



HAL
open science

Hydrodynamique et fluctuations aux interfaces

Thomas Bickel

► **To cite this version:**

Thomas Bickel. Hydrodynamique et fluctuations aux interfaces. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. tel-00710826

HAL Id: tel-00710826

<https://theses.hal.science/tel-00710826>

Submitted on 21 Jun 2012

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.

HYDRODYNAMIQUE ET FLUCTUATIONS AUX INTERFACES

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Présentée par

Thomas BICKEL



Soutenue le 28 mars 2012 devant le jury composé de :

Mme Elisabeth CHARLAIX	(LIPhy, Université J. Fourier, Grenoble)	Rapporteur
M. David DEAN	(LOMA, Université de Bordeaux)	Examinateur
M. Elie RAPHAEL	(Laboratoire Gulliver, ESPCI Paris)	Rapporteur
M. Philippe RICHETTI	(CRPP, Pessac)	Président du jury
M. Emmanuel TRIZAC	(LPTMS, Université Paris XI, Orsay)	Rapporteur

Table des matières

1	Introduction	1
2	Interactions colloïdes-membrane	3
2.1	Présentation de la thématique	3
2.2	Adhésion de particules colloïdales sur une membrane	4
2.2.1	Adsorption d'un colloïde sur une membrane : étude théorique des effets de tension	5
2.2.2	Étude par microscopie électronique de l'internalisation de nanoparticules dans des liposomes	8
2.3	Effets des fluctuations sur l'organisation de nanoparticules au voisinage d'une membrane	11
2.3.1	Déplétion de colloïdes et de polymères	11
2.3.2	Adhésion de particules colloïdales : potentiel de force moyenne et développement du viriel	14
2.4	Conclusion sur les interactions colloïdes-membranes	16
3	Diffusion de colloïdes sous champ ou en situation de confinement	17
3.1	Présentation de la thématique	17
3.2	Thermophorèse de particules chargées	18
3.2.1	Définition de la mobilité thermophorétique	18
3.2.2	Thermo-osmose de colloïdes chargés	18
3.3	Effet du confinement sur la diffusion de particules	22
3.3.1	Mouvement brownien au voisinage d'une membrane fluide	22
3.3.2	Coefficient de mobilité d'une particule sphérique près d'une interface	27
3.4	Conclusion sur la diffusion	31
4	Propriétés hors d'équilibre des interfaces cisillées	33
4.1	Présentation de la thématique	33
4.2	Stabilité d'une interface cisillée à bas nombre de Reynolds	35
4.2.1	Description du système	35
4.2.2	Diagramme de stabilité	37

Table des matières

4.2.3	Discussion	39
4.3	Fluctuations d'une interface soumise à un écoulement de Couette	40
4.3.1	Modèle phénoménologique de Derks et collaborateurs	40
4.3.2	Modèle d'hydrodynamique fluctuante	41
4.3.3	Discussion	44
4.4	Conclusion sur les fluctuations hors d'équilibre	44
5	Perspectives	45
5.1	Fluctuations des vésicules cisillées	45
5.2	Hélicité et chiralité dans les systèmes auto-assemblés	47
5.2.1	Présentation de la thématique	48
5.2.2	Projet de recherche	48
5.2.3	Conclusion	50
6	Liste des publications	51
	Bibliographie	53

1 Introduction

Ce manuscrit résume l'essentiel de mon activité de recherche depuis mon arrivée au LOMA (ex-CPMOH) en 2003. Le fil conducteur de mes travaux est l'étude des fluctuations aux interfaces. J'ai commencé à m'intéresser à cette thématique lors de ma thèse qui a porté sur les propriétés d'équilibre de polymères greffés sur des membranes fluides. J'ai ensuite considéré les interactions entre colloïdes et membranes, d'abord en collaboration avec Markus Deserno (MPI Mayence, maintenant à l'Université de Pittsburgh) lors de mon séjour post-doctoral à l'Université de Californie à Los Angeles, puis à Bordeaux en collaboration avec le groupe expérimental d'Olivier Lambert (CBMN, Université Bordeaux 1). J'ai également été amené à développer une collaboration sur ce sujet avec le groupe de Mabrouk Benhamou (Université de Casablanca).

Depuis 2005, j'ai donné une nouvelle orientation à mon activité scientifique en considérant les propriétés dynamiques des interfaces déformables (membrane fluide, interface liquide-liquide). En effet, la dynamique d'une interface est couplée aux propriétés visqueuses des milieux qu'elle sépare. Ce couplage est à l'origine des difficultés rencontrées dans la description théorique des fluctuations. J'ai considéré successivement la diffusion de colloïdes au voisinage d'une interface fluctuante, puis les fluctuations hors d'équilibre d'une interface cisailée. Une collaboration avec Thierry Biben (LPMCN, Université Lyon 1) a été initiée dans le cadre de cette dernière thématique. J'ai également étudié la thermodiffusion de colloïdes chargés, en collaboration avec Alois Würger (LOMA).

Dans la suite de ce manuscrit, j'ai choisi de respecter une certaine cohérence scientifique plutôt que de suivre une présentation purement chronologique de mes travaux. Ainsi, je présente dans le premier chapitre mes résultats sur les propriétés d'équilibre des colloïdes aux interfaces. Je considère ensuite la diffusion de particules colloïdales, d'abord dans un gradient de température pour des particules chargées, puis en situation de confinement au voisinage d'une interface fluctuante. Dans le chapitre suivant, je décris notre étude sur les fluctuations hors d'équilibre d'une interface soumise à un écoulement de Couette. Finalement, je présente dans le dernier chapitre quelques pistes quant aux projets que je compte développer dans le futur.

2 Interactions colloïdes-membrane

2.1 Présentation de la thématique

L'étude des interactions entre objets colloïdaux et membranes fluides est un domaine très actif tant du point de vue de la recherche fondamentale que de la recherche appliquée. Cette problématique est au cœur des questions de stabilité des mélanges colloïdes-tensioactifs que l'on trouve par exemple dans les shampoings ou les cosmétiques. De même, les questions de toxicité des nanoparticules ou d'infection des cellules vivantes par les virus sont directement liées aux interactions colloïdes-membranes.

De manière générale, l'interaction entre un colloïde et une bicouche dépend fortement des paramètres physico-chimiques du système : nature des constituants et du solvant, concentrations des différentes espèces, température, ... Il est néanmoins légitime de se demander quels sont les caractères généraux qui gouvernent ces interactions, indépendamment des détails microscopiques. La démarche adoptée ici consiste à développer des modèles suffisamment simples pour être abordés analytiquement, afin d'en extraire les paramètres physiques pertinents pour la description des systèmes. Il s'agit d'une approche continue et, de fait, valide aux échelles beaucoup plus grandes que les tailles moléculaires.

Une membrane fluide est une bicouche auto-assemblée de molécules tensioactives. En première approximation, une membrane peut être modélisée par une surface mathématique d'épaisseur nulle. Son énergie ne dépend alors que de deux constantes élastiques : la rigidité de courbure κ et la tension de la membrane σ . La rigidité de courbure varie de quelques $k_B T$ pour les systèmes synthétiques jusqu'à plusieurs dizaines de $k_B T$ pour les membranes biologiques. Par contre, la valeur de la tension est très dépendante des contraintes appliquées (membrane libre ou sous tension) et de la géométrie du système (vésicule fermée ou membrane plane, ...). Expérimentalement, ces paramètres peuvent être déterminés à partir du spectre de fluctuations de la membrane, ou par des méthodes d'aspiration à l'aide de micropipettes.

Pour simplifier la discussion, nous supposons dans la suite que les colloïdes sont des particules sphériques, dont le rayon a varie de quelques nanomètres à quelques microns. Nous faisons également l'hypothèse que les interactions entre colloïdes et membrane sont caractérisées par un seul paramètre : l'énergie de contact par unité de surface, qui vaut typiquement quelques $k_B T$ par nm^2 . Nous allons voir que, malgré le nombre restreint de paramètres, il est possible d'obtenir une grande variété de comportements.

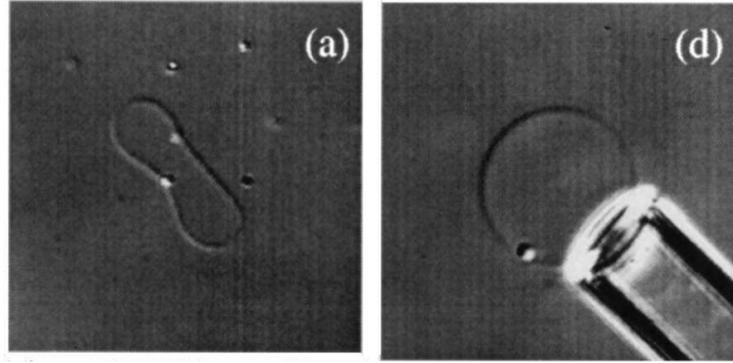


FIG. 2.1: Influence de la tension sur l'adhésion d'un colloïde ($a = 0.45 \mu\text{m}$) [1]. En l'absence de tension (à gauche), la vésicule a une forme de "haricot" et le colloïde est localisé dans la région de forte courbure négative. Lorsque la membrane est tendue (à droite), la vésicule adopte une forme quasiment sphérique.

Avant d'aborder la présentation des résultats, il est à noter qu'une membrane fluide présente les deux caractéristiques suivantes :

- elle est capable d'adapter sa forme en fonction de l'environnement afin de diminuer son énergie. Si par exemple l'interaction avec la particule est attractive, la membrane peut se courber pour augmenter la surface de contact avec la particule. Cette déformation ayant un coût énergétique, l'adhésion d'un colloïde sur une membrane résulte de la compétition entre énergie d'interaction et énergie élastique.
- elle est sensible à l'agitation thermique, et peut de ce fait exercer des forces répulsives sur les objets se trouvant à proximité. Par exemple, une membrane fluide confinée entre deux parois séparées par une distance d exerce sur ces parois une force par unité de surface $f \propto (k_B T)^2 / (\kappa d^2)$. Cette force d'origine entropique joue un rôle particulièrement important dans certaines phases de membranes comme la phase lamellaire.

Bien qu'elles soient toujours présentes, l'importance relative de ces deux contributions dépend des échelles de tailles que l'on considère. Si l'on note ξ^2 le déplacement quadratique moyen de la membrane, on voit que les fluctuations sont négligeables dans la limite $\xi \ll a$, alors qu'elles sont prépondérantes dans la limite opposée $\xi \gg a$. Nous allons étudier successivement ces deux régimes.

2.2 Adhésion de particules colloïdales sur une membrane

Nous considérons dans un premier temps le cas où les fluctuations de la membrane sont négligeables. L'adhésion de particules colloïdales sur une membrane résulte alors uniquement de la compétition entre énergie d'interaction et énergie élastique. Plusieurs expériences "bio-inspirées" réalisées il y a quelques années nous ont poussé à considérer l'adhésion de colloïdes

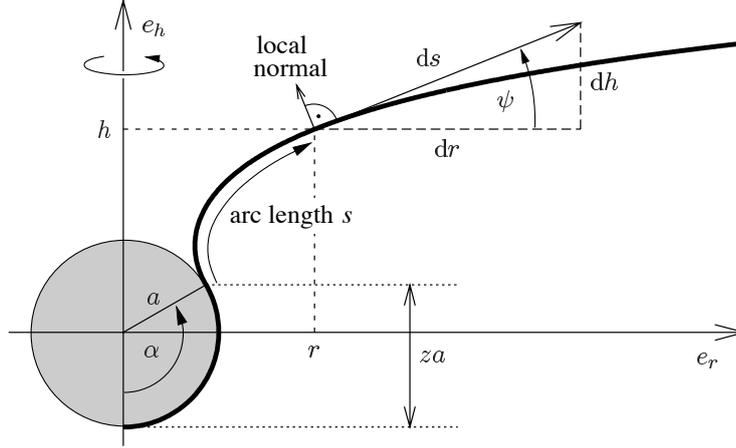


FIG. 2.2: Présentation de la géométrie du problème. On note z le degré de couverture de la particule par la membrane

sur une vésicule. Je présente d'abord les résultats théoriques obtenus en collaboration avec Markus Deserno (MPI Mayence, maintenant à Carnegie Mellon University, Pittsburgh) sur l'internalisation d'un colloïde par une membrane. En particulier nous nous sommes posés la question de l'influence de la tension, dont on voit une illustration sur la figure 2.1. Je décris ensuite des résultats expérimentaux obtenus par l'équipe d'Olivier Lambert (CBMN, Université Bordeaux 1).

2.2.1 Adsorption d'un colloïde sur une membrane : étude théorique des effets de tension [M. Deserno and T. Bickel, EPL 62, 767 (2003)]

Lorsqu'un colloïde s'adsorbe sur une membrane initialement plane, celle-ci se déforme afin d'envelopper la particule et diminuer ainsi l'énergie d'adhésion. On définit alors le degré de couverture z : ce paramètre varie de $z = 0$ lorsque le colloïde est simplement posé sur la membrane, jusqu'à $z = 2$ lorsque le colloïde est complètement enveloppé (voir la figure 2.2). Cependant, la déformation a pour conséquence d'augmenter l'énergie de courbure. À l'équilibre, la valeur de z résulte donc de la compétition entre énergie d'adhésion et énergie de courbure.

Considérons tout d'abord une membrane sans tension ($\sigma = 0$). Dans ce cas, la partie libre de la membrane adopte une forme de courbure moyenne nulle : il s'agit d'une caténoïde. Seules les parties en adhésion contribuent à l'énergie totale qui s'écrit alors

$$E = (4\pi\kappa - 2\pi a^2\omega) z, \quad (2.1)$$

avec ω l'énergie d'adhésion par unité de surface. Cette expression définit une valeur critique de l'énergie d'adhésion

$$\omega_c = \frac{2\kappa}{a^2}. \quad (2.2)$$

Si $\omega > \omega_c$, l'énergie d'adhésion l'emporte sur l'énergie de courbure et la membrane enveloppe complètement la particule. Inversement si $\omega < \omega_c$, la contribution due à la courbure domine et $z = 0$. Le système n'admet donc que deux états : un état (F) où la particule est libre, et un état (W) où la particule est complètement enveloppée.

Cependant, dans la plupart des réalisations expérimentales, la tension n'est pas strictement nulle mais peut prendre des valeurs finies. Cette situation est plus intéressante dans le sens où, en plus des états (F) et (W), apparaît un nouvel état d'équilibre noté (B) correspondant au cas où la particule est partiellement enveloppée. L'objectif est alors d'obtenir un "diagramme de phase" représentant ces 3 états dans l'espace des paramètres. Deux stratégies sont adoptées :

- une approche analytique, consistant à résoudre exactement les équations qui déterminent le profil de la membrane. Par construction, cette approche est limitée aux faibles déformations et permet uniquement de décrire la transition (F) \leftrightarrow (B).
- une approche numérique consistant à résoudre les équations non-linéaires qui déterminent le profil de la membrane pour toutes les valeurs de z . Cette approche permet de décrire la transition (B) \leftrightarrow (W).

Approximation des faibles gradients

Une membrane presque plane peut être décrite par son élévation $z = h(x, y)$ par rapport plan horizontal $z = 0$. Si l'on suppose que $h(x, y)$ varie lentement (*i.e.*, $|\nabla h| \ll 1$), l'énergie de la membrane s'exprime comme une fonctionnelle quadratique en $h(x, y)$. La minimisation de l'énergie conduit alors à une équation d'Euler-Lagrange pour le profil de déformation

$$\nabla^2 (\nabla^2 - \lambda^{-2}) h = 0 , \quad (2.3)$$

où l'on définit la longueur $\lambda = \sqrt{\kappa/\sigma}$. La solution de cette équation linéaire est alors réinjectée dans l'intégrale de l'énergie, et l'on obtient à l'ordre 2 en z

$$E = \pi a^2 \left\{ -2z(\omega - \omega_c) + \sigma z^2 \left[1 - 4\gamma - 2 \ln \frac{\sigma z}{\omega_c} \right] + \mathcal{O}(z^3) \right\} , \quad (2.4)$$

où $\gamma \approx 0.5772\dots$ est la constante d'Euler.

Au début du processus d'encapsulation ($z \ll 1$), l'expression de l'énergie $E \simeq -2\pi a^2(\omega - \omega_c)z$ est la même que dans le cas sans tension [voir l'équation (2.1)]. La membrane se déforme pour envelopper la particule dès lors que $\omega \geq \omega_c$. La ligne de transition entre l'état (F) et l'état (B) correspond donc à l'égalité $\omega = \omega_c$, et ceci indépendamment de la valeur de la tension. Cette transition se fait de manière continue, c'est-à-dire sans barrière d'énergie.

Résolution numérique du problème non linéaire

Au-delà de l'approximation de faible gradient, on doit résoudre numériquement les équations non linéaires qui déterminent le profil de déformation. À partir de ce profil, on calcule l'énergie

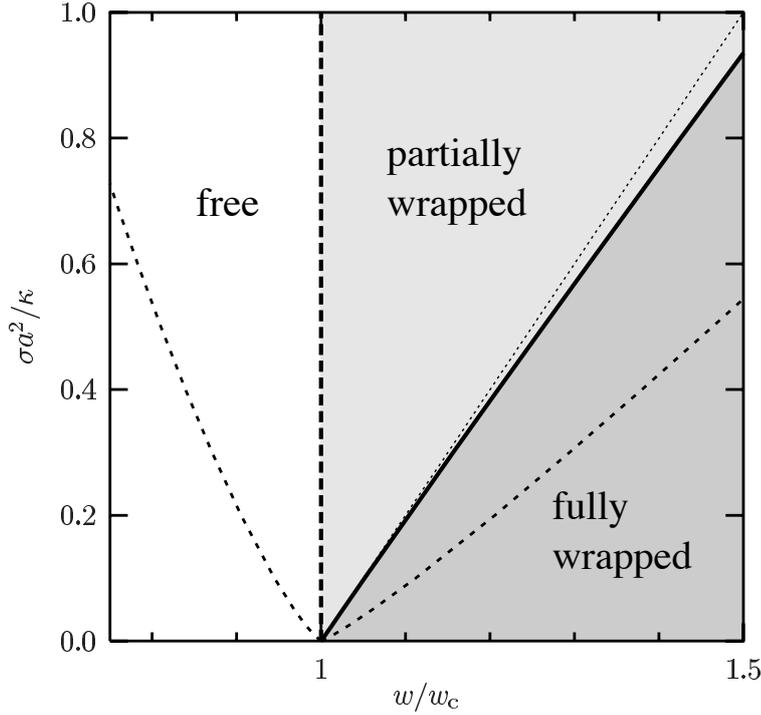


FIG. 2.3: “Diagramme de phase” présentant les  tats d’adsorption de la particule suivant la valeur de l’énergie d’adhésion (en abscisse) et de la tension (en ordonnée). La région en blanc correspond à l’ tat (F) ; la région en gris clair correspond à l’ tat (B) ; la région en gris foncé correspond à l’ tat (W).

dont le minimum correspond à l’état d’équilibre du système. Les résultats sont résumés sur le “diagramme de phase” de la figure 2.3. Comme prévu par l’analyse précédente, on vérifie que la transition entre l’ tat (F) et l’ tat (B) est continue et ne dépend pas de la valeur de la tension. Par contre une barrière d’énergie sépare les  tats (B) et (W), ce qui rend la transition discontinue. Les lignes de transition se rencontrent au point triple $(w_c, 0)$.

