($s = \pm 1$) while the continuity relations (4.1, 4.2) require that both N_1 and $\partial N_1 / \partial s$ vary continuously over the defect $s = s^*$. The equation may be simply integrated up to obtain:

$$N_1(s, t) = \frac{b_0 \cos t}{2(1 + b_0^2 \sin^2 t)} (s^2 - 1). \quad (4.7)$$

Now using the relation between θ_1 and N_1 :

$$-\frac{\partial^2 \theta_1}{\partial s^2} + \sigma^2 \theta_1 \equiv N_1 \quad (4.8)$$

together with the torque-free boundary condition at the free end $\partial \theta_1 / \partial s = 0$ at $s = \pm 1$ and at the defect $s = s^*$, we arrive at expressions:

$$\theta_1^+(s, t) = \frac{M_n b_0 \cos t}{\sigma^4} \left[\frac{1}{2}(s^2 - 1) + \frac{1}{\sigma^2} + \frac{s^* \cosh(\sigma(s-1)) - \cosh(\sigma(s-s^*))}{\sigma \sinh(\sigma(1-s^*))} \right], \quad (4.9a)$$

$$\theta_1^-(s, t) = \frac{M_n b_0 \cos t}{\sigma^4} \left[\frac{1}{2}(s^2 - 1) + \frac{1}{\sigma^2} - \frac{s^* \cosh(\sigma(1+s)) + \cosh(\sigma(s-s^*))}{\sigma \sinh(\sigma(1+s^*))} \right], \quad (4.9b)$$

valid in the respective domains $s > s^*$ and $s < s^*$. The filament flexes and opens at the defect by an angle:

$$\Delta \theta_1(t) \equiv \frac{\Omega M_n b_0 \cos t}{\sigma^6} [s^* \coth(\sigma(1-s^*)) + s^* \coth(\sigma(1+s^*)) - \operatorname{cosech}(\sigma(1-s^*)) + \operatorname{cosech}(\sigma(1+s^*))]. \quad (4.10)$$

At $O(\Omega^2)$ the continuity relations (4.1, 4.2) yield:

$$[N_2]^\pm = \left[\frac{\partial N_2}{\partial s} \right]^\pm = 0, \quad [\Lambda_2]^\pm = N_1 [\theta_1]^\pm \quad \text{and} \quad \left[\frac{\partial \Lambda}{\partial s} \right] = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial N_1}{\partial s} [\theta_1]^\pm, \quad (4.11)$$

where we have used $[\]^\pm$ as a shorthand for denoting the discontinuity in a variable across $s = s^*$. We can therefore solve separately for Λ_2 and N_2 . We simplify the algebra by solving for the time-integrated normal stress, $\mathcal{N}_2 \equiv \int^t N_2 dt$, which satisfies equations:

$$\frac{\partial^2 \mathcal{N}_2^\pm}{\partial s^2} = \alpha \theta_1^\pm \quad \text{with} \quad \mathcal{N}_2^\pm|_{s=\pm 1} = 0, \quad [\mathcal{N}_2]^\pm = \left[\frac{\partial \mathcal{N}_2}{\partial s} \right]^\pm = 0, \quad (4.12)$$

from whence we obtain expressions:

$$\mathcal{N}_2^+ = \frac{M_n b_0 \cos t}{\sigma^4} \left[\frac{1}{24}(s^4 - 6s^2 + 5) + \frac{s^2 - 1}{2\sigma^2} + C(s - 1) + \frac{s^* \cosh(\sigma(s - 1)) - s^* - \cosh(\sigma(s - s^*)) + \cosh(\sigma(1 - s^*))}{\sigma^3 \sinh(\sigma(1 - s^*))} \right], \quad (4.13)$$

$$\mathcal{N}_2^- = \frac{M_n b_0 \cos t}{\sigma^4} \left[\frac{1}{24}(s^4 - 6s^2 + 5) + \frac{s^2 - 1}{2\sigma^2} + C(s + 1) - \frac{s^* \cosh(\sigma(s + 1)) - s^* + \cosh(\sigma(s - s^*)) + \cosh(\sigma(1 + s^*))}{\sigma^3 \sinh(\sigma(1 + s^*))} \right], \quad (4.14)$$

where the coefficient C is chosen to satisfy the continuity relations:

$$C = \frac{s^* \sinh \sigma - \sinh(\sigma s^*)}{\sigma^3 (\cosh(\sigma s^*) + \cosh \sigma)}. \quad (4.15)$$

At the same time, it is necessary to solve for the second-order tension contribution from the inextensibility equation:

$$\alpha \frac{\partial^2 \Lambda_2^\pm}{\partial s^2} = (\alpha + 1) \frac{\partial \theta_1^\pm}{\partial s} \frac{\partial N_1}{\partial s} + \alpha \frac{\partial^2 \theta_1^\pm}{\partial s^2} N_1. \quad (4.16)$$

A closed form expression for the tension is long and we do not reproduce it here.