Sur le diagramme 2.3 figurent également en pointillés les deux lignes spinodales pour lesquelles la barrière d’énergie entre les  tats (B) et (W) disparaît. On peut noter que, si l’on part de l’ tat (W) et que l’on diminue l’énergie, la spinodale est franchie alors que le système est déjà dans l’ tat (F). L’hystérésis est tellement prononcée que l’on peut “sauter” l’ tat (B) lors du décollement.

Cette analyse montre que la tension modifie considérablement le processus d’encapsulation d’une particule par la membrane. En particulier, les barrières d’énergie mises en jeu lors du passage de l’ tat (B)   l’ tat (W) peuvent être relativement élevées, typiquement plusieurs dizaines de $k_B T$ pour les tensions des membranes cellulaires. Si la tension est trop élevée, il est alors impossible pour la particule de franchir la membrane de façon passive (*i.e.*, grâce aux fluctuations thermiques) et des processus actifs doivent être invoqués.

2.2.2 Étude par microscopie électronique de l'internalisation de nanoparticules dans des liposomes [O. Le Bihan et al., J. Struct. Biol. 168, 419 (2009)]

Différentes approches sont possibles pour observer l'internalisation de particules colloïdales par une membrane. On peut par exemple utiliser des colloïdes micrométriques en présence de vésicules géantes (GUV), de telle sorte que l'évolution du système puisse être suivie au microscope [1, 2]. Une autre stratégie consiste à travailler avec des nanoparticules dont le rayon est de quelques dizaines de nanomètres. À ces échelles, les méthodes d'observation par microscopie optique ne sont clairement pas envisageables. Il est néanmoins possible d'utiliser des techniques de tomographie électronique (cryo-EM), qui sont développées en particulier dans le groupe d'Olivier Lambert au CBMN. Je présente dans ce paragraphe des images obtenues par Olivier Le Bihan au cours de sa thèse [3], travail auquel j'ai contribué à l'interprétation des résultats.

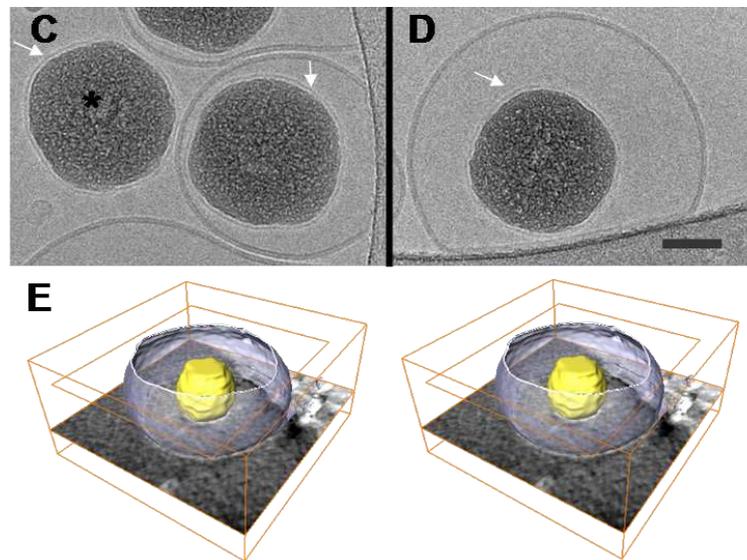


FIG. 2.4: Internalisation de nanoparticules dans des liposomes. Sur les figures C et D, on observe parfaitement les bicouches recouvrant les particules suite au processus d'internalisation (flèches blanches). Barre d'échelle : 50 nm. Figure E : reconstruction des images en 3 dimensions.

Observations par cryotomographie

Les nanoparticules utilisées dans cette étude sont composées d'un coeur de maghémite recouvert d'une coquille de silice. Ceci permet de synthétiser des particules de différents diamètres, variant ici entre 15 et 190 nm. La taille des liposomes est inférieure au micron ; ils sont constitués de molécules de DOPC, qui est un tensioactif neutre. Une petite quantité de nanoparticules est alors ajoutée à la solution de vésicules, à température ambiante. Après une heure, la solu-

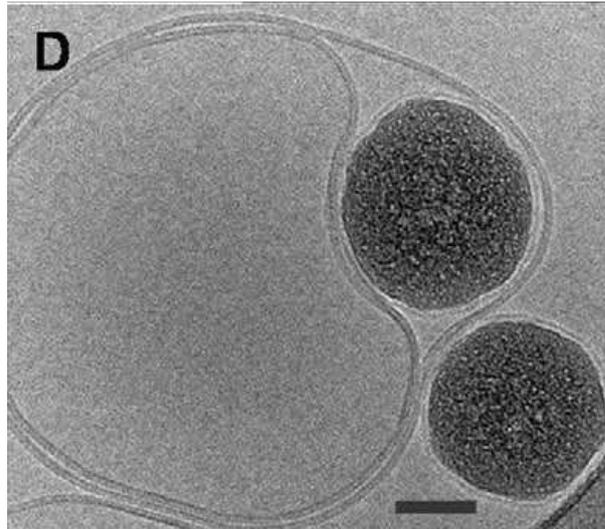


FIG. 2.5: Image par cryotomographie de l'internalisation d'une particule dans un liposome constitué d'une double bicouche. Barre d'échelle : 50 nm.

tion est brusquement refroidie à -170°C avant d'être étudiée. La figure 2.4 montre une image typique obtenue par cryotomographie. On observe que les particules pénètrent spontanément dans les liposomes, comme le confirme la reconstruction 3D. Le processus est très efficace car il se déroule même dans le cas d'une double membrane – voir la figure 2.5.

Les différentes étapes du processus d'internalisation sont résumées sur la schéma de la figure 2.6 : dans un premier temps, la particule se colle sur la vésicule. Celle-ci se déforme alors jusqu'à recouvrir presque entièrement le colloïde. Enfin, dans une dernière étape, l'encolure se referme et la particule est entièrement internalisée. Ce scénario est confirmé par l'observation de la configuration intermédiaire, comme on le voit sur la figure 2.7.

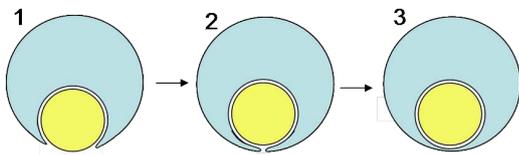


FIG. 2.6: Les différentes étapes du processus d'internalisation.

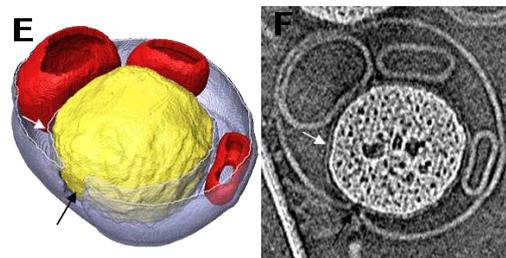


FIG. 2.7: Observation expérimentale de l'étape intermédiaire.

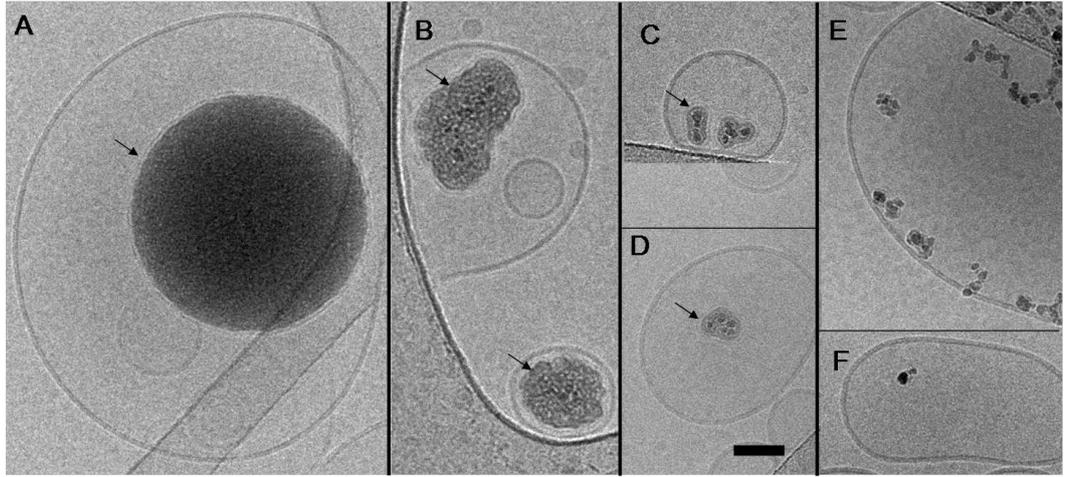


FIG. 2.8: Influence de la taille des nanoparticules sur le processus d'invagination. Les particules de diamètre 190 nm (A), 65 nm (B) et 30 nm (C,D) sont internalisées, alors que les particules de 15 nm de diamètre (E,F) restent collées sur la face externe des liposomes. Barre d'échelle : 50 nm.

Discussion

Les observations décrites précédemment sont en accord avec le mécanisme prédit par l'analyse théorique. On ne dispose pas de mesure directe de la tension de membrane, mais si l'on se réfère au diagramme 2.3, on peut néanmoins affirmer que le paramètre $\sigma/(\kappa a^2)$ est suffisamment faible pour que le processus d'internalisation ait lieu spontanément. Au passage, on notera que le processus implique la formation d'une encolure fortement courbée (le rayon de courbure est de l'ordre de 6 nm dans le cas de la figure 2.7). À première vue, cela peut paraître surprenant dans la mesure où l'on s'attend à ce que l'énergie associée soit très importante. Il se trouve cependant que la deuxième courbure principale (correspondant au rayon du col) est du même ordre de grandeur mais de signe opposé, de telle sorte que la courbure moyenne – et donc l'énergie – soient très faibles [4].

Nous avons également étudié l'influence de la taille des nanoparticules. Comme on le voit sur les figures 2.4, 2.5 et 2.7, des colloïdes relativement gros, dont la taille est comparable à celle des liposomes, sont internalisés. Ceci implique que de l'eau doit être expulsée de l'intérieur vers l'extérieur des liposomes au cours du processus. Inversement, on observe sur la figure 2.8 que les particules de petite taille ne pénètrent pas dans les liposomes. Ce dernier point est une conséquence directe de la relation (2.2) : en effet, pour une valeur donnée de l'énergie d'adhésion et de la rigidité de courbure, le processus d'invagination ne se réalise que pour les particules dont le rayon est supérieur à un rayon critique $a_c = \sqrt{2\kappa/\omega}$. Avec la valeur mesurée $a_c \approx 10$ nm et en prenant $\kappa \approx 20k_B T$ (membrane de DOPC), on obtient une énergie d'adhésion par unité de surface ω de l'ordre quelques mJ/m² (ou erg/cm²) – une valeur comparable aux énergies interfaciales habituelles.

2.3 Effets des fluctuations sur l'organisation de nanoparticules au voisinage d'une membrane

Je résume maintenant les résultats relatifs au régime “entropique” ($a \ll \xi$). Dans ce régime, on s'attend à ce que les fluctuations thermiques de la membrane modifient fortement l'organisation des particules dans son voisinage. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le groupe de Mabrouk Benhamou de l'Université de Casablanca. Le projet a en outre impliqué deux doctorants, H. Kaïdi et A. Bendouch, avec qui j'ai pu échanger lors de deux séjours au Maroc.

Nous avons développé une approche de physique statistique où l'énergie du système est la somme de trois contributions : l'énergie de la membrane, l'énergie d'interaction entre particules, et l'énergie d'interaction particule - membrane. L'idée consiste alors à intégrer sur les degrés de liberté de la membrane afin d'obtenir une description effective du gaz de particules. Il est à noter que cette approche fait écho aux études précédentes qui consistaient à intégrer sur les degrés de liberté des particules pour en tirer une description effective de la membrane : ces résultats sont résumés dans l'article de revue [T. Bickel and C.M. Marques, *J. Nanosc. Nanotech.* **6**, 2386 (2006)]. Dans la suite, je discute successivement le cas où les interactions particules - membrane sont répulsives, puis le cas où les interactions sont attractives.

2.3.1 Déplétion de colloïdes et de polymères

Déplétion d'un “gaz parfait” de colloïdes [T. Bickel, M. Benhamou and H. Kaïdi, *Phys. Rev. E* **70, 051404 (2004)]**

Dans cette étude préliminaire, nous avons étudié la déplétion d'un “gaz parfait” de colloïdes. On suppose ici des interactions de types “cœur dur” entre les particules et la membrane. On appelle $\rho(z)$ la concentration locale en particules, la concentration loin de la membrane étant notée ρ_b . On se place également dans la limite de faible fraction volumique ($\rho_b a^3 \ll 1$). La position de la membrane est décrite par la fonction $h(x, y)$, et son énergie est donnée par l'Hamiltonien

$$\mathcal{H}_m = \frac{1}{2} \int d^2\mathbf{r} [\kappa(\Delta h)^2 + \mu h^2] . \quad (2.5)$$

Pour des raisons pratiques, on suppose que la membrane est confinée dans un potentiel harmonique caractérisé par le paramètre μ : en pratique, cela permet d'éviter les divergences des intégrales lorsqu'on évalue les grandeurs statistiques.

En l'absence de fluctuations, la concentration en colloïdes est nulle lorsque $z \leq 0$ et vaut ρ_b lorsque $z > 0$: $\rho(z) = \rho_b H(z)$, avec $H(z)$ la fonction de Heaviside¹. Si l'on autorise maintenant les fluctuations thermiques, on s'attend à ce que les particules viennent combler les “creux”

¹ $H(z) = 1$ si $z > 0$ et $H(z) = 0$ si $z < 0$.

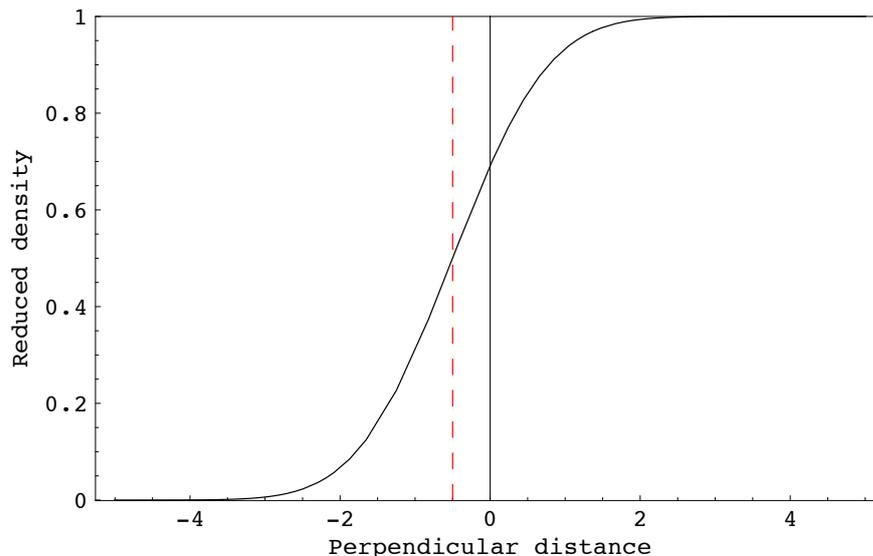


FIG. 2.9: Profil de concentration $\rho(z)/\rho_b$ en fonction de la distance z/ξ . La courbe est symétrique par rapport à la position moyenne de la membrane $\langle h \rangle = -z_0$.

des ondulations et qu'elles soient exclues des “bosses”. Cet effet doit se traduire par un lissage du profil de concentration sur une échelle donnée par l'amplitude des fluctuations ξ . L'analyse que nous avons développée avec le groupe de Mabrouk Benhamou donne le résultat suivant pour le profil de concentration

$$\rho(z) = \frac{\rho_b}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{z + z_0}{\sqrt{2}\xi} \right) \right], \quad (2.6)$$

où erf est la fonction erreur, et $z_0 = \rho_b k_B T / \mu$. Ce résultat est présenté sur la figure 2.9. Il apparaît clairement qu'en présence de fluctuation, la densité en colloïdes varie de façon plus douce que dans le cas d'une surface infiniment rigide.

Dans cette étude, nous avons supposé que les particules ne sont présentes que d'un seul côté de la membrane. Les colloïdes exerçant la pression osmotique $p = \rho_b k_B T$, la position moyenne de la membrane est décalée vers la nouvelle valeur $\langle h \rangle = -z_0$. Il est à noter que le profil de concentration est symétrique par rapport à $z = -z_0$: si l'on calcule l'adsorbance Γ qui mesure l'excès de particules, on trouve

$$\Gamma \doteq \int_{-\infty}^{\infty} dz [\rho(z) - \rho_b H(z + z_0)] = 0. \quad (2.7)$$

Autrement dit, il n'y a ni accumulation ni déplétion de particules au voisinage de la membrane : l'insertion de particules dans les régions concaves (les creux des fluctuations) compense exactement l'exclusion des régions convexes (les bosses).

Profil de concentration d'un polymère au voisinage d'une membrane [T. Bickel, J. Chem. Phys. 118, 8960 (2003)]

Ce dernier résultat concernant l'adsorbance est valide uniquement pour des particules ponctuelles. Si les colloïdes ont une taille finie, les effets de courbure locale entrent en compétition avec la taille a des particules. Cette compétition peut alors conduire à une distribution asymétrique selon la concavité de la surface. Afin de quantifier ces effets, j'ai étudié le profil de concentration d'un polymère "idéal" au voisinage d'une membrane fluctuante. Le modèle choisi est celui de la chaîne gaussienne, composée de N monomères de taille b reliés par des ressorts de raideur $k \propto k_B T / b^2$. Si l'on néglige les interactions de volume exclu, la taille d'un polymère est donnée par son rayon de giration $R_g \propto \sqrt{N} b$. Notons que les préfacteurs numériques sont systématiquement omis dans cette partie.

À première vue, le cas d'un polymère peut sembler plus complexe que celui d'une particule sphérique étant donné le grand nombre de degrés de liberté internes. Cependant, les chaînes gaussiennes sont intéressantes en ce sens que leur fonction de partition (plus précisément leur propagateur) est solution d'une équation différentielle simple, l'équation de Edwards. Le calcul des propriétés statistiques de la chaîne revient donc à résoudre un problème aux limites, pour lequel on bénéficie de tous les outils habituels des équations aux dérivées partielles.

Le profil de concentration en monomères d'une chaîne idéale confinée près d'une surface plane se calcule exactement. On montre en particulier que la concentration s'annule à la paroi et varie comme $\rho(z) \sim z^2$ lorsque $z \ll R_g$. L'adsorbance (*i.e.*, le premier moment de la distribution) est alors donnée par $\Gamma_0 \propto -\rho_b R_g$. Ce résultat indique que le polymère est exclu ($\Gamma_0 < 0$) d'une couche d'épaisseur $\sim R_g$ au voisinage de la surface.

Si l'on tient compte des fluctuations thermiques, j'ai calculé la correction à l'adsorbance $\Delta\Gamma = \Gamma - \Gamma_0$ par rapport à la situation sans fluctuations. Pour une chaîne de taille très inférieure à la longueur de corrélation de la membrane, on trouve

$$\Delta\Gamma \propto -\frac{k_B T}{\kappa} \rho_b R_g . \quad (2.8)$$

Ce résultat négatif indique une augmentation de la couche de déplétion. Cette augmentation est due aux fluctuations thermiques qui donnent une "épaisseur" supplémentaire à la bicouche. Néanmoins, cette image naïve de surface diffuse n'est pas entièrement correcte. En effet, on peut également calculer la correction au profil de concentration. On obtient en particulier que la concentration à l'origine augmente par rapport au cas sans fluctuations : $\rho(z=0) \propto \rho_b (\xi/R_g)^2 > 0$. Les chaînes sont bien capables de pénétrer dans les creux des fluctuations, mais la correction non nulle à l'adsorbance exprime le fait qu'il n'y a plus symétrie entre les régions convexes et concaves.

2.3.2 Adhésion de particules colloïdales : potentiel de force moyenne et développement du viriel

Jusqu'à présent, j'ai discuté uniquement la modification du profil de concentration par les fluctuations de la membrane. Cependant, il est possible d'évaluer d'autres propriétés statistiques telles que les fonctions de corrélation entre particules. Ces questions sont abordées dans cette section, où l'on considère cette fois des interactions particules-membrane attractives. Le système est composé de N particules repérées par la position de leur centre de masse $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$. L'altitude de la membrane est donnée par la fonction $z = h(x, y)$. Comme précédemment, l'Hamiltonien du système s'écrit comme la somme de trois termes : l'énergie de la membrane \mathcal{H}_m donnée en (2.5), l'énergie d'interaction entre colloïdes \mathcal{H}_{cc} — que l'on ne spécifie pas pour l'instant — et l'énergie d'interaction colloïdes-membrane \mathcal{H}_{cm} .

Nous nous intéressons ici au cas où les particules sont faiblement liées à la membrane. Dans cette limite, les détails microscopiques du potentiel ne sont pas pertinents. On choisit donc un potentiel à courte portée donnée par

$$\beta\mathcal{H}_{cm} = -\frac{1}{2}\omega \sum_{i=1}^N \delta(z_i - h(x_i, y_i)) , \quad (2.9)$$

la constante positive ω ayant la dimension d'une longueur. Dans ce modèle, la surface est pénétrable et les particules se répartissent uniformément de chaque côté de la membrane.

L'intégration des fluctuations de la membrane permet alors d'obtenir, *via* la méthode des cumulants, le potentiel d'interaction effectif entre particules

$$\mathcal{H}_{cc}^{eff} = \mathcal{H}_{cc} + \sum_{i=1}^N \mathcal{U}_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{\{i,j\}} \mathcal{U}_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \dots \quad (2.10)$$

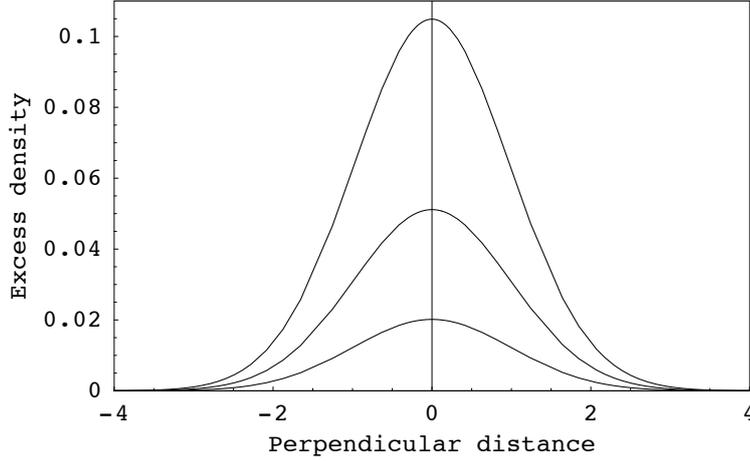
Ce potentiel de force moyenne implique des interactions à N corps, chaque terme du développement étant identifié par la puissance correspondante du paramètre de couplage $\varepsilon = \omega/\xi$.

Potentiel de force moyenne [H. Kaïdi, T. Bickel and M. Benhamou, EPL 69, 15 (2005)]

Tous les champs étant gaussiens, on peut évaluer de façon exacte chaque terme du développement (2.10). Si l'on s'arrête à l'ordre linéaire, le profil de concentration s'obtient à partir de la relation $\rho(z) = \rho_b \exp[-\beta\mathcal{U}_1]$. Explicitement, nous trouvons

$$\rho(z) = \rho_b \exp \left[\frac{\omega}{\sqrt{8\pi}\xi} \exp \left[-\frac{z^2}{2\xi^2} \right] \right] . \quad (2.11)$$

La variation de la concentration avec la distance est présentée sur la figure 2.10. On peut noter que la concentration relaxe vers la valeur ρ_b sur une distance fixée par l'amplitude ξ des fluctuations.


 FIG. 2.10: Excès de densité $\rho(z)/\rho_b - 1$ en fonction de l'altitude z/ξ , pour $\varepsilon = 0.1, 0.25$ et 0.5 .

Le potentiel \mathcal{U}_1 peut être interprété comme un potentiel de condensation, qui impose aux particules de rester dans le voisinage de la surface. L'excès de particules est caractérisé par l'adsorbance

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} dz [\rho(z) - \rho_b] = \frac{1}{2} \omega \rho_b + \mathcal{O}(\varepsilon^2) . \quad (2.12)$$

Le fait que Γ soit positif indique bien une accumulation de particules, l'épaisseur de la “couche” d'adsorption étant donnée par ω .

En suivant la même démarche, on peut calculer le potentiel de paire $\mathcal{U}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, qui est relié à la fonction de corrélation des hauteurs de la membrane. On montre ainsi que $\mathcal{U}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est toujours attractif. Il s'annule lorsque la distance horizontale entre particules tend vers l'infini, ainsi que lorsque z ou $z' \gg \xi$. Le potentiel est présenté sur la figure 2.11 pour deux particules à la même altitude $z = z' = 0$. On remarque en particulier que l'amplitude à courte distance peut être de plusieurs $k_B T$, une valeur comparable aux autres énergies d'interaction entre particules (électrostatique écrantée, van der Waals, interactions de déplétion, ...). Les conséquences sur le comportement de phase du gaz de colloïdes sont discutées dans la section suivante.

Développement du viriel [A. Bendouch, H. Kaïdi, T. Bickel and M. Benhamou, J. Stat. Mech. P01016 (2007)]

On peut à partir de l'analyse précédente calculer la modification du second coefficient du viriel de ce “gaz” de colloïdes. L'approche suivie est très classique en physique statistique : elle consiste à développer la fonction de partition grand-canonique du système membrane-colloïdes en puissances de la fugacité. On obtient alors un expression renormalisée du second coefficient du viriel

$$B = B_0 \left(1 + \frac{5}{32\sqrt{\pi}} \frac{\xi}{L} \varepsilon^2 + \mathcal{O}(\varepsilon^4) \right) , \quad (2.13)$$

B_0 étant la valeur en l'absence de fluctuations et L l'extension perpendiculaire du système.

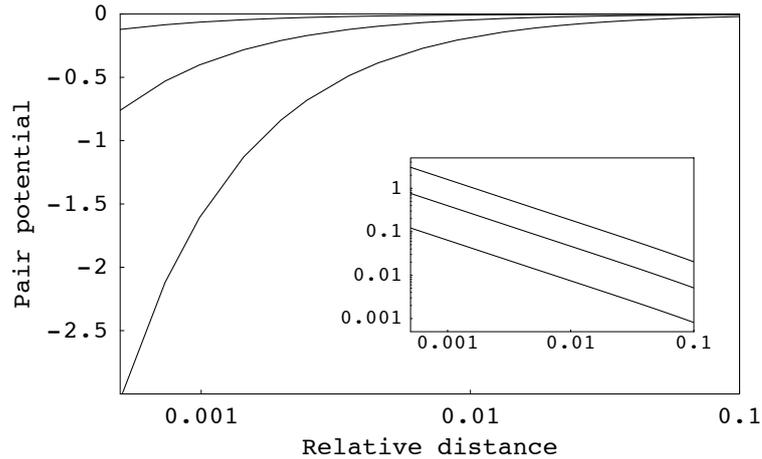


FIG. 2.11: Potentiel de paire (en unités de $k_B T$) en fonction de la distance relative entre particules, pour $\varepsilon = 0.1, 0.25$ et 0.5 .

Dans le cas d'interactions directes attractives, on peut alors calculer les coordonnées du point critique de la transition liquide-gaz exactement comme dans le modèle de van der Waals. On obtient en particulier que la température critique n'est pas modifiée. Par contre, la concentration critique à laquelle se condensent les particules est diminuée du fait de l'attraction supplémentaire induite par les fluctuations de la membrane.

2.4 Conclusion sur les interactions colloïdes-membranes

L'étude des interactions colloïdes-membranes à l'équilibre requiert des approches très différentes selon que la taille des colloïdes soit grande ou petite par rapport à l'amplitude des fluctuations thermiques de la bicouche.

Dans la limite des faibles fluctuations, l'encapsulation des particules résulte de la compétition entre énergies de tension, de courbure et d'adhésion. On observe un très bon accord entre théorie et expérience pour des membranes dont la tension est faible. Il serait néanmoins intéressant de disposer de résultats expérimentaux pour des membranes sous tension (par exemple, des vésicules maintenues à l'aide de micropipettes) afin de confirmer les prédictions.

L'étude de la limite opposée peut paraître plus "académique", dans le sens où la séparation des échelles dont on fait l'hypothèse n'est généralement pas rencontrée dans les systèmes réels. On prédit cependant un effet important des fluctuations sur le comportement de phase des colloïdes, et il serait intéressant d'étendre cette étude à des particules de taille finie.

Il semble alors naturel de prolonger ce travail et d'envisager la question du couplage *dynamique* entre les conformations de la membrane et le mouvement aléatoire des colloïdes. Cette question est l'objet du prochain chapitre, où l'on discute également la thermophorèse de particules chargées.

3 Diffusion de colloïdes sous champ ou en situation de confinement

3.1 Présentation de la thématique

Comme l'a observé le botaniste Robert Brown en 1827, des particules colloïdales en suspension subissent un mouvement irrégulier et incessant dû à l'agitation thermique. Ce processus aléatoire est caractérisé par le fait que le déplacement quadratique moyen d'une particule libre augmente linéairement avec le temps

$$\langle \delta \mathbf{r}^2 \rangle = 2dDt , \quad (3.1)$$

d étant la dimension d'espace et D le coefficient de diffusion. Il a fallu attendre 1905 et les travaux concomitants de Sutherland [5] et Einstein [6] pour obtenir une interprétation précise du mouvement brownien. Ces derniers ont montré que le coefficient de diffusion s'exprime comme le rapport entre l'énergie thermique $k_B T$, qui est responsable du mouvement, et la dissipation visqueuse, qui s'oppose au mouvement :

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} , \quad (3.2)$$

avec ζ le coefficient de friction¹. Cette équation constitue un exemple de *relation de fluctuation-dissipation*.

La question qui se pose alors est d'identifier les paramètres susceptibles d'influer sur le mouvement brownien d'une particule. Par exemple, il est connu que l'application d'un champ électrique permet de diriger le mouvement de colloïdes chargés : il s'agit du phénomène d'*électrophorèse*. Je discute dans la partie 3.2 un phénomène similaire obtenu par l'application d'un gradient de température : on parle dans ce cas de *thermophorèse*. Mais les propriétés de diffusion sont également modifiées par le confinement : dans ce cas, la dissipation visqueuse et de fait la valeur du coefficient de diffusion sont modifiées au voisinage d'une paroi. Le confinement au voisinage d'une interface molle (membrane fluide, interface liquide-liquide, ...) est discuté dans la partie 3.3.

¹Ce coefficient vaut $\zeta = 6\pi\eta a$ pour une particule sphérique de rayon a dans un liquide de viscosité η .

3.2 Thermophorèse de particules chargées

3.2.1 Définition de la mobilité thermophorétique

Lorsque l'on applique un gradient de température à un fluide complexe, on observe un mouvement relatif des constituants dont la distribution relaxe vers un état stationnaire non uniforme. Pour caractériser cet effet, on définit le *coefficient de mobilité thermophorétique* D_T à partir de la relation entre la vitesse de dérive des particules, \mathbf{u} , et le gradient de température

$$\mathbf{u} = -D_T \nabla T . \quad (3.3)$$

Ce coefficient dépend des propriétés de surface du soluté ainsi que des interactions avec le solvant. Une valeur positive de D_T correspond à des particules “thermophobes” se déplaçant préférentiellement vers les zones froides, alors que D_T est négatif dans le cas de particules “thermophiles”.

Dans le contexte de la thermodynamique hors d'équilibre, ce couplage entre concentration de particules et gradient de température est bien connu et porte le nom d'effet Soret. Cependant, il n'existe pas de règle simple permettant de prédire le signe et l'amplitude de la mobilité phorétique. On observe même pour des particules complexes (des protéines par exemple) un changement de signe de D_T lorsque l'on modifie certains paramètres expérimentaux (concentration en sels, pH , ...).

Plusieurs mécanismes interviennent dans le phénomène de thermophorèse. En général, un colloïde en suspension dans l'eau interagit avec le solvant par l'intermédiaire des charges de la double-couche. Lorsque la suspension est soumise à un gradient de température, ces interactions induisent un écoulement en réponse à la variation de pression dans la double-couche. La contrainte totale agissant sur la particule étant nulle, il en résulte un déplacement avec une vitesse donnée par la relation (3.3).

Je présente dans la suite les résultats que nous avons obtenus dans le cas particulier des particules faiblement chargées, question que l'on peut aborder par la théorie de Debye-Hückel. Ces recherches ont fait l'objet de la thèse de Sébastien Fayolle, travail que j'ai co-encadré avec Alois Würger.

3.2.2 Thermo-osmose de colloïdes chargés [S. Fayolle et al., Phys. Rev. Lett. **95**, 208301 (2005); S. Fayolle et al., Phys. Rev. E **77**, 041404 (2008)]

Au cours de sa thèse, Sébastien Fayolle a calculé le coefficient de mobilité thermophorétique d'un colloïde faiblement chargé. Le mécanisme physique responsable du phénomène de thermo-osmose est illustré sur la figure 3.1. Considérons d'abord la situation d'équilibre. Au voisinage d'une surface chargée, le potentiel électrostatique créé par la densité surfacique de charge σ

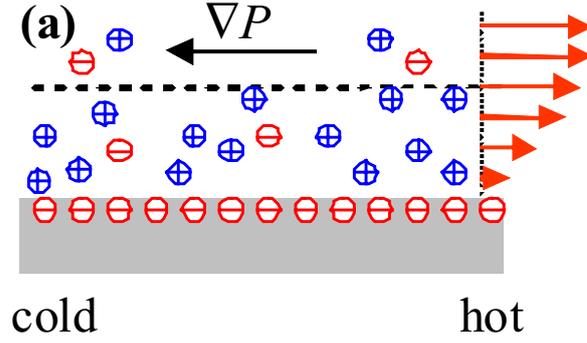


FIG. 3.1: Illustration du phénomène de thermoosmose [7].

est donné, dans l'approximation de Debye-Hückel, par

$$\psi = \psi_0 \exp[-z/\lambda] , \quad (3.4)$$

avec $\psi_0 = \lambda\sigma/\varepsilon$ la valeur du potentiel à la surface, et λ la longueur d'écran de Debye

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{2n_b e^2}} . \quad (3.5)$$

On suppose ici que tous les ions sont monovalents. Dans la couche de Debye, les densités ioniques (notées n_+ et n_-) diffèrent de leur valeur en volume n_b . L'excès d'ions induit alors un excès de pression osmotique qui s'annule au-delà de la longueur d'écran. Cette longueur est généralement de l'ordre de quelques nanomètres dans les électrolytes aqueux.

Supposons maintenant que le système soit amené dans une situation hors d'équilibre par l'application d'un gradient de température. Nous faisons l'hypothèse que le système reste localement à l'équilibre thermodynamique et supposons que les expressions (3.4) et (3.5) demeurent valables en tout point du fluide et à chaque instant. La température dépendant de la position, la longueur d'écran — et donc la pression osmotique — varient légèrement le long de la surface, selon un gradient opposé au gradient de température. Il en résulte un écoulement du fluide diélectrique, qui est responsable du mouvement des particules.

Cet écoulement est caractérisé par un nombre de Reynolds très faible. La vitesse \mathbf{v} et la pression p sont donc reliées par l'équation de Stokes

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f} = \mathbf{0} , \quad (3.6)$$

où η est la viscosité du fluide. On suppose de plus que le fluide est incompressible ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$). La densité volumique de force \mathbf{f} s'exprime comme la divergence du tenseur de Maxwell : si l'on suppose que la constante diélectrique ε du fluide est constante, on a simplement $\mathbf{f} = \rho \mathbf{E}$, où $\mathbf{E} = -\nabla \psi$ est le champ électrique et $\rho = e(n_+ - n_-)$ la densité de charge.

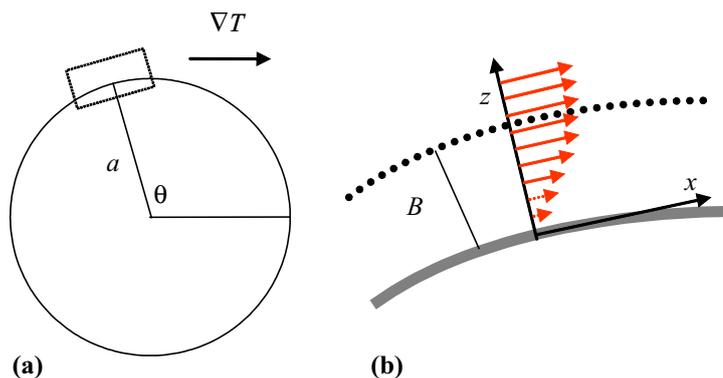


FIG. 3.2: Dans la limite $\lambda \ll a$, le problème hydrodynamique est traité successivement à l'intérieur de la double-couche (b) puis loin de la particule (a) [7].

Pour calculer le champ de vitesse, nous nous plaçons dans l'approximation de couche mince et supposons que le rayon a de la particule (de l'ordre du micron) est beaucoup plus grand que la longueur de Debye λ (de l'ordre du nanomètre). Cette séparation des échelles nous permet d'aborder le problème en deux étapes, illustrées sur la figure 3.2 :

- dans un premier temps, on résout l'équation de Stokes dans la couche de Debye [voir la figure 3.2.(b)]. On en tire la valeur de la vitesse loin de la surface \mathbf{v}_B .
- au-delà de la couche de Debye, il n'y a plus de force agissant sur le liquide. Le champ de vitesse est obtenu par raccordement de la solution générale avec la valeur limite \mathbf{v}_B [voir la figure 3.2.(a)].

Au final, la mobilité phorétique s'obtient en explicitant la condition de contrainte nulle sur la particule : il n'y a pas de force extérieure — au sens mécanique — qui soit responsable du mouvement. Les seules forces qui interviennent sont des forces d'origine thermodynamique, qui résultent du gradient de température.

À l'intérieur de la couche de Debye

Considérons tout d'abord l'intérieur de la couche de Debye : $0 < z < \lambda$. Dans la limite où la longueur de Debye est très inférieure à la taille de la particule ($\lambda \ll a$), on peut négliger la courbure de la surface. On se place alors dans le système de coordonnées cartésiennes (x, y, z) représenté sur la figure 3.2.(b). Le gradient de température étant faible à l'échelle de la particule, les grandeurs physiques varient lentement selon la direction x et beaucoup plus rapidement dans la direction z . En supposant de plus que la densité surfacique de charge σ est suffisamment faible, les différentes grandeurs sont développées à l'ordre quadratique par rapport au paramètre $e\psi_0/k_B T$. Ces approximations permettent alors d'intégrer facilement l'équation de Stokes et

l'on obtient la valeur limite de la vitesse

$$v_b = \frac{\lambda\sigma}{8\eta T} \partial_x T . \quad (3.7)$$

Écoulement loin de la particule et mobilité thermophorétique

Au-delà de la couche de Debye, il n'y a plus de force qui s'applique sur le fluide. Le champ de vitesse est alors solution de l'équation

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p = \mathbf{0} . \quad (3.8)$$

Cette équation est résolue avec les conditions aux limites suivantes à la surface de la particule :

- le gradient de température induit la vitesse de glissement v_b , tangentielle à la surface.
- la force totale agissant sur la particule est nulle.

Il ne reste alors plus qu'à évaluer la composante tangentielle du gradient de température². En effet, le gradient de température au voisinage de la surface du colloïde est différent du gradient appliqué à la suspension du fait des différentes conductivités thermiques entre le liquide et la particule. Si l'on note $\mathbf{A} = \nabla T|_\infty$ le gradient de température loin de la particule, la résolution de l'équation de Fourier en régime stationnaire donne

$$T(\mathbf{r}) = \left(\frac{3\kappa_s}{2\kappa_s + \kappa_p} \right) \mathbf{A} \cdot \mathbf{r} , \quad (3.9)$$

où κ_s et κ_p sont les conductivités thermiques, respectivement, du solvant et de la particule.

Au final, on obtient bien une relation linéaire entre la vitesse et le gradient de température, $\mathbf{u} = -D_T \nabla T$, la mobilité thermophorétique étant donnée par l'expression suivante

$$D_T = \left(\frac{\kappa_s}{2\kappa_s + \kappa_p} \right) \frac{\lambda^2 \sigma^2}{4\varepsilon \eta T} . \quad (3.10)$$

Discussion

Nous avons calculé dans l'approximation de Debye-Hückel le coefficient de transport associé au phénomène de thermophorèse d'un colloïde faiblement chargé. Cette analyse présente de fortes similitudes avec les effets électrocinétiques lorsque l'on applique un champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ à une suspension colloïdale. Dans le cas de l'électrophorèse, la vitesse de la particule est reliée au champ électrique par la relation $\mathbf{u} = \mu_e \mathbf{E}$, le coefficient de mobilité associé étant donné par $\mu_e = \lambda\sigma/\eta$ (dans l'approximation de Debye-Hückel) [8].

Dans le cas de la thermophorèse, on peut noter que la mobilité est toujours positive, *i.e.*, la particule diffuse vers les zones froides. Nous trouvons également que le coefficient D_T ne dépend pas du signe de σ , car contrairement au cas de l'électrophorèse, le gradient appliqué

²On peut montrer, comme dans le cas de l'électrophorèse, que la composante perpendiculaire du gradient ne contribue pas à l'écoulement.

n'est pas directement couplé à la charge de surface. Finalement, une prédiction importante est que D_T est indépendant de la taille des particules.

Cette étude était initialement motivée par les nombreux résultats expérimentaux accumulés depuis plusieurs années (voir l'article de revue [7]). Or, si certaines observations sont bien en accord avec la prédiction (3.10), un certain nombre d'autres travaux montrent en revanche une dépendance plus complexe en fonction des paramètres du système (taille des particules, concentrations, ...). Ceci s'explique par le fait que le phénomène de thermo-osmose tel que décrit plus haut est en compétition avec d'autres mécanismes d'amplitude comparable (effet de polarisation, de corrélations, effets collectifs, ...), qui ont été négligés ici. Pour une description détaillée de ces contributions, on se rapportera en particulier à l'article de revue [7].

3.3 Effet du confinement sur la diffusion de particules

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un champ extérieur (champ électrique, gradient de température, ...) peut influencer le mouvement brownien de particules colloïdales. Or il se trouve que le simple fait de confiner les particules dans un volume fini a également pour effet de modifier le déplacement quadratique moyen par rapport au comportement $\langle \delta \mathbf{r}^2 \rangle \propto Dt$ que l'on observe habituellement.

Comme première illustration, je discute dans le paragraphe 3.3.1 le mouvement brownien d'une particule au voisinage d'une membrane fluide. Je montre en particulier que le couplage avec les ondulations de la surface induit des effets de mémoire dans le mouvement de la particule. Dans le paragraphe 3.3.2, cette étude est généralisée au cas d'une interface liquide-liquide.

3.3.1 Mouvement brownien au voisinage d'une membrane fluide [T. Bickel, Eur. Phys. J. E 20, 379 (2006)]

Lorsque le mouvement est confiné près d'une paroi rigide, la dissipation hydrodynamique et donc le coefficient de friction augmentent à mesure que la particule se rapproche de la surface [9]. Cet effet a été confirmé par de nombreuses études expérimentales [10]. Le cas d'une surface "molle" s'avère plus complexe car on s'attend à ce que le couplage hydrodynamique entre le mouvement aléatoire de la particule et les fluctuations thermiques de la surface modifie profondément les propriétés de diffusion de la particule. Il m'a semblé naturel, dans la continuité de mes travaux à l'équilibre résumés précédemment (voir la section 2.3), d'étudier les propriétés dynamiques d'une particule colloïdale au voisinage d'une membrane fluide.

Tout d'abord, je présente certains résultats expérimentaux concernant la diffusion de particules fluorescentes près d'une vésicule. Je détaille ensuite l'approche théorique développée dans le but d'évaluer le déplacement quadratique moyen. Les prédictions sont finalement discutées en lien avec les expériences.

Une expérience de FCS

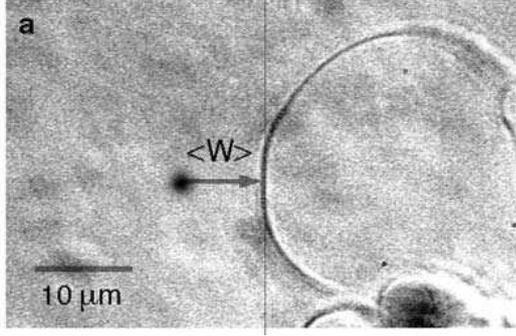


FIG. 3.3: L'intensité de fluorescence est mesurée dans le volume confocal (en noir), d'extension w_0 [11].

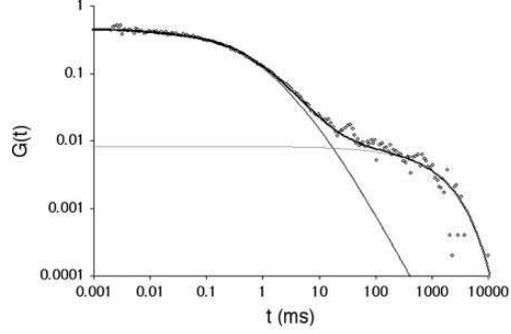


FIG. 3.4: Fonction d'auto-corrélation d'intensité $G(t)$, pour $w/w_0 = 0.6$.

La motivation première de ce travail provient d'une expérience de FCS ("Fluorescence Correlation Spectroscopy") réalisée dans le groupe de Michael Elbaum [11]. Le principe de la FCS est le suivant : avec un laser, on excite localement (dans un volume confocal de l'ordre de $\omega_0^3 \sim 1 \mu\text{m}^3$) une solution de fluorophores. Les fluctuations d'intensité de fluorescence, que l'on mesure *via* la fonction d'auto-corrélation $G(t) = \langle I(t')I(t'+t) \rangle$, sont alors directement reliées aux fluctuations du nombre de particules dans le volume confocal.

Loin de tout obstacle, la fonction d'auto-corrélation $G(t)$ décroît exponentiellement avec un temps caractéristique directement relié au coefficient de diffusion des fluorophores. L'idée de Fradin et collaborateurs a été de réaliser cette expérience près d'une vésicule de DOPC — voir la figure 3.3. Les auteurs ont mesuré l'évolution $G(t)$ pour différentes valeurs de la distance à la membrane w . Un exemple est présenté sur la figure 3.4 pour $w/w_0 = 0.6$: dans ce cas, il apparaît clairement que la décroissance de $G(t)$ n'est pas mono-exponentielle.

Pour interpréter leurs données, les auteurs partent de l'hypothèse que le mouvement brownien des fluorophores est *anormal* au voisinage de la vésicule. Autrement dit, ils supposent que le déplacement quadratique moyen se comporte comme

$$\langle \delta \mathbf{r}^2 \rangle \propto t^\gamma, \quad (3.11)$$

avec un exposant $\gamma < 1$ qui dépend de la distance à la membrane. Cependant, le modèle n'est pas complètement satisfaisant dans la mesure où l'ajustement des données nécessite des valeurs beaucoup trop grandes pour la rigidité de courbure κ : de 800 à $1600k_B T$ ($\pm 400k_B T$), à comparer à la valeur $\kappa \approx 20k_B T$ généralement admise pour les bicouches de DOPC.

Analyse théorique

Afin de mieux appréhender cette question, je me place dans une géométrie plus simple en considérant la situation d'une particule près d'une membrane plane (en moyenne). Les deux effets qu'il faut considérer sont les suivants :

- d'une part, la présence de la surface modifie le coefficient de friction de la particule par rapport au volume.
- d'autre part, le mouvement de la particule est couplé au champ de vitesse du fluide créé par les fluctuations de la membrane.

Or, il se trouve que ces deux contributions ne sont pas indépendantes : en effet, d'après le théorème de fluctuation-dissipation, il suffit de déterminer la contribution due à la dissipation pour en déduire les propriétés du bruit thermique agissant sur la particule. Le problème est donc de nature purement hydrodynamique. Il consiste à résoudre les équations de Stokes au-dessus et en-dessous de la membrane, les constantes d'intégration étant fixées par les conditions de continuité de la vitesse et des contraintes à l'altitude $z = h(x, y, t)$. Pour éliminer le champ h , on impose finalement que la vitesse de la membrane soit égale à la vitesse du fluide.

Avant de discuter les résultats, notons que la présence de la membrane a deux conséquences. D'une part, le coefficient de friction doit être différent selon que la particule se déplace parallèlement ou perpendiculairement à la surface. D'autre part, le couplage avec les déformations de la surface implique un temps de relaxation lié aux propriétés élastiques de la membrane : on s'attend donc à une dépendance temporelle de la mobilité. Ces points sont confirmés par l'analyse hydrodynamique qui permet de déterminer le tenseur de mobilité μ , où plus précisément sa transformée de Fourier temporelle : $\tilde{\mu}(z_0, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \mu(z_0, t) \exp[-i\omega t]$. On peut alors montrer que *i)* le tenseur est diagonal, et *ii)* les composantes parallèles sont égales entre elles : $\tilde{\mu}_{xx} = \tilde{\mu}_{yy}$. Dans la limite des basses fréquences $\omega \rightarrow 0$, on retrouve le coefficient de mobilité d'une particule au voisinage d'une surface plane et infiniment rigide, en l'absence de glissement³. On obtient par exemple pour la composante perpendiculaire

$$\tilde{\mu}_{zz}(z_0, 0) = \mu_0 \left(1 - \frac{15a}{16z_0} \right), \quad (3.12)$$

où $\mu_0 = (6\pi\eta a)^{-1}$ est le coefficient de mobilité en volume, a le rayon de la particule et η la viscosité du liquide.

Une fois la dissipation complètement caractérisée, il est possible de tenir compte des fluctuations thermiques *via* une équation de Langevin généralisée pour la vitesse \mathbf{u} de la particule

$$m \frac{d\mathbf{u}}{dt} = - \int_0^t dt' \zeta(t-t') \mathbf{u}(t') + \mathbf{f}(t), \quad (3.13)$$

³Plus précisément, il s'agit du premier terme du développement en puissance de a/z_0 (on suppose que la particule est suffisamment éloignée de la membrane).

où le noyau de friction ζ correspond à l'inverse de la mobilité — dans le sens où $(\tilde{\zeta})_{ij} = (\tilde{\mu}^{-1})_{ij}$. On néglige ici les interactions directes (électrostatique, van der Waals, ...) qui pourraient exister entre la particule et la membrane. La force aléatoire \mathbf{f} suit une distribution gaussienne de valeur moyenne nulle [12]. Le couplage entre le mouvement aléatoire de la particule et les fluctuations de la membrane se manifeste donc par des *effets de mémoire* dans l'équation de Langevin. On s'attend donc à ce que les propriétés statistiques de la particule dépendent du temps de relaxation de la membrane τ_m .

On peut résoudre l'équation (3.13) en supposant que la particule ne diffuse “pas trop loin” par rapport à sa position initiale z_0 (*i.e.*, $\delta z(t) = z(t) - z_0 \ll z_0$). On arrive alors aux conclusions suivantes :

- aux temps courts ($t \ll \tau_m$), la particule ne ressent pas la présence de la membrane :

$$\langle \delta z^2(t) \rangle \sim 2D_0 t . \quad (3.14)$$

Le mouvement est donc diffusif, avec un coefficient de diffusion égal au coefficient en volume : $D_0 = \mu_0 k_B T$.

- dans la limite des temps longs ($t \gg \tau_m$), le mouvement est également diffusif :

$$\langle \delta z^2(t) \rangle \sim 2D_0 \left(1 - \frac{15a}{16z_0} \right) t \doteq 2D_{\perp} t . \quad (3.15)$$

avec un coefficient de diffusion D_{\perp} égal cette fois-ci à celui d'une particule au voisinage d'une surface plane et non déformable [9].

- aux temps intermédiaires, le déplacement quadratique moyen passe d'un régime diffusif à l'autre sur une échelle de temps qui dépend de la distance à la membrane. La transition entre les deux régimes est illustrée sur la figure 3.5, où l'on trace la différence $\Delta(t) = \langle \delta z^2(t) \rangle - 2D_{\perp} t$ pour différentes valeurs de la distance z_0 .

Discussion

Le couplage hydrodynamique entre le mouvement aléatoire de la particule et les fluctuations thermiques de la membrane modifie profondément les propriétés de diffusion sur une échelle de temps comparable au temps de relaxation de la membrane. La prédiction majeure de cette étude est que le mouvement est *diffusif* aux temps courts mais aussi aux temps longs. On montre en particulier que le déplacement quadratique moyen est *indépendant des propriétés élastiques de la membrane* dans ces deux limites.

Cette dernière prédiction peut s'interpréter à partir de la définition du temps de relaxation de la membrane

$$\tau_m = \frac{4\eta\xi^3}{\kappa} , \quad (3.16)$$

ξ étant la longueur de corrélation des fluctuations dans le plan de la membrane. Considérons d'abord la limite des temps longs : à partir de la relation (3.16), on voit que la limite $t \gg \tau_m$

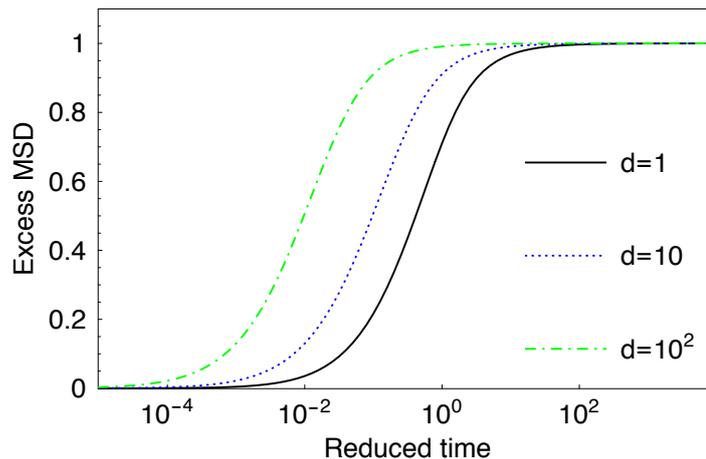


FIG. 3.5: L'excès de déplacement quadratique moyen $\Delta(t)/\Delta(t \gg \tau)$ en fonction du rapport t/τ_m , pour différentes valeurs de $d = z_0/\xi_{||}$.

coïncide avec la limite $\kappa \rightarrow \infty$. Dans cette limite, tout se passe comme si la membrane était infiniment rigide, et l'on retrouve donc le résultat pour une surface plane et non déformable donné par l'équation (3.15). Inversement, la limite des temps courts $t \ll \tau_m$ coïncide avec la limite $\kappa \rightarrow 0$: tout se passe donc comme si la membrane était absente, le coefficient de diffusion prenant la valeur du coefficient en volume — *cf.* (3.14).

Il est intéressant de confronter ces conclusions aux observations expérimentales. Considérons tout d'abord la limite des temps courts. Il apparaît clairement sur la figure 3.4 que la fonction de corrélation $G(t)$ décroît de façon mono-exponentielle dans les premiers instants. Le coefficient de diffusion extrait de cette mesure correspond exactement au coefficient de diffusion en volume ($D \approx 44 \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), en accord avec l'analyse théorique.

La présence de la membrane se fait ensuite sentir à des temps comparables au temps de relaxation τ_m . Pour des valeurs typiques $\eta \approx 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\kappa \approx 20 k_B T$ et $\xi \approx 1 \mu\text{m}$, ce temps est de l'ordre de $\tau_m \approx 0.1 \text{ s}$. Si l'on regarde la courbe de $G(t)$, on observe bien un changement de comportement à cette échelle de temps. Le comportement aux temps longs ($t \gtrsim \tau_m$) est alors interprété par les auteurs en termes de diffusion anormale. Cependant, l'analyse théorique révèle que, si la diffusion peut paraître anormale aux temps intermédiaires, il s'agit plus certainement du régime de cross-over présenté sur la figure 3.5. De plus, la limite $t \gg \tau_m$ coïncidant formellement avec la limite $\kappa \gg k_B T$, notre analyse permet de comprendre la raison pour laquelle les auteurs “observent” une valeur de κ beaucoup plus grande que la valeur réelle.

Conclusion

En résumé, j'ai montré que les propriétés d'une particule brownienne sont perturbées par la présence d'une membrane. Ces modifications sont dues au couplage hydrodynamique entre mouvement brownien et fluctuations de la membrane, qui se traduit par des effets de mémoire dans l'équation de Langevin de la particule.

3.3.2 Coefficient de mobilité d'une particule sphérique près d'une interface [T. Bickel, Phys. Rev. E 75, 041403 (2007)]

L'analyse décrite dans le paragraphe précédent peut être généralisée au cas d'une particule en mouvement près d'une interface séparant deux fluides. Nous discutons ici le cas d'une interface plane (en moyenne), de normale (Oz). Par convention, on notera avec l'indice $i = 1$ (respectivement, $i = 2$) les propriétés du fluide situé au-dessus (respectivement, au-dessous) de l'interface. On définit ainsi les viscosités η_i et les masses volumiques ρ_i , avec $i = 1, 2$. On introduit également la viscosité moyenne $\bar{\eta} = (\eta_1 + \eta_2)/2$, ainsi que la différence de densité $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$. On suppose que la particule est entièrement immergée dans le fluide 1.

Modification du coefficient de mobilité près d'une surface plane

Lorsque la particule se déplace, l'effet de la surface intervient à deux niveaux :

- la mobilité de la particule prend des valeurs différentes selon la direction du mouvement. Ceci est dû à la brisure de l'invariance par translation selon l'axe normal à l'interface.
- la valeur de la mobilité dépend de la distance à l'interface.

On est donc amené à définir un tenseur de mobilité $\mu_{ij}(z)$. Si l'on écrit $\mu_{ij}(z) = \mu_0[1 + \alpha_{ij}(z)]$, avec $\mu_0 = (6\pi\eta_1 a)^{-1}$, on obtient la correction à l'ordre le plus bas en a/z [9]

$$\alpha_{\parallel}(z) = \frac{3a}{32z} \left(\frac{2\eta_1 - 3\eta_2}{\bar{\eta}} \right), \quad (3.17)$$

$$\alpha_{\perp}(z) = -\frac{3a}{16z} \left(\frac{2\eta_1 + 3\eta_2}{\bar{\eta}} \right), \quad (3.18)$$

où $\alpha_{\parallel} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$ et $\alpha_{\perp} = \alpha_{zz}$. Les termes non diagonaux sont quant à eux égaux à zéro. Dans la limite $\eta_2 \rightarrow \infty$, on retrouve la correction pour une sphère au voisinage d'une paroi rigide : $\alpha_{\parallel} = -9a/(16z)$ et $\alpha_{\perp}(z) = -9a/(8z)$. L'équation (3.17) montre que le signe de la correction peut changer selon la direction parallèle : en effet, si le fluide 2 est moins visqueux que le fluide 1, la mobilité de la particule *augmente* à mesure que la particule se rapproche de l'interface.

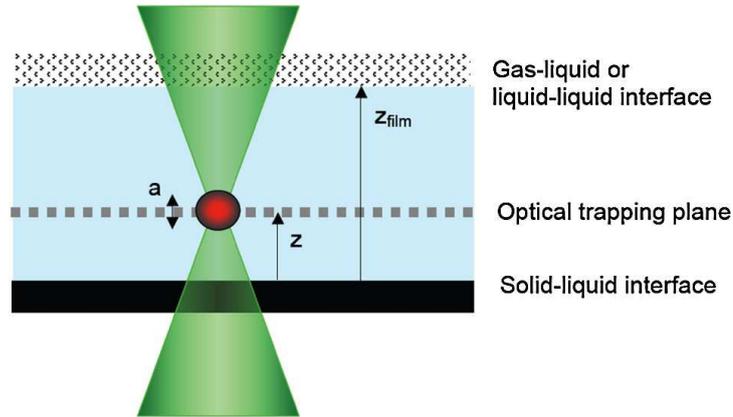


FIG. 3.6: Principe d'une expérience de pince optique permettant de mesurer la mobilité d'une bille au voisinage d'une interface [10].

Vérification expérimentale

Avec le développement des techniques de molécule unique, on sait depuis quelques années mesurer de façon très précise les propriétés de diffusion de particules micrométriques. En particulier, les effets de confinement peuvent être étudiés à l'aide d'un montage de pince optique. Le principe de l'expérience est illustré sur le schéma 3.6 : en mesurant le déplacement quadratique moyen d'une bille micrométrique piégée dans un faisceau laser focalisé, on accède au tenseur de mobilité μ_{ij} via le coefficient de diffusion D_{ij} et la relation : $D_{ij}(z) = \mu_{ij}(z)k_B T$.

La figure 3.7 montre les résultats obtenus par le groupe de E. Sevick en 2009. L'accord en théorie et expérience est excellent, aussi bien dans le cas d'une surface solide (figure de droite) que dans le cas d'une interface fluide-fluide (figure de gauche) [10].

Nouvelles prédictions dans le cas d'une interface déformable

Dans les calculs de mobilité, on suppose généralement que l'interface séparant les deux fluides reste plane. Si cette hypothèse est valable dans la majorité des situations, on sait réaliser depuis quelques années de façon contrôlée des interfaces dont la tension est de 6 à 9 ordres de grandeur plus faible que les interfaces "usuelles" [13]. Dans ce cas, on s'attend à ce que le mouvement de la particule soit couplé aux déformations de l'interface via l'hydrodynamique. En effet, l'écoulement créé par le mouvement de la particule induit des contraintes qui déforment l'interface ; lorsque celle-ci relaxe vers sa position d'équilibre, elle entraîne le fluide qui perturbe à son tour le mouvement de la particule. L'approche présentée dans cette partie consiste à prendre en compte de façon analytique cette suite de réflexions hydrodynamiques.

Pour aborder cette question, on se place dans la limite des très faibles nombres de Reynolds. Le champ de vitesse du fluide est alors solution de l'équation de Stokes, que l'on résout au-dessus

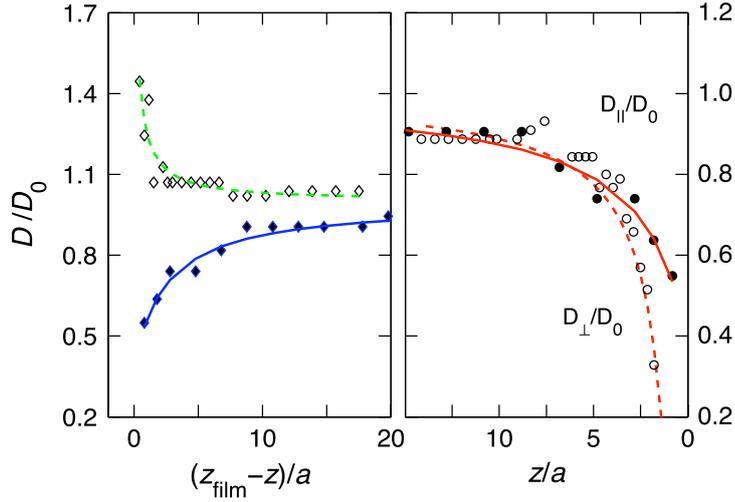


FIG. 3.7: Coefficient de diffusion en fonction de la distance à la surface [10]. À gauche : coefficient de diffusion parallèle dans le cas d'une interface eau-huile (courbe bleue) et eau-air (courbe verte). À droite : coefficient parallèle (trait plein) et perpendiculaire (trait pointillé) dans le cas d'une surface rigide.

et en-dessous de l'interface. Les solutions sont raccordées grâce aux conditions de continuité du champ de vitesse et des contraintes. Au final, on obtient le tenseur de mobilité en représentation fréquentielle : $\tilde{\mu}_{ij}(z, \omega) = \mu_0[1 + \tilde{\alpha}_{ij}(\omega, z)]$.

Lorsque l'on étudie les déformations d'une interface, on est naturellement amené à définir deux échelles caractéristiques : la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\sigma/(\Delta\rho g)}$ et le temps capillaire $\tau_c = 2\bar{\eta}l_c/\sigma$. Je discute ici uniquement les résultats dans la direction perpendiculaire à l'interface. On obtient pour la mobilité

$$\tilde{\alpha}_{zz}(\omega, z) = \alpha_{\perp}(z) + \frac{15a\eta_1}{16z\bar{\eta}} F(\omega\tau, z/l_c) , \quad (3.19)$$

la fonction complexe F étant définie par

$$\begin{aligned} F(s, k) &= \frac{4}{5} \int_0^{\infty} dx \frac{iksx}{1 + isx + x^2} (1 + kx)^2 \exp[-2kx] \\ &= F'(s, k) + iF''(s, k) . \end{aligned} \quad (3.20)$$

Les parties réelles et imaginaires de F sont tracées respectivement sur les figures 3.8a et 3.8b. On trouve les comportements asymptotiques suivants :

- dans la limite basse fréquence ($\omega\tau \ll 1$), F tend vers 0 et l'on retrouve la correction (3.18) pour une interface plane :

$$\tilde{\alpha}_{zz}(\omega \rightarrow 0, z) = -\frac{3a}{16z} \left(\frac{2\eta_1 + 3\eta_2}{\bar{\eta}} \right) .$$

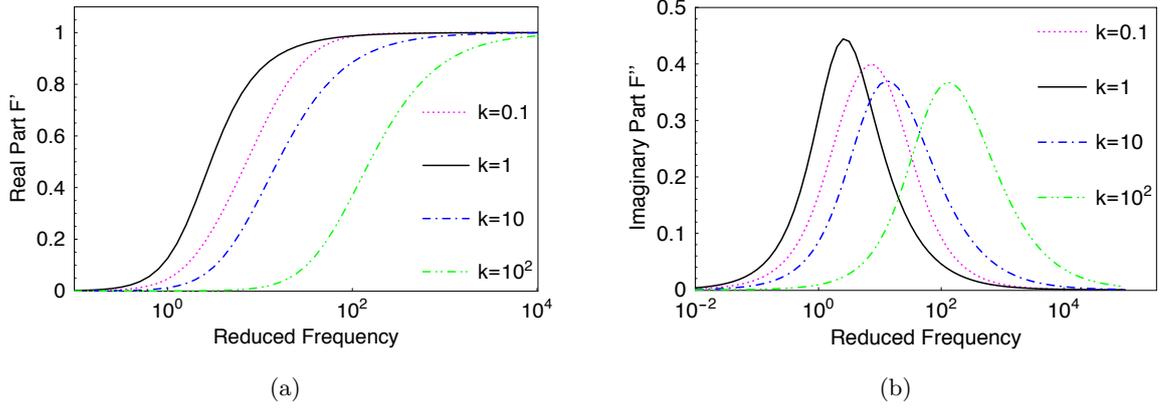


FIG. 3.8: Partie réelle et imaginaire de la correction F en fonction de la fréquence $s = \omega\tau$, pour différentes valeurs de la distance à l'interface $k = z/l_c$.

– dans la limite haute fréquence ($\omega\tau \gg 1$), F tend vers 1 et l'on obtient

$$\tilde{\alpha}_{zz}(\omega \rightarrow \infty, z) = -\frac{3a}{16z} \left(\frac{\eta_1 - \eta_2}{\bar{\eta}} \right).$$

Pour les fréquences intermédiaires, la réponse n'est plus purement visqueuse mais comporte une composante élastique (correspondant à la partie imaginaire F''). Cette contribution est une signature des propriétés élastiques de l'interface. On peut noter qu'elle est maximale pour les fréquences telles que $\omega\tau_c \sim 1$, et qu'elle dépend de la distance à laquelle se trouve la particule de l'interface.

Pour interpréter ces résultats, il est utile de revenir à la définition du temps capillaire $\tau_c \propto \sigma^{-1/2}$. Considérons d'abord la limite $\omega\tau_c \ll 1$: celle-ci coïncide avec la limite d'une interface indéformable $\sigma \rightarrow \infty$. Ceci explique que l'on retrouve $\tilde{\alpha}_{zz}(0, z) = \alpha_{\perp}(z)$ et que la contribution élastique disparaît dans cette limite. Inversement, la limite $\omega\tau_c \gg 1$ coïncide avec la limite $\sigma \rightarrow 0$: la contribution élastique disparaît car la tension de surface effective s'annule dans cette limite.

Discussion

Comme dans le cas d'une membrane fluide, le coefficient de friction d'une particule est modifié au voisinage d'une interface liquide-liquide. Le couplage est d'autant plus important que la tension interfaciale est faible. Il reste néanmoins à observer ces effets de façon expérimentale, ce qui devrait être possible en considérant par exemple des interfaces colloïdales [13], dont la tension est de 6 à 9 ordres de grandeur inférieure aux tensions des interfaces usuelles.

3.4 Conclusion sur la diffusion

Ces différents travaux mettent clairement en évidence que des effets subtils émergent du couplage entre hydrodynamique et fluctuations thermiques. Bien entendu, ceci avait déjà été compris par Einstein et Sutherland il y a plus d'un siècle, mais le développement d'expériences à des échelles de plus en plus petites (pincettes optiques, microfluidique, ...) permet aujourd'hui de tester ces idées au niveau de la molécule unique.

Nous avons ainsi montré que l'application d'un gradient de température a pour effet de mettre en mouvement des particules en suspension. Ce type de réponse à un gradient de champs extérieur est connu depuis longtemps; ainsi, de nombreux travaux ont porté sur l'électrophorèse, dont les applications sont très importantes par exemple en biologie moléculaire. Ces dernières années ont vu se développer de nouvelles études portant cette fois-ci sur la diffusiorèse et la thermophorèse. Les résultats obtenus par Sébastien Fayolle au cours de sa thèse ont permis de mieux appréhender les effets de charge dans le problème de la thermophorèse.

En ce qui concerne la diffusion confinée, j'ai montré que la dissipation visqueuse est modifiée au voisinage d'une interface. Qui plus est, le mouvement brownien d'une particule est fortement couplé aux fluctuations thermiques de l'interface. Ces résultats peuvent avoir des conséquences importantes sur la dynamique de particules biologiques. En effet, il est possible que les constantes de réaction entre un ligand diffusant en volume et son récepteur situé sur une membrane dépendent de plusieurs paramètres : vitesse ou fréquence d'approche, amplitude des fluctuations de la membrane, ... Il serait intéressant de tester ces idées de façon plus précise, en considérant par exemple la cinétique d'adhésion d'une particule sur une surface fluctuante.

Dans le chapitre suivant, je reviens sur cette idée de couplage entre fluctuations et hydrodynamique en discutant les fluctuations hors d'équilibre d'une interface soumise à un écoulement de cisaillement.

3 Diffusion de colloïdes sous champ ou en situation de confinement

4 Propriétés hors d'équilibre des interfaces cisainées

4.1 Présentation de la thématique

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux fluctuations thermiques d'une interface séparant deux fluides. Les travaux pionniers sur ce thème remontent aux origines de la physique statistique puisque ce sont Smoluchovski en 1908 [14] mais surtout Mandelstam en 1913 [15] qui ont compris les premiers qu'une interface est soumise à l'agitation thermique, au même titre qu'une particule brownienne.

La physique des interfaces a connu son "âge d'or" dans les années 60-70, et ce pour deux raisons. D'une part, les interfaces constituent un système modèle pour l'étude des transitions de phases et des phénomènes critiques, domaine qui a connu des avancées spectaculaires durant cette période. D'autre part, les progrès technologiques — et en particulier le développement des lasers — ont permis d'accéder assez facilement au spectre des fluctuations, et donc de comparer directement les prédictions théoriques aux expériences [16].

Ce thème a connu un regain d'intérêt ces dernières années suite à la mise au point de systèmes présentant une tension de surface ultra-faible. Dans les mélanges moléculaires (comme par exemple l'interface eau-air ou eau-huile à température ambiante), la tension est relativement importante, typiquement de l'ordre de la centaine de mN/m. L'idée développée dans le groupe de Lekkerkerker a consisté à étudier une suspension de polymères et de colloïdes : en situation de démixion, l'interface séparant la phase dense en colloïdes de la phase dense en polymères a la particularité de présenter une tension extrêmement faible, de l'ordre du nN/m [13]. Ce gain de plusieurs ordres de grandeur implique que l'amplitude des fluctuations thermiques se situe dans le domaine du micron, alors qu'elle est dans le domaine du nanomètre pour les systèmes moléculaires. Les fluctuations interfaciales sont donc observables par des techniques de microscopie optique, ce qui simplifie énormément l'aspect expérimental. En outre, le diagramme de phase étant contrôlé par les interactions de déplétion entre polymères et colloïdes, la tension de surface et donc l'amplitude des fluctuations sont gouvernées par la composition du système (plutôt que la température). Ceci est illustré sur la figure 4.1 qui montre l'évolution de la rugosité de l'interface suivant la composition du mélange.

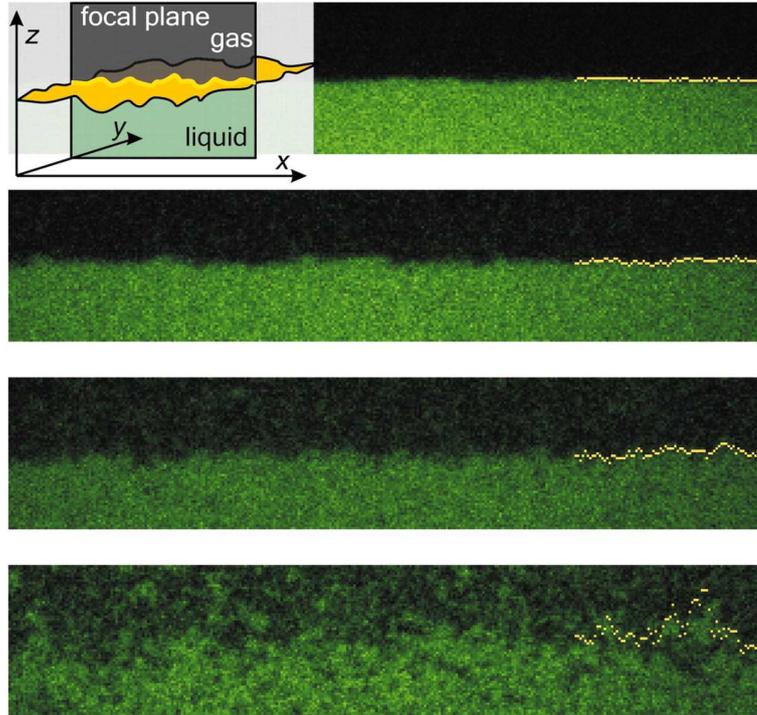


FIG. 4.1: Images instantanées de l'interface dans un mélange polymères/colloïdes, à mesure que l'on s'approche du point critique [13]. La taille des image est de $85 \times 17.5 \mu\text{m}^2$.

À l'aide de ce système, Derks et collaborateurs ont étudié l'évolution des propriétés statistiques d'une interface soumise à un écoulement de cisaillement [17]. Comme on le voit sur la figure 4.2, l'amplitude des fluctuations $\langle h^2 \rangle$ diminue nettement à mesure que le taux de cisaillement augmente. L'objectif de la thèse de Marine Thiébaud, que j'ai encadrée de 2008 à 2011, a consisté à étudier ce problème de façon théorique. Nous avons en premier lieu abordé la question de la stabilité d'un tel écoulement. En effet, on sait qu'une interface soumise à un écoulement de Couette est instable dans la limite où la tension interfaciale est strictement nulle [18]. La question qui se pose alors est de savoir si l'écoulement est fondamentalement stable dès lors que la tension prend une valeur non nulle, même très faible (de l'ordre de quelques nN/m dans le cas de l'expérience), ou bien, si l'écoulement devient instable au-delà d'une valeur seuil du taux de cisaillement. Les principaux résultats concernant la stabilité sont résumés dans la section 4.2. Dans un deuxième temps, nous avons étudié les propriétés statistiques proprement dites. Pour ce faire, nous avons obtenu l'équation décrivant la dynamique des modes de déformation de l'interface. La résolution dans la limite stationnaire montre que l'évolution de $\langle h^2 \rangle$ est gouvernée par un paramètre sans dimension qui fait intervenir uniquement les viscosités des deux fluides, la tension de surface et le taux de cisaillement. Ces résultats sont présentés dans la section 4.3. Enfin, le chapitre se conclut par une discussion dans la section 4.4.

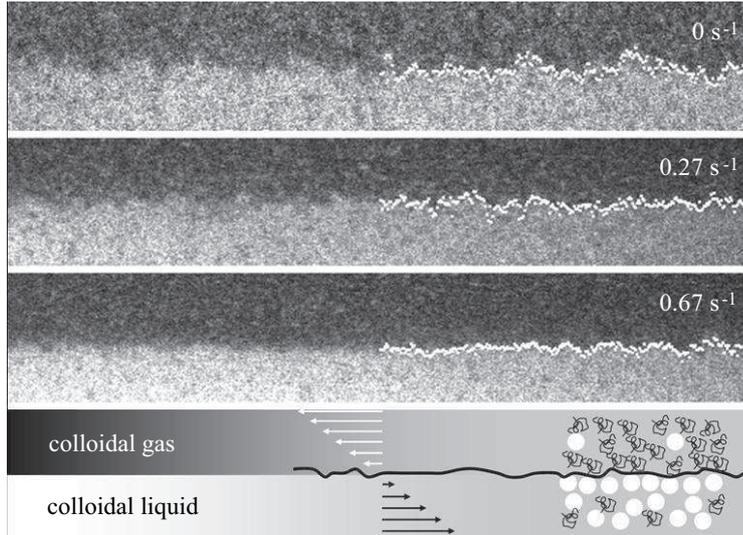


FIG. 4.2: Diminution de la rugosité de l'interface à mesure que le taux de cisaillement augmente [17]. La taille des image est de $106 \times 18 \mu\text{m}^2$.

4.2 Stabilité d'une interface cisailée à bas nombre de Reynolds

4.2.1 Description du système

Le système étudié est représenté schématiquement sur la figure 4.3 : une interface, caractérisée par sa tension σ , sépare deux fluides de densité ρ_1 et ρ_2 et de viscosité η_1 et η_2 , respectivement. L'indice 1 (resp. 2) se rapporte au fluide situé au-dessus (resp. au-dessous) de l'interface. Les fluides sont confinés entre deux parois parallèles au plan horizontal (xOy). On note L_1 et L_2 l'épaisseur des deux couches de fluide. La position de l'interface est repérée par son altitude $z = h(x, y, t)$. On suppose dans la suite que $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1 > 0$, de telle sorte que le système soit stable à l'équilibre. On définit également la viscosité moyenne $\eta = (\eta_1 + \eta_2)/2$, ainsi que la densité moyenne $\rho = (\rho_1 + \rho_2)/2$.

Les fluides sont alors mis en mouvement en déplaçant les parois selon la direction x en sens opposé, respectivement aux vitesses V_1 et V_2 . Le taux de cisaillement appliqué est donc $\dot{\gamma} = (V_1 + V_2)/(L_1 + L_2)$. Cependant, les viscosités des deux fluides étant différentes, le taux de cisaillement dans le fluide 1 ($\dot{\gamma}_1 = V_1/L_1$), diffère de celui dans le fluide 2 ($\dot{\gamma}_2 = V_2/L_2$). On peut alors réécrire le taux de cisaillement appliqué comme une moyenne pondérée par les épaisseurs

$$\dot{\gamma} = \frac{L_1\dot{\gamma}_1 + L_2\dot{\gamma}_2}{L_1 + L_2}. \quad (4.1)$$

Pour la suite, il sera également utile de définir un taux de cisaillement effectif à partir de la

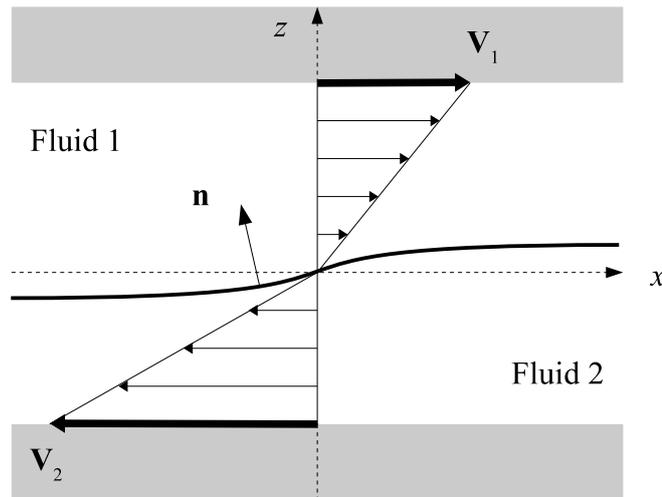


FIG. 4.3: Représentation schématique d'une interface soumise à un écoulement de Couette.

moyenne pondérée par les viscosités

$$\dot{\gamma}_{eff} = \frac{\eta_1 \dot{\gamma}_1 + \eta_2 \dot{\gamma}_2}{\eta_1 + \eta_2}. \quad (4.2)$$

Notons cependant que $\dot{\gamma}$ et $\dot{\gamma}_{eff}$ ne sont pas indépendants du fait de l'égalité $\eta_1 \dot{\gamma}_1 = \eta_2 \dot{\gamma}_2$.

La stabilité de l'écoulement de Couette dans la limite des faibles nombres de Reynolds a été discutée en premier par Yih en 1967 [19]. Si ce sujet a généré une importante littérature depuis les années 80 [20, 21, 22, 23], il a fallu attendre l'article de revue de Charru et Hinch pour qu'émerge récemment une compréhension globale du système [18]. Celle-ci se limite cependant au cas particulier où la tension est strictement nulle : la contribution de Charru et Hinch a consisté essentiellement à mettre en relation les prédictions obtenues précédemment par différents auteurs, et qui correspondaient à de multiples approximations ou limites particulières.

D'un point de vue technique, la difficulté vient du grand nombre de paramètres dont dépend le problème. Une façon de réduire la complexité d'un problème de mécanique des fluides consiste à introduire des nombres sans dimension. Dans le cas qui nous intéresse, la quantité centrale est le nombre capillaire qui compare les effets visqueux avec les effets de tension interfaciale. Le nombre capillaire est défini ici par

$$Ca = \frac{2\eta l_c \dot{\gamma}_{eff}}{\sigma}, \quad (4.3)$$

avec $l_c = \sqrt{\sigma/(\Delta\rho g)}$ la longueur capillaire. Le régime pertinent pour les interfaces colloïdales correspond à la limite des faibles tensions et des grandes viscosités, soit $Ca \gg 1$. En effet, si l'on prend les valeurs de l'expérience de Derks *et al.*, $\sigma \approx 10^{-9}$ N/m, $\eta \approx 10^{-2}$ Pa·s et $l_c \approx 1$ μ m, on peut facilement atteindre des valeurs du nombre capillaire $Ca > 100$ pour des taux de cisaillements $\dot{\gamma}_{eff} > 10$ s $^{-1}$. La stabilité de l'écoulement dans cette limite est discutée dans la section suivante.

4.2.2 Diagramme de stabilité [M. Thiébaud and T. Bickel, *Soft Matter* 7, 7813 (2011)]

Pour analyser la stabilité de l'écoulement, le point de départ est l'équation de Navier-Stokes

$$\rho_i (\partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}) = \eta_i \Delta \mathbf{v} - \nabla p + \rho_i \mathbf{g} , \quad (4.4)$$

avec \mathbf{v} la vitesse, p la pression et \mathbf{g} l'accélération de la pesanteur. On impose également aux fluides la condition d'incompressibilité : $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. On restreint la discussion au cas bi-dimensionnel car, d'après le théorème de Squires, si l'écoulement présente une instabilité celle-ci se développe d'abord à 2 dimensions [24].

Dans le cas d'une interface plane, les champs de vitesse et de pression sont donnés par $\mathbf{v}(z) = \dot{\gamma}_i z \mathbf{e}_x$ et $p(z) = p_0 - \rho_i g z$. Le but est alors d'étudier la stabilité de cette solution. Pour ce faire, on considère une déformation sinusoïdale se propageant le long de l'interface de la forme $h(x, t) = h_k \exp[i(kx - \omega_k t)]$. En supposant que les perturbations qui en résultent sont faible, on peut linéariser et donc résoudre l'équation (4.4) avec les conditions aux limites adéquates (continuité de la vitesse et de contraintes à l'interface). Ce programme est réalisé en faisant les deux hypothèses suivantes :

- on se place dans la limite des grands nombres capillaires $Ca \gg 1$, ce qui revient à considérer des perturbations par rapport au régime suramorti des ondes capillaires.
- on suppose que la longueur d'onde de la perturbation est inférieure à l'épaisseur de l'échantillon, de manière à négliger les effets de bords.

On obtient alors la relation de dispersion qui peut se mettre sous la forme

$$\omega_k = \Omega_k - i\gamma_k , \quad (4.5)$$

où Ω_k et γ_k sont tous deux réels. Dans la suite, on ne discute pas la partie propagative et l'on se concentre uniquement sur le taux de relaxation γ_k . Si $\gamma_k > 0$, une perturbation initiale décroît dans le temps et l'écoulement est stable ; au contraire, l'écoulement est instable si $\gamma_k < 0$.

En l'absence d'écoulement extérieur ($\dot{\gamma} = 0$), le taux de relaxation est donné par

$$\gamma_k^{(0)} = \frac{\sigma}{4\eta k} (k^2 + l_c^{-2}) . \quad (4.6)$$

En particulier, le plus grand temps de relaxation de l'interface correspond au vecteur d'onde $k = l_c^{-1}$: il s'agit du temps capillaire $\tau_c = 2\eta l_c / \sigma$. Lorsque l'écoulement est présent ($\dot{\gamma} > 0$), on peut montrer que le taux de relaxation s'écrit comme la somme de deux contributions :

- une première contribution proportionnelle à $\gamma_k^{(0)}$ et toujours positive, que l'on qualifie de contribution stabilisante.
- une seconde contribution proportionnelle à $\dot{\gamma}$, potentiellement déstabilisante, et dont le signe dépend du rapport des densités $r = \rho_1 / \rho_2$ et du rapport des viscosités $m = \eta_1 / \eta_2$.

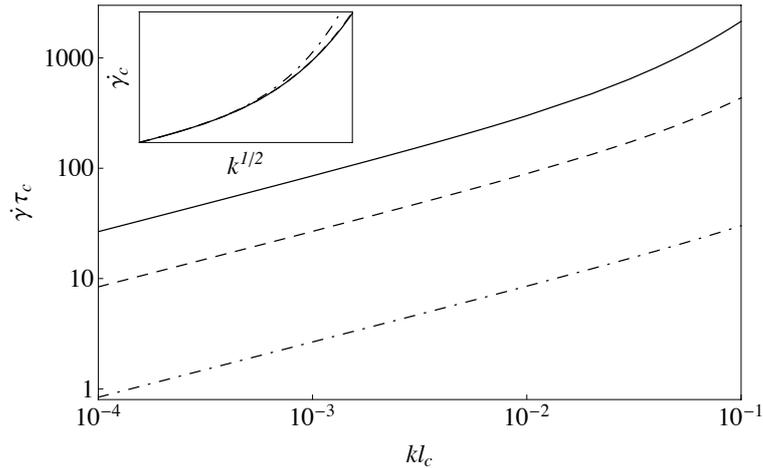


FIG. 4.4: Frontière entre les régions stables et instables, pour $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\eta = 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, et $r = 0.5 < m = 0.75$. Les courbes correspondent à $\sigma = 10^{-7} \text{ N/m}$ (ligne pleine), $\sigma = 10^{-6} \text{ N/m}$ (pointillés longs), et $\sigma = 10^{-5} \text{ N/m}$ (pointillés alternés).

La stabilité de l'écoulement résulte alors d'une compétition subtile entre effets inertiels, visqueux, gravitationnels et de tension.

Bien que l'analyse mathématique soit relativement complexe, l'identification de ces deux contributions — stabilisante et déstabilisante — permet néanmoins de conclure assez simplement quant à la stabilité de l'écoulement. En effet, on trouve au final que l'écoulement est instable dans l'intervalle des paramètres tel que

$$r < m < 1 . \quad (4.7)$$

Autrement dit, il faut que les deux conditions suivantes soient satisfaites :

- la première condition, $\eta_1 < \eta_2$, demande que le fluide le plus dense soit aussi le plus visqueux. Ceci implique en particulier une brisure de pente dans le profil de vitesse, condition qui est généralement nécessaire pour les écoulements à bas nombre de Reynolds.
- la seconde condition, $\nu_1 > \nu_2$, fait intervenir les viscosités cinématiques, quantités qui correspondent également au coefficient de diffusion de la vorticité $\mathbf{w} = \nabla \times \mathbf{v}$. Cette condition implique donc que la vorticité diffuse plus rapidement dans le fluide le plus léger.

Supposons alors que la condition (4.7) soit réalisée. Si l'on réfléchit en terme de vecteur d'onde, on peut montrer que, pour un taux de cisaillement donné, l'instabilité se développe en-dessous d'un vecteur d'onde critique $k_c(\dot{\gamma})$. Inversement, pour un vecteur d'onde donné, l'instabilité se développe au-dessus d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c(k)$. La frontière entre les régions stables et instables est tracée sur la figure 4.4 pour différentes valeurs de la tension.

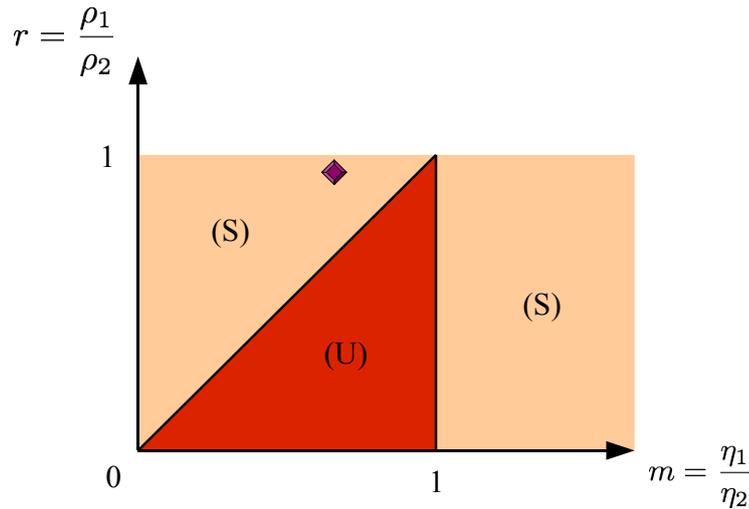


FIG. 4.5: Diagramme de stabilité de l'écoulement dans la limite des grands nombres capillaires. Le losange violet correspond au point A de l'expérience de Derks et collaborateurs [17].

4.2.3 Discussion

Le diagramme de stabilité est représenté sur la figure 4.5. Dans le cas de l'expérience de Derks *et al.*, le rapport des viscosités est $m_{exp} \approx 0.66$: étant donné que le fluide le plus dense est également le plus visqueux, l'écoulement est susceptible d'être instable. En ce qui concerne les densités, la différence $\Delta\rho \approx 0.038 \text{ kg/m}^{-3}$ ne représente que quelques % de la masse volumique du solvant ($\rho \approx 0.9 \text{ kg/m}^{-3}$), de telle sorte que le rapport des densités soit légèrement inférieur à l'unité : $r_{exp} \approx 1 - \Delta\rho/\rho \approx 0.96$. On peut donc conclure que $m_{exp} < r_{exp}$, et l'on s'attend au final à ce que l'écoulement demeure stable même pour les grands taux de cisaillement.

Avant de conclure sur cette section, il est intéressant de noter le double rôle joué par la viscosité, qui peut avoir à la fois :

- un effet stabilisant *via* la viscosité moyenne qui contrôle la relaxation des modes suramortis en l'absence d'écoulement,
- mais également un effet déstabilisant *via* le contraste de viscosité entre les deux fluides, qui induit la brisure de pente dans le profil de vitesse (condition nécessaire de l'instabilité).

Il se trouve qu'il en est de même de la densité. En effet, cette quantité peut avoir à la fois :

- un effet stabilisant *via* la différence de densité et la contribution gravitationnelle,
- mais également un effet déstabilisant *via* la densité moyenne qui contrôle l'importance de la contribution inertielle.

Cette double dualité résume parfaitement la complexité du système étudié.

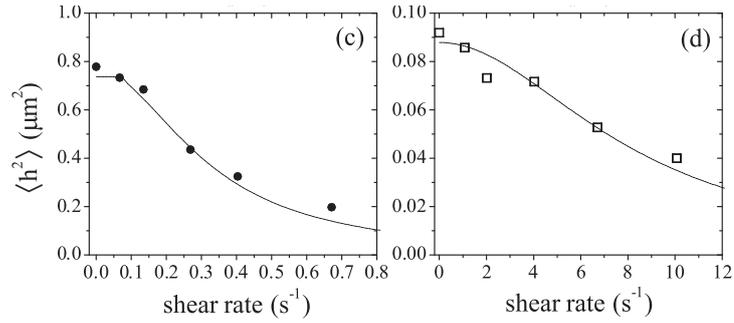


FIG. 4.6: Rugosité de l'interface en fonction du taux de cisaillement, pour $\sigma = 2.5 \times 10^{-9}$ N/m (point A, à gauche) et $\sigma = 36 \times 10^{-9}$ N/m (point B, à droite) [17]. La ligne pleine correspond au modèle de Derks *et al.*

4.3 Fluctuations d'une interface soumise à un écoulement de Couette

4.3.1 Modèle phénoménologique de Derks et collaborateurs

Maintenant que nous avons identifié les conditions de stabilité, voyons comment évolue l'amplitude des fluctuations avec l'écoulement. Expérimentalement, Derks et collaborateurs mesurent une forte diminution du déplacement quadratique moyen de l'interface avec le cisaillement comme on le voit sur la figure 4.6. Pour expliquer ces observations, les auteurs proposent l'analyse suivante :

- en l'absence de cisaillement, un mode de déformation de l'interface de vecteur d'onde q décroît vers l'équilibre avec le temps de relaxation

$$\tau_q = \tau_c \frac{ql_c}{1 + (ql_c)^2} . \quad (4.8)$$

- lorsque l'interface est cisillée, tous les modes ne sont pas couplés de la même façon à l'écoulement. L'hypothèse proposée consiste à dire que les modes les plus perturbés par l'écoulement sont ceux qui ont le temps de relaxation le plus long. Derks et collaborateurs proposent donc de calculer le déplacement quadratique moyen à partir du spectre de fluctuations à l'équilibre, mais en excluant les modes qui vérifient

$$\dot{\gamma}\tau_q > 1 . \quad (4.9)$$

Ceci définit donc un intervalle, représenté sur la figure 4.7, de vecteurs d'onde qui sont exclus de la somme sur les modes. On voit sur la figure 4.6 que cet argument “avec les mains” semble fonctionner parfaitement, qui plus est sans paramètre ajustable ! On peut néanmoins se demander si cet accord n'est pas fortuit : en effet, s'il est clair que les modes les plus perturbés doivent vérifier une relation du type $\dot{\gamma}\tau_q > \mathcal{O}(1)$, il n'y a aucune raison que la constante soit

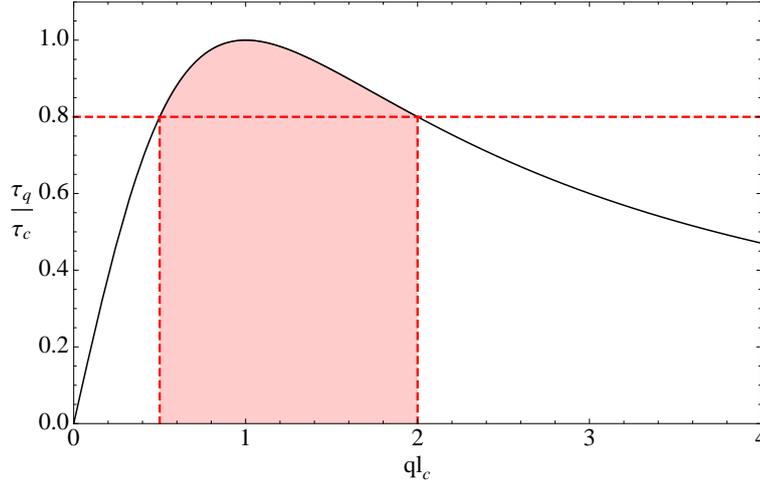


FIG. 4.7: Temps de relaxation en fonction du vecteur d'onde. Dans le modèle de Derks *et al.*, on suppose que les modes tels que $\dot{\gamma}\tau_q > 1$ sont “gelés”, et qu'ils ne participent donc pas au spectre des fluctuations (zone en rouge sur le schéma, ici pour $\dot{\gamma}\tau_c = 0.8$).

exactement égale à l'unité. De plus, même si leur déplacement quadratique moyen est fortement diminué, ces modes doivent contribuer de façon non négligeable au spectre des fluctuations. Nous avons donc décidé de reconsidérer ce problème en partant d'une analyse hydrodynamique.

4.3.2 Modèle d'hydrodynamique fluctuante [M. Thiébaud and T. Bickel, *Phys. Rev. E* 81, 031602 (2010)]

Le système considéré est toujours celui de la figure 4.3. La différence avec le paragraphe 4.2.2 est que l'on néglige maintenant les effets inertiels. Le but étant de décrire les fluctuations thermiques en situation hors de l'équilibre, on tient compte des fluctuations directement au niveau de l'hydrodynamique. L'écoulement est donc solution de la version stochastique de l'équation de Stokes

$$\eta_i \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \rho_i \mathbf{g} + \nabla \cdot \mathbf{s} = \mathbf{0} , \quad (4.10)$$

que l'on résout toujours avec la condition d'incompressibilité $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Dans l'équation (4.10), \mathbf{s} est la partie aléatoire du tenseur de stress, de valeur moyenne nulle et de variance [25, 26]

$$\langle s_{\mu\nu}(\mathbf{r}, t) s_{\mu'\nu'}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T \eta_i (\delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') . \quad (4.11)$$

Bien que l'équation (4.10) soit linéaire, le problème à résoudre se trouve être fondamentalement non-linéaire du fait des conditions aux limites. En effet, les conditions de continuité de la vitesse et des contraintes doivent être imposées à la position instantanée de l'interface, en $z = h(x, y, t)$. Pour contourner cette difficulté, nous partons de l'hypothèse que le gradient de déformation de l'interface reste faible : on peut donc définir un “petit” paramètre ε tel que

4 Propriétés hors d'équilibre des interfaces cisillées

$h(x, y, t) = \varepsilon u(x, y, t)$, avec $u(x, y, t) \sim \mathcal{O}(1)$. On développe ensuite le champ de vitesse et de pression en puissance de ε

$$\begin{aligned} \mathbf{v} &= \mathbf{v}^{(0)} + \varepsilon \mathbf{v}^{(1)} + \varepsilon^2 \mathbf{v}^{(2)} + \dots \\ p &= p^{(0)} + \varepsilon p^{(1)} + \varepsilon^2 p^{(2)} + \dots, \end{aligned}$$

chaque ordre étant solution de l'équation linéaire de Stokes. Le couplage entre les différents ordres provient alors des conditions aux limites en $z = \varepsilon u(x, y, t)$, que l'on développe également en puissance de ε . On obtient d'abord la solution à l'ordre 0, dont dépend la solution à l'ordre 1, dont dépend à son tour la solution à l'ordre 2, etc ...

Au final, on obtient l'équation d'évolution temporelle de l'interface en imposant que la vitesse de l'interface soit égale à la vitesse normale du fluide en $z = h(x, y, t)$. À l'ordre 2, on trouve que les modes de fluctuation $h(\mathbf{q}, t)$ vérifient une équation de type Langevin

$$\partial_t h(\mathbf{q}, t) = -\frac{1}{\tau_q} h(\mathbf{q}, t) - i\dot{\gamma}_{eff} \int \frac{d^2 \mathbf{k}}{(2\pi)^2} k_x h(\mathbf{k}, t) h(\mathbf{q} - \mathbf{k}, t) + \varphi(\mathbf{q}, t), \quad (4.12)$$

où τ_q est le temps de relaxation à l'équilibre défini en (4.8). Le terme de bruit $\varphi(\mathbf{q}, t)$ suit également la distribution d'équilibre, dont la valeur moyenne est nulle et la variance donnée par¹

$$\langle \varphi(\mathbf{q}, t) \varphi(\mathbf{q}', t') \rangle = \frac{k_B T}{2\eta q} \delta(t - t') (2\pi)^2 \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}'). \quad (4.13)$$

L'équation (4.12) montre que le couplage avec l'écoulement est une contribution *non linéaire*, dont l'interprétation est cependant relativement simple. En effet, la déformation étant advectée par l'écoulement selon la direction x , on s'attend à ce que la dérivée temporelle dans l'équation d'évolution d'équilibre soit remplacée par la dérivée totale

$$\partial_t h \rightarrow \partial_t h + v^{(0)} \partial_x h,$$

la vitesse $v^{(0)}$ étant évaluée en $z = h$. Bien sûr, si les viscosités des deux fluides sont égales, la pente du profil de vitesse est continue et $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 = \dot{\gamma}_{eff}$. Il n'y a donc pas d'ambiguïté : la dérivée totale s'écrit $\partial_t h + \dot{\gamma} h \partial_x h$, ce qui conduit à l'intégrale de convolution de l'équation (4.12) dans l'espace de Fourier. Cependant, la situation est plus subtile lorsque $\eta_1 \neq \eta_2$: dans ce cas la vitesse évaluée en $z = h$ est égale à $v^{(0)} = \dot{\gamma}_1 h$ si $h \geq 0$, alors qu'elle prend la valeur $v^{(0)} = \dot{\gamma}_2 h$ si $h \leq 0$. Ce raisonnement conduit clairement à une incohérence, qui ne peut être levée que par le calcul hydrodynamique complet.

Il est intéressant de noter que le taux de cisaillement ressenti par l'interface, $\dot{\gamma}_{eff}$, diffère du taux de cisaillement appliqué $\dot{\gamma}$. Une conséquence importante est que, pour une valeur de $\dot{\gamma}$ donnée, il suffit de jouer sur la *géométrie* du système (*i.e.*, sur le rapport L_1/L_2) pour modifier $\dot{\gamma}_{eff}$ et donc l'amplitude du couplage écoulement/fluctuations.

¹Dans ce paragraphe, on considère les transformées de Fourier des différentes grandeurs plutôt que leur décomposition en série de Fourier. C'est la raison pour laquelle les corrélations font intervenir des termes proportionnels à $(2\pi)^2 \delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}')$.

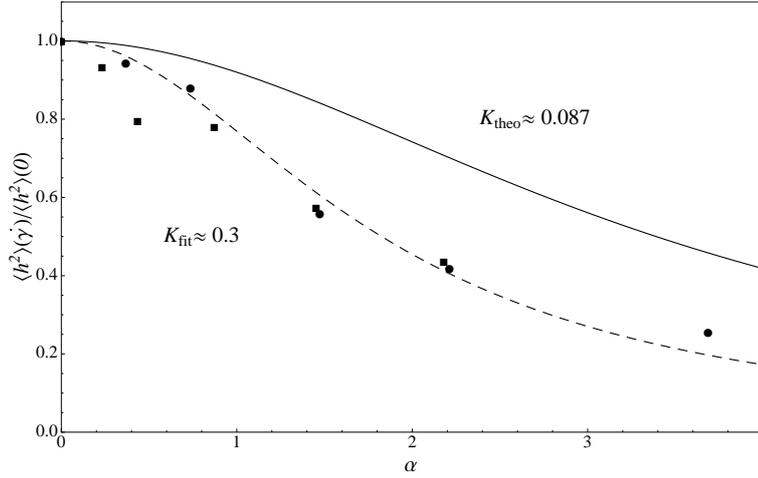


FIG. 4.8: Déplacement quadratique moyen en fonction du taux de cisaillement adimensionné, pour $\sigma = 2.5 \times 10^{-9}$ N/m (cercles) et $\sigma = 36 \times 10^{-9}$ N/m (carrés).

À partir de l'équation (4.12), il est *a priori* possible d'obtenir toutes les propriétés statistiques du système. L'étude des propriétés stationnaires montre en particulier que le couplage avec l'écoulement est maximum pour les modes tels que $ql_c \sim 1$. Lorsque le cisaillement n'est "pas trop grand", on peut développer le déplacement quadratique moyen en puissance de $\dot{\gamma}_{eff}$. On obtient à l'ordre dominant

$$\begin{aligned} \langle h^2 \rangle &= \langle h^2 \rangle_0 (1 - K\alpha^2 + \dots) \\ &\simeq \langle h^2 \rangle_0 \frac{1}{1 + K\alpha^2}, \end{aligned} \quad (4.14)$$

où $\langle h^2 \rangle_0$ est l'amplitude des fluctuations à l'équilibre

$$\langle h^2 \rangle_0 = \frac{k_B T}{2\pi\sigma} \ln(l_c/a),$$

avec a une longueur microscopique. Dans l'expression (4.14), K une constante numérique et α le paramètre de contrôle sans dimension donné par

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_B T}{\sigma l_c^2}} \times \dot{\gamma}_{eff} \tau_c = 2\eta \dot{\gamma}_{eff} \frac{(k_B T)^{1/2}}{\sigma^{3/2}}. \quad (4.15)$$

Les données expérimentales sont comparées à la prédiction théorique sur la figure 4.8, où l'on trace les données des deux expériences (déjà présentées sur figure 4.6) en fonction du paramètre adimensionné α . On voit en particulier que les données se placent bien sur la même courbe. Cependant, l'ajustement de la courbe théorique donne une valeur de K environ 3 fois plus importante que la prédiction $K \approx 0.087$.

4.3.3 Discussion

Avant d'entamer la discussion, il est important de préciser que tous les paramètres expérimentaux ont été mesurés de façon indépendante (soit par les propriétés d'équilibre, soit par la mesure directe du profil de vitesse). De fait, il est plutôt décevant que la constante tirée de l'ajustement des données diffère de la valeur théorique, même si l'ordre de grandeur reste raisonnable. Cependant, le déplacement quadratique moyen n'est pas la seule grandeur qui ait été mesurée. Derks et collaborateurs ont également étudié l'évolution des corrélations dans la direction de l'écoulement, avec comme conclusion que la longueur de corrélation *augmente* avec le taux de cisaillement. Or, il se trouve que l'analyse théorique prédit au contraire une *décroissance* de la longueur de corrélation, en accord avec des simulations numériques [27, 28].

Il est donc possible que l'analyse présentée plus haut soit passée à côté d'un phénomène physique important, et/ou, que l'une des hypothèses du modèle ne soit pas satisfaite par les interfaces colloïdales. En particulier, il semble plausible que l'épaisseur de l'interface joue un rôle crucial dans ce problème. En effet, le modèle suppose que l'interface soit une surface mathématique, d'épaisseur strictement nulle. Or en pratique l'interface entre les deux phases est caractérisée par une épaisseur finie, de l'ordre de plusieurs tailles particulières, et est certainement très sensible à l'écoulement extérieur. La tension de surface étant directement liée à l'épaisseur du profil de concentration [29], on s'attend donc à une dépendance de σ avec le taux de cisaillement. Une réduction de l'épaisseur avec le cisaillement impliquerait alors une *augmentation* de la tension de surface, qui permettrait d'expliquer les désaccords entre théorie et expérience.

Afin de tester cette idée, nous avons entamé une collaboration avec Thierry Biben du LPMCN à Lyon. Nous développons pour cela une approche numérique par des techniques de champ de phase, dans le but de décrire le couplage entre le profil de concentration et l'écoulement. Les simulations sont actuellement en cours.

4.4 Conclusion sur les fluctuations hors d'équilibre

La principale difficulté théorique lorsque l'on considère un système maintenu loin de l'équilibre est que l'on ne dispose plus des théorèmes de la physique statistique (équipartition, fluctuation-dissipation) pour caractériser le bruit thermique. Certes, plusieurs généralisations ont été proposées ces dernières années, résultats que l'on regroupe sous la dénomination de "théorèmes de fluctuations". Le caractère prédictif des théorèmes de fluctuations reste cependant limité, malgré leur vérification dans un petit nombre d'expériences.

Dans ce travail, nous avons choisi de suivre une approche différente en considérant un système suffisamment simple pour que l'on puisse déterminer à la fois les fluctuations et la dissipation, en partant des équations de l'hydrodynamique fluctuante. La comparaison avec les données expérimentales semble indiquer que le système n'est finalement pas si simple que cela, soulevant ainsi un certain nombre de questions qui restent à élucider.

5 Perspectives

J'ai résumé dans les chapitres précédents l'essentiel de mes travaux de recherche sur la période 2003-2011, en essayant de mettre en évidence une certaine cohérence quant à l'évolution des thèmes et des problématiques étudiés. Bien entendu, un certain nombre de questions restent en suspend et mériteraient d'être approfondies. D'un autre côté, la rédaction du mémoire d'Habilitation constitue aussi l'opportunité de réfléchir à de nouveaux thèmes de recherche. Dans ce chapitre, je décris les projets que je souhaite mener à bien dans les années à venir. J'aborde tout d'abord les prolongements que j'entends développer sur les fluctuations des membranes et interfaces. Je présente ensuite une nouvelle thématique qui concerne les notions de chiralité et d'hélicité en physique de la matière molle.

5.1 Fluctuations des vésicules cisailées

Mes travaux sur les fluctuations hors d'équilibre des interfaces m'ont permis d'acquérir une certaine expertise sur les couplages écoulements-fluctuations. Je compte mettre à profit ces notions afin d'étudier d'autres situations pertinentes du point de vue expérimental, en m'intéressant plus précisément aux fluctuations de vésicules cisailées.

On ne dispose à l'heure actuelle que de très peu de données expérimentales concernant les fluctuations hors d'équilibre des interfaces (au sens large) soumises à un écoulement. Ceci peut paraître surprenant au regard de l'importance des écoulements dans les procédés industriels impliquant des objets de la matière molle. On comprend cependant que la mise au point d'expériences de cisaillement sur des objets uniques demeure extrêmement complexe.

Dans le cas des vésicules, on dispose néanmoins d'une étude très détaillée réalisée il y a quelques années par Fa et ses collaborateurs [30]. Le principe de l'expérience est présenté sur la figure 5.1 : une vésicule géante, dont le rayon est compris entre 10 et 100 μm , est maintenue à l'aide d'une micropipette entre deux surfaces horizontales séparées d'une distance de l'ordre du mm. Un dispositif piézo-électrique permet alors d'appliquer à la surface supérieure un mouvement oscillant, dont l'amplitude est de l'ordre du micron et la fréquence de l'ordre du Hz.

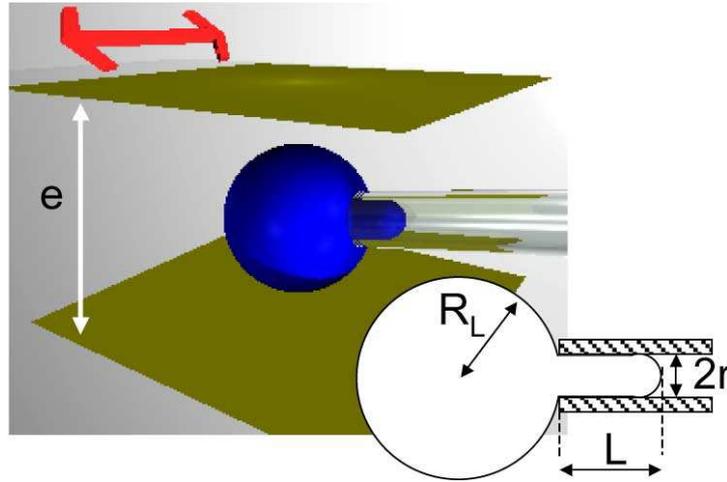


FIG. 5.1: Représentation schématique de l'expérience réalisée par Fa et collaborateurs [30]. Une vésicule est maintenue à l'aide d'une micropipette, alors que la surface supérieure est mise en mouvement par un dispositif piézo-électrique.

Dans une expérience de micropipette, on mesure l'excès d'aire relatif $\alpha = (A - A^a)/A^a$, où A^a est l'aire apparente observée au microscope, et A l'aire réelle de la membrane qui inclut la surface "cachée" dans les fluctuations thermiques. L'excès d'aire α est directement relié à la quantité de matière aspirée dans la micropipette. Plusieurs modes opératoires sont possibles. Dans le cas où la dépression appliquée par la micropipette est constante, les auteurs observent que l'excès d'aire relatif augmente linéairement avec le taux de cisaillement – voir la figure 5.2. Les valeurs expérimentales peuvent être interprétées en invoquant une dépendance en $\dot{\gamma}$ de la rigidité de courbure, selon la loi

$$\kappa(\dot{\gamma}) = \frac{\kappa(0)}{1 + \dot{\gamma}\tau}, \quad (5.1)$$

avec $\kappa(0) \approx 22 k_B T$ la valeur à l'équilibre. L'ajustement des données met en évidence un temps de relaxation $\tau \approx 143$ s.

Les résultats de cette expérience posent plusieurs questions. Tout d'abord, le temps de relaxation mesuré – de l'ordre de la centaine de secondes – est largement supérieur aux échelles de temps caractéristiques du système. En effet, le temps de relaxation associé aux fluctuations d'une vésicule est $\tau_\kappa = \eta R^3/\kappa$, avec η la viscosité du solvant et R le rayon de la vésicule. Or il se trouve que ce temps est inférieur à la seconde pour $R = 20 \mu\text{m}$. Ensuite, les effets mesurés dans le cas d'un mouvement oscillant sont très différents des prédictions théoriques (correspondant au cas stationnaire [31]). En effet, les expériences mettent en évidence un comportement linéaire des grandeurs avec le taux de cisaillement, alors que la théorie prédit des corrections quadratiques dans le cas des écoulements stationnaires.

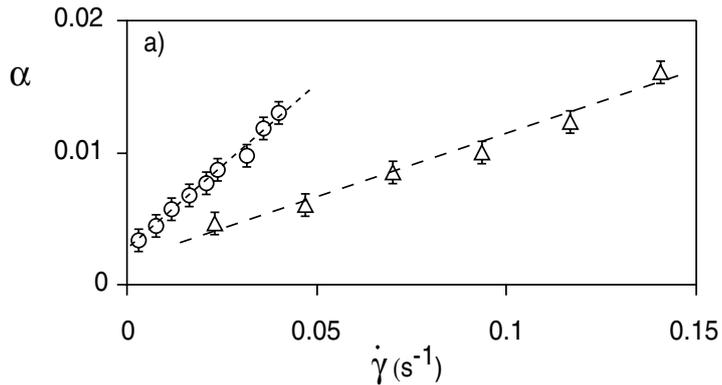


FIG. 5.2: Variation de l'excès d'aire relatif en fonction du taux de cisaillement, dans une expérience à amplitude fixée (O) et à fréquence fixée (Δ).

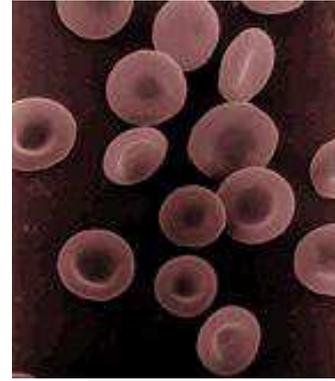


FIG. 5.3: Globules rouges en suspension.