The time-integrated swimming speed of the filament is given correct to leading order in Ω by the expression:

$$\langle v_x \rangle = \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\left(\frac{\partial \Lambda_2}{\partial s} - \theta_1 \frac{\partial N_1}{\partial s} \right) \cos \theta_0 - N_1 \sin \theta_0 \right)_{s=s^*} dt \quad (4.17a)$$

$$= \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left(\left(\frac{\partial \Lambda_2}{\partial s} - \theta_1 \frac{\partial N_1}{\partial s} \right) \frac{1}{(1 + b_0^2 \sin^2 t)^{1/2}} + N_2 \frac{b_0 \cos t}{(1 + b_0^2 \sin^2 t)^{3/2}} \right)_{s=s^*} dt \quad (4.17b)$$

where we have recast the integral in terms of the time integrated normal stress \mathcal{N}_2 by integrating by parts. The expression for the swimming speed includes contributions from tension and a time non-reversible normal force. That the velocity is $O(\Omega)$ at sufficiently small Ω could have been anticipated from a simple symmetry argument: setting $\Omega \rightarrow -\Omega$ is equivalent to reversing the direction of the y -co-ordinate axis and reversing the direction of time, so that we then expect $\langle v_x \rangle \rightarrow -\langle v_x \rangle$, so that velocity must be at least $O(\Omega)$ in this parameter range. The dimensional velocity will therefore be proportional to the square of the dimensional frequency. In general the integral in (4.17b) must be evaluated numerically, however, much of the phenomenology of swimming can be understood by the consideration of two distinguished limits.

4.2.1. $M_n \rightarrow 0$

As the magnetoelastic number $M_n \rightarrow 0$, corresponding to a short stiff filament or to a weak magnetic field, the leading-order swimming speed of the filament is

$$\langle v_z \rangle \sim \frac{\Omega(\alpha - 1)}{24M_n\pi} s^* (1 - s^{*2}) \int_0^{2\pi} \frac{b_0^2 \cos^2 t \, dt}{(1 + b_0^2 \sin^2 t)^{7/2}} + O(1), \quad (4.18)$$

which clearly displays the influence of the defect location. There is no translation if the defect is coincident with the midpoint, in which case fore-aft symmetry remains unbroken, or with either of the free ends of the filament, since then the ruddering mechanism described above can not be employed. The maximum swimming speed is attained when $s^* = \pm 1/\sqrt{3}$ for rightward/leftward swimming.

Note that we seem to show here that the swimming speed of the becomes singular as we let $M_n \rightarrow 0$; in fact the low frequency limit requires us to invoke the additional regularity assumption that $\Omega \ll M_n$. As $M_n \rightarrow 0$ the domain of validity of our asymptotic expressions becomes vanishingly small; however, holding Ω/M_n constant so as to maintain the compatibility of expansions, we conclude that the distance travelled by the filament per stroke remains finite in the limit of arbitrarily weak fields.

4.2.2. $M_n \rightarrow \infty$

For large M_n , i.e. a long flexible filament or strong magnetic field, it can be shown with some lengthy algebra that the time averaged velocity decays with M_n like:

$$\langle v_z \rangle = \frac{\Omega(\alpha - 1)s^*}{2\pi M_n^{5/2}} \int_0^{2\pi} \frac{b_0^2 \cos^2 t \, dt}{(1 + b_0^2 \sin^2 t)^5} + O(e^{-M_n^{1/2}(1-|s^*|)}). \quad (4.19)$$

In this strong field limit, the filament swims fastest if the defect is located near one of the free ends, though not within buckling zones of length $O(M_n^{-1/2})$ at each end.

In both limits of M_n , we observe that if the perpendicular and parallel drag coefficients are identical (i.e. $\alpha = 1$) there is no net translation, illustrating the general result that drag based swimming is impossible under conditions of isotropic drag (Becker *et al.* 2003). In both regimes the swimming speed decreases with M_n , which is also seen at moderate frequencies in our numerical results (Figure 11); somewhat remarkably, depending on the location of the defect, stiff filaments can be more effective swimmers at low frequencies.

4.3. *Strong transverse fields and hairpin stabilisation*

Becker *et al.* (2003) find that Purcell's three-link swimmer is biphasic: with the same stroke pattern the direction that the swimmer takes is reversed as the stroke amplitude is increased above a threshold that depends on the dimensions of the swimmer. This feature can be identified with the existence of a second mode of swimming for the swimmer, in which with two links together function as the rudder, with only one extremal link driving the system. It is natural to ask whether the same might be true of these paramagnetic swimmers. We have been able to find no evidence for this within experimentally realisable ranges of b_0 , M_n and Ω . It is possible for sufficiently small values of M_n and Ω and large b_0 and appropriately contrived initial configurations to obtain large discontinuities in angle $\theta(s_+^*) - \theta(s_-^*)$, but if this discontinuity exceeds $\pi/2$ (an approximate criterion for accessing the second swimming mode for the three-link swimmer) it suffers a "snap-through" instability, where $|\theta(s_+^*) - \theta(s_-^*)| \rightarrow \pi$. Neither our hydrodynamic model, nor our expression for the torque can be applied to the doubled back swimmer, nor is there any evidence of "snap-through" in experiments. However, it is interesting to observe

the effect of such transitions on the stability and range of static shapes available in experiment.

In static hairpins the magnetic torque is completely balanced by bending stiffness (Goubault *et al.* 2003), and no force acts normal to the filament. For this reason, a zero bending stiffness defect such as that under study, is lethal if it occurs in the arch of a potential hairpin, since it permits the hairpin to fold completely shut without any tensile or bending penalty. However, numerical simulations show that it is benign if included in one of the arms of the filament.

4.4. More general classes of defects

Our defect model is by design simple, and unlikely to correspond in detail to any of the range of defects encountered in experiment. However, it serves as a powerful proof of principle that localised defects can account for at least some part of the phenomenology of swimming in otherwise homogeneous filaments. Even without admitting the full richness of continuous variation in bending stiffness along the spine of the filament, one can conceive of many other simple extensions to the theory, representing plausible forms of defect: a site of high bending stiffness (corresponding to increased polymer density), or localised natural curvature (a kink in the filament, as might occur if one of the beads slips out of alignment during the assembly phase).

5. Conclusions

We have applied slender-body theory to study the magnetically-driven changes in conformation of a long filament consisting of linked paramagnetic particles. With this model, we have analysed the stability of a class of the static shapes available to the filament: with focus on the lifetime of a simple hairpin (Goubault *et al.* 2003). We have argued that such stability thresholds will provide the most accurate criteria for the observation of folded filaments in experiment.

We have also investigated dynamical evolution of filaments under crossed steady and temporally varying magnetic fields with directed swimming triggered by the inclusion of elastic defects in the filament. The stroke was kinematically decomposed and numerical results for the swimming speed as a function of defect location and of the frequency and magnetoelastic number were computed. It would be interesting to extend this study to filaments with multiple defects. Comparison to experiment may become possible if a scheme for reproducibly manufacturing defects is devised.

While our model captures some of the rich dynamics of experiment, and provides robust scaling laws for the swimming speed as a function of frequency and magnetoelastic number, quantitative comparison with the experimental data will require further insight into the physics of the thin fluid layer separating the filament from the floor of the capillary tube.

The unprecedented control that Dreyfus *et al.* (2005) enjoy over properties such as the length of the filament, time variation in the external field and rheology of the surrounding fluid makes this a very good system for testing our best understanding of swimming at low Reynolds number. Moreover, a quantitatively accurate theory for the swimming speed of such filaments might have practical utility. The swimming speed of the filament is controlled by its bending stiffness and this in turn is set by the number and quality of polymer links between the paramagnetic particles (Goubault *et al.* 2003). If the inverse function for backing out the bending stiffness from the swimming speed can be found, then we are presented with the prospect of extracting information about the strength and affinity of the chemical contacts between polymer and particle coating from mesoscopic

measurements of swimming speed without any direct manipulation of the particles in the filament.

Acknowledgements: The authors thank C. Goubault and P. Jop for inspiring this study, and for their help with materials preparation. MLR and HAS thank the Harvard NSEC and the benefactor of the Kao Fellowship for financial support.