On se propose donc de reprendre l'analyse théorique de ces questions, en tenant compte du caractère oscillant de l'écoulement. Cette étude constitue un prolongement naturel de mes travaux récents sur les fluctuations des interfaces [32, 33]. Il serait particulièrement ainsi intéressant d'étudier la transition entre le comportement "basse fréquence" – où l'on attend une correction quadratique – et le comportement "haute fréquence" – où l'on observe une correction linéaire.

Une seconde question à élucider concerne le temps de relaxation mesuré, qui est bien supérieur aux temps caractéristiques du système. Une piste suggérée par les auteurs consiste à prendre en compte de façon rigoureuse le couplage entre les fluctuations thermiques et l'écoulement, et plus particulièrement les effets de confinement.

À plus long terme, il pourrait également être intéressant d'étudier les fluctuations hors d'équilibre de vésicules non sphériques. En effet, les physiciens tentent depuis plusieurs années de modéliser le comportement des globules rouges dans les écoulements sanguins [34, 35]. Ces derniers ayant la forme de disques biconcaves (voir la figure 5.3), les couplages entre les fluctuations de forme et l'écoulement doit certainement se traduire par des comportements originaux.

5.2 Hélicité et chiralité dans les systèmes auto-assemblés

Parallèlement à l'étude des propriétés hors d'équilibre des interfaces, je souhaite me consacrer à de nouvelles thématiques de recherche. J'envisage ainsi d'orienter mes travaux vers l'étude des effets de chiralité dans les systèmes de la matière molle. Si l'importance de la chiralité est clairement établie en chimie et en biologie, cette question demeure plus anecdotique en physique de la matière condensée. Néanmoins, des études récentes portant sur la séparation de molécules chirales par des méthodes physiques [36, 37] ou sur les processus de transfert

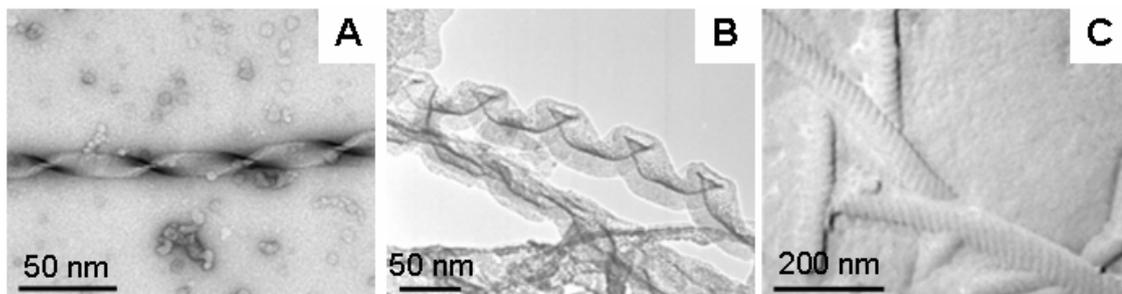


FIG. 5.4: Morphologies des assemblages observés dans un mélange tensioactif achiral/contre-ion chiral [40] : rubans torsadés (A), rubans hélicoïdaux (B), et structures tubulaires (C).

de chiralité [38, 39] illustrent l'intérêt croissant des physiciens envers cette thématique. Je me propose ainsi d'étudier les questions d'hélicité et de chiralité dans les systèmes auto-assemblés de molécules amphiphiles.

5.2.1 Présentation de la thématique

Le monde biologique s'organise autour d'édifices supramoléculaires dont la structure et les fonctions sont parfaitement définies. Afin de tirer parti de la richesse de ces systèmes, les travaux concernant les matériaux "biomimétiques" se sont intensifiés au cours de la dernière décennie. L'élaboration d'architectures supramoléculaires dotées de propriétés structurales et fonctionnelles déterminées constitue aujourd'hui l'un des enjeux majeurs en science des matériaux.

Dans ce contexte, Reiko Oda et son équipe du CBMN (UMR 5248, Université Bordeaux 1) ont montré que des architectures de morphologie hélicoïdale peuvent être obtenues par assemblage de molécules amphiphiles non chirales, en présence de contre-ions chiraux [41, 42, 43]. Les tailles de ces structures "mésoscopiques" varient de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. L'originalité des systèmes vient du fait que l'hélicité observée à grande échelle découle directement des propriétés de chiralité au niveau moléculaire : on parle alors de *transfert de chiralité*.

5.2.2 Projet de recherche

Je me propose d'étudier le transfert de chiralité entre les composants moléculaires et leurs assemblages supramoléculaires. L'objectif de ce travail consiste à mettre en œuvre les outils de modélisation de la matière molle afin d'aborder un certain nombre de questions que je détaille maintenant.

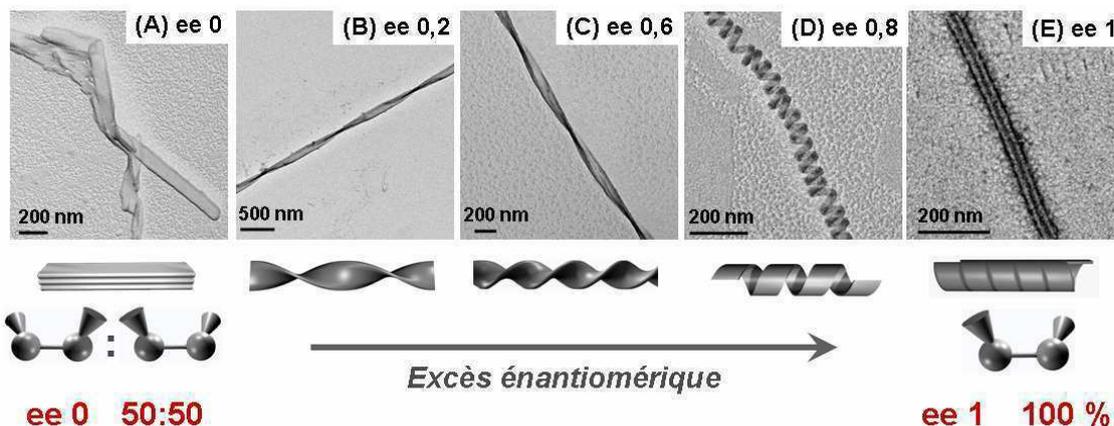


FIG. 5.5: Morphologie des assemblages en fonction de l'excès énantiomérique [40].

Contrôle réversible des morphologies

Les transitions entre morphologies sont gouvernées par un petit nombre de paramètres : température, composition, excès énantiomérique des molécules chirales ... Ce dernier paramètre est particulièrement intéressant car il est possible, en jouant sur le rapport de population des deux énantiomères, de contrôler de façon très fine la structure et l'hélicité de l'assemblage.

Du point de vue de la modélisation, les différentes morphologies présentées sur la Fig. 5.5 peuvent être expliquées, dans une certaine mesure, par des considérations énergétiques [44, 45]. La richesse des diagrammes de phase dépend alors du nombre de paramètres dans les modèles. Si certains de ces paramètres sont aisément mesurables par ailleurs (par exemple, le module de courbure des membranes), il n'en va pas de même des constantes de couplage qui gouvernent les changements de morphologie. Ces constantes sont généralement introduites de façon *ad hoc* dans l'expression de l'énergie. Il est alors nécessaire de supposer un lien entre constantes de couplage et paramètres expérimentaux [44]. Bien entendu, cette stratégie implique autant de paramètres ajustables afin de pouvoir interpréter les données. Il serait donc souhaitable de mieux caractériser les couplages dans le but d'obtenir une description véritablement quantitative des transitions de morphologie.

Pour ce faire, je compte mettre à profit mes travaux sur l'énergie de surface des bicouches lipidiques (voir à ce sujet l'article de revue [46]). En effet, il est possible d'obtenir l'énergie effective (et donc les constantes de couplage) d'une bicouche en interaction avec des polymères, des colloïdes ou des particules chargées. Il s'agit ici d'adapter les outils développés pour les membranes fluides au cas des bicouches présentant en plus un ordre interne nématique. L'originalité de ce travail consistera à prendre également en compte le caractère chiral des molécules.

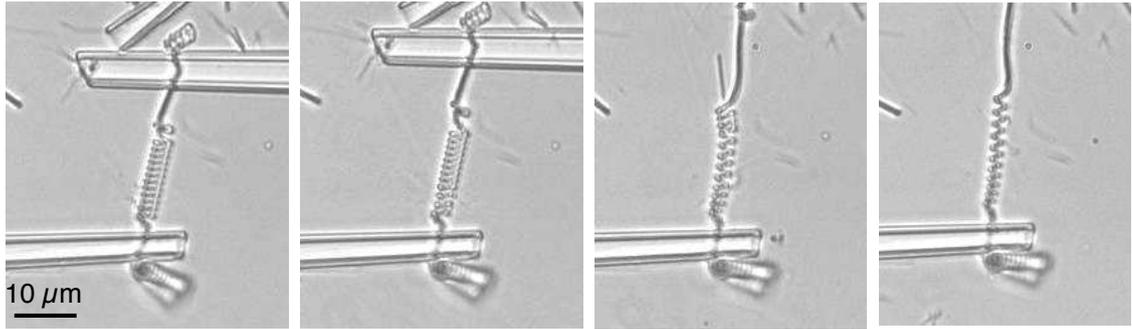


FIG. 5.6: Expérience de mesure de force sur des hélices auto-assemblées [40].

Propriétés mécaniques des hélices supramoléculaires

On peut également envisager d'étudier les propriétés mécaniques des micro-hélices. En effet, bien que ces matériaux auto-assemblés constituent en eux-même des objets d'étude très intéressants, leur développement est surtout guidé par les applications potentielles.

La réponse mécanique des hélices a ainsi pu être étudiée à l'aide d'un dispositif de micropipettes présenté sur la figure 5.6. Les mesures de déflexion en réponse à une force calibrée (typiquement de l'ordre du nanoNewton) permettent de remonter à la constante de raideur du micro-ressort [40]. La modélisation de ces expériences devraient permettre d'obtenir des informations quantitatives quant aux forces internes qui maintiennent ces structures.

Etude des effets dynamiques et cinétiques

Pour aller plus loin dans la compréhension du phénomène de transfert de chiralité, il semble naturel de considérer les propriétés dynamiques de ces systèmes. Par exemple, on peut induire des cascades de transitions de morphologie caractérisées par une cinétique qu'il serait intéressant de modéliser [40]. On pourrait également étudier la cinétique de croissance des hélices, qui a fait l'objet récemment d'un travail expérimental minutieux [43].

5.2.3 Conclusion

Dans les systèmes auto-organisés, les transitions entre architectures sont contrôlées aussi bien par des paramètres structuraux (nature des tensioactifs, du solvant, des contre-ions) que par des paramètres expérimentaux (température, concentrations, temps de vieillissement des échantillons. . .). La compréhension des mécanismes physiques sous-jacents au transfert de chiralité apparaît donc comme une étape fondamentale dans la conception de structures dont l'hélicité et la chiralité sont modulables.

6 Liste des publications

- [P1] “Grafted polymers are miniaturized pressure tool”, T. Bickel, C.M. Marques and C. Jeppesen, *C. R. Acad. Sci. (Paris) Série IV* **1**, 661 (2000).
- [P2] “Pressure patches for membranes : the induced pinch of a grafted polymer”, T. Bickel, C.M. Marques and C. Jeppesen, *Phys. Rev. E* **62**, 1124 (2000).
- [P3] “Local entropic effects of polymers grafted to soft interfaces”, T. Bickel, C. Jeppesen and C.M. Marques, *Eur. Phys. J. E* **4**, 33 (2001).
- [P4] “Scale-dependent rigidity of polymer-ornamented membranes”, T. Bickel and C.M. Marques, *Eur. Phys. J. E* **9**, 349 (2002).
- [P5] “The nuclear pore complex mystery and anomalous diffusion in reversible gels”, T. Bickel and R. Bruinsma, *Biophys. J.* **83**, 3079 (2002).
- [P6] “Depletion forces near a soft surface”, T. Bickel, *J. Chem. Phys.* **118**, 8960 (2003).
- [P7] “Wrapping of a spherical colloid by a fluid membrane”, M. Deserno and T. Bickel, *EPL* **62**, 767 (2003).
- [P8] “Statistical mechanics of a colloidal suspension in contact with a fluctuating membrane”, T. Bickel, M. Benhamou and H. Kaïdi, *Phys. Rev. E* **70**, 051404 (2004).
- [P9] “Surface-mediated attraction between colloids”, H. Kaïdi, T. Bickel and M. Benhamou, *EPL* **69**, 15 (2005).
- [P10] “Thermodiffusion of charged micelles”, S. Fayolle, T. Bickel, S. Le Boiteux and A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 208301 (2005).
- [P11] “Brownian motion near a liquid-like membrane”, T. Bickel, *Eur. Phys. J. E* **20**, 379 (2006).
- [P12] “Entropic interactions in soft nanomaterials”, T. Bickel and C.M. Marques, *J. Nanosci. Nanotech.* **6**, 2386 (2006).
- [P13] “A note on confined diffusion”, T. Bickel, *Physica A* **377**, 24 (2007).
- [P14] “Erratum to : A note on confined diffusion”, T. Bickel, *Physica A* **381**, 532 (2007).
- [P15] “Aggregation of colloids near a fluid membrane”, A. Bendouch, H. Kaïdi, T. Bickel and M. Benhamou, *J. Stat. Mech.* P01016 (2007).
- [P16] “Hindered mobility of a particle near a soft interface”, T. Bickel, *Phys. Rev. E* **75**, 041403 (2007).
- [P17] “Thermodiffusion of charged colloidal particles”, S. Fayolle, T. Bickel, and A. Würger, *Phys. Rev. E* **77**, 041404 (2008).

6 Liste des publications

- [P18] “Cryo-electron tomography of nanoparticle transmigration into liposome”, O. Le Bihan, P. Bonnafous, L. Marak, T. Bickel, S. Trépout, S. Mornet, F. De Haas, H. Talbot, J.-C. Taveau and O. Lambert, *J. Struct Biol.* **168**, 419 (2009).
- [P19] “Nonequilibrium fluctuations of an interface under shear”, M. Thiébaud and T. Bickel, *Phys. Rev. E* **81**, 031602 (2010).
- [P20] “On the stability of an interface with ultra-low tension under shear”, M. Thiébaud and T. Bickel, *Soft Matter* **7**, 7813 (2011).

Bibliographie

- [1] I. Koltover, J. O. Rädler, and C. R. Safinya, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1991 (1999)
- [2] C. Dietrich, M. Angelova, and B. Pouligny, *J. Phys. II (France)* **7**, 1651 (1997)
- [3] O. Le Bihan, *Etude par microscopie électronique des mécanismes d'action de vecteurs synthétiques pour le transfert de gènes*, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2009)
- [4] L. Miao, B. Fourcade, M. Rao, M. Wortis, and R. K. P. Zia, *Phys. Rev. A*, **43**, 6843 (1991)
- [5] W. Sutherland, *Phil. Mag.* **9**, 781 (1905)
- [6] A. Einstein, *Ann. Phys.* **17**, 549 (1905)
- [7] A. Würger, *Rep. Prog. Phys.* **73**, 126601 (2010)
- [8] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Colloidal Dispersions* (Dover, Mineola, 2003)
- [9] J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics : With Special Applications to Particulate Media* (Kluwer, Dordrecht, 1983)
- [10] G. M. Wang, R. Prabhakar, and E. M. Sevick, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 248303 (2009)
- [11] C. Fradin, A. Abu-Arish, R. Granek, and M. Elbaum, *Biophysical Journal* **84**, 2005 (2003)
- [12] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Statistical Physics II : Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 1991)
- [13] D. G. A. L. Aarts, M. M. Schmidt, and H. N. W. Lekkerkerker, *Science* **304**, 847 (2004)
- [14] M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **25**, 205 (1908)
- [15] L. Mandelstam, *Ann. Phys.* **41**, 609 (1913)
- [16] D. Langevin, editor, *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques* (Marcel Dekker, New York, 1992)
- [17] D. Derks, D. G. A. L. Aarts, D. Bonn, H. N. W. Lekkerkerker, and A. Imhof, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 038301 (2006)
- [18] F. Charru and E. J. Hinch, *J. Fluid Mech.* **414**, 195 (2000)
- [19] C.-S. Yih, *J. Fluid Mech.* **27**, 337 (1967)
- [20] A.P. Hooper and W. G. C. Boyd, *J. Fluid Mech.* **128**, 507 (1983)
- [21] E. J. Hinch, *J. Fluid Mech.* **144**, 463 (1984)
- [22] A. P. Hooper, *Phys. Fluids* **28**, 1613 (1985)

- [23] F. Albert and F. Charru, *Eur. J. Mech. B – Fluids* **19**, 229 (2000)
- [24] F. Charru, *Instabilités Hydrodynamiques* (EDP Sciences, Les Ulis, 2007)
- [25] L.P. Pitaevskii and E.M. Lifshitz, *Statistical Physics Part II*, volume 9 of *Course of Theoretical Physics* (Pergamon Press, Oxford, 1980)
- [26] J. M. Ortiz de Zarate and J. V. Sengers, *Hydrodynamic Fluctuations in Fluids And Fluid Mixtures* (Elsevier, Amsterdam, 2006)
- [27] T. H. R. Smith, O. Vasilyev, D. B. Abraham, A. Maciołek, and M. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067203 (2008)
- [28] T. H. R. Smith, O. Vasilyev, A. Maciołek, and M. Schmidt, *Phys. Rev. E* **82**, 021126 (2010)
- [29] J. M. Ortiz de Zarate and J. V. Sengers, *Molecular Theory of Capillarity* (Elsevier, Amsterdam, 2006)
- [30] N. Fa, C. M. Marques, E. Mendes, and A. P. Schröder, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 108103 (2004)
- [31] U. Seifert, *Eur. Phys. J. B* **8**, 405 (1999)
- [32] M. Thiébaud and T. Bickel, *Phys. Rev. E* **81**, 031602 (2010)
- [33] M. Thiébaud and T. Bickel, *Soft Matter* **7**, 7813 (2011)
- [34] M. Abkarian and A. Viallat, *Soft Matter* **4**, 653 (2008)
- [35] B. Kaoui, G. Biroso, and C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 188101 (2009)
- [36] M. Kostur, M. Schindler, P. Talkner, and P. Hänggi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 014502 (2006)
- [37] M. Marcos, H. C. Fu, T. R. Powers, and R. Stocker, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 158103 (2004)
- [38] Y. Hatwalne and M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 107801 (2010)
- [39] A. Mugarza, N. Lorente, P. Ordejón, C. Krull, S. Stepanow, M.-L. Bocquet, J. Fraxedas, G. Ceballos, and P. Gambardella, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 115702 (2010)
- [40] C. Aimé, *Auto-assemblages chiraux d'amphiphiles cationiques : étude de la spécificité du contre anion à travers la formation d'hélices nano et micrométriques par confinement de tartrate et de nucléotides*, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2007)
- [41] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, and F. C. MacKintosh, *Nature* **399**, 566 (1999)
- [42] C. Aimé, S. Manet, T. Satoh, H. Ihara, K.-Y. Park, F. Godde, and R. Oda, *Langmuir* **23**, 12875 (2007)
- [43] C. Aimé, R. Tamoto, T