REFERENCES

- AVRON, J. E., KENNETH, O. & OAKNIN, D. H. 2005 Pushmepullyou: An efficient micro-swimmer? *Math-ph/0501049*.
- BATCHELOR, G. K. 1970 Slender-body theory for particle of arbitrary cross-section in Stokes flow. *J. Fluid Mech.* **44**, 419–440.
- BECKER, L. E., KOEHLER, S. A. & STONE, H. A. 2003 On self-propulsion of micro-machines at low Reynolds number: Purcell's three-link swimmer. *J. Fluid Mech.* **490**, 15–35.
- BRENNEN, C. & WINET, H. 1977 Fluid mechanics of propulsion by cilia and flagella. *Ann. Rev. Fluid Mech.* **9**, 339–398.
- CAMALET, S., JÜLICHER, F. & PROST, J. 1999 Self-organized beating and swimming of internally driven filaments. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1590–1593.
- CÈBERS, A. 2005 Flexible magnetic swimmer. *Magnetohydrodynamics* **41**, 63–72.
- CÈBERS, A. & JAVAITIS, I. 2004 Buckling of flexible magnetic rods. *Phys. Rev. E* **70**, 021404.
- DREYFUS, R. 2005 Filaments magnétiques : application à la conception de capteurs de forces. PhD thesis, ESPCI, Paris.
- DREYFUS, R., BAUDRY, J., ROPER, M. L., FERMIGIER, M., STONE, H. A. & BIBETTE, J. 2005 Microscopic artificial swimmers. *Nature* **436**, 862–865.
- GOUBAULT, C., JOP, P., FERMIGIER, M., BAUDRY, J., BERTRAND, E. & BIBETTE, J. 2003 Flexible magnetic filaments as micromechanical sensors. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 260802.
- LAGOMARSINO, M., CAPUANI, F. & LOWE, C. 2003 A simulation study of the dynamics of a driven filament in an Aristotelian fluid. *J. Theo. Bio.* **224**, 215–224.
- MARTIN, J. E. & ANDERSEN, R. A. 1996 Chain model of electrorheology. *J. Chem. Phys.* **104**, 4814–4827.
- NAJAFI, A. & GOLESTANIAN, R. 2004 Simple swimmer at low Reynolds number: Three linked spheres. *Phys. Rev. E* **69**, 062901.
- PURCELL, E. M. 1977 Life at low Reynolds number. *Am. J. Phys.* **45**, 3–11.
- STRICK, T. R., ALLEMAND, J., BENSIMON, D., BENSIMON, A. & CROQUETTE, V. 1996 The elasticity of a single supercoiled DNA molecule. *Science* **271**, 1835–1837.
- VANDENBERGHE, N., ZHANG, J. & CHILDRESS, S. 2004 Symmetry breaking leads to forward flapping flight. *J. Fluid Mech.* **506**, 147–155.
- WIGGINS, C. H. & GOLDSTEIN, R. E. 1998 Flexive and propulsive dynamics of elastica at low Reynolds number. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3879–3882.
- WIGGINS, C. H., RIVELINE, D., OTT, A. & GOLDSTEIN, R. E. 1998 Trapping and wiggling: Elasto-hydrodynamics of driven microfilaments. *Biophys. J.* **74**, 1043–1060.
- ZHANG, H. & WIDOM, M. 1995 Field-induced forces in colloidal particle chains. *Phys. Rev. E* **51**, 2099–2103.

X ANNEXE 6 : fabrication des nageurs

L'ADN double brin (315 paire de bases) biotinylé aux deux extrémités est synthétisé à l'aide du kit PCR (Expand High Fidelity PCR System) fourni par Roche Applied Science en utilisant des amorces biotinylées (Eurogentec) et un λ -ADN comme ADN de départ. L'ADN final est purifié et sa concentration est mesurée par fluorescence (Picogreen).

6 μ L de globules rouges humains sont d'abord lavés trois fois dans 500 μ L de tampon PBS. Puis ils sont incubés pendant 30min dans 1mL de PEG-NHS (3400Da) biotinylé fourni par Nektar Therapeutics dans un tampon PBS. L'échantillon est centrifugé à 400g et les cellules sont redispersées dans 500 μ L de tampon PBS contenant un tensio-actif pluronic (F-127) à 0.5%w.

Les particules magnétiques de 1050nm de diamètre ($\approx 10 \cdot 10^9$ particules/mL) fournies par Dynal (Dynabeads MyOne Streptavidin) recouvertes de streptavidine ($7 \cdot 10^5$ streptavidines par particule) sont diluées 10 fois dans un tampon PBS avec du F-127 (0.5%w). Elles sont lavées deux fois avant de les conserver dans ce tampon. Dans un Eppendorf de 1000 μ L, on mélange: 0.5 μ L d'ADN (315 paires de bases, $1.4 \cdot 10^{-6}$ M), 40 μ L de tampon PBS contenant 0.5%w de F-127, 5 μ L des particules diluées 10x, et 10 μ L de la solution de globules rouges biotinylés. L'Eppendorf est placé dans un champ magnétique homogène (30mT) pendant 15 minutes. 10 μ L de la solution est rajouté aux 40 μ L de tampon PBS avec F-127 (0.5%w). Les structures sont transférées dans un capillaire (2cm x 100 μ m x 1mm) scellé aux deux extrémités avec de l'huile silicone très visqueuse (Rhodia). Lors de cette dernière étape, les chaînes se cassent. On les reforme en remplaçant le capillaire dans le même champ magnétique (30mT) pendant 5min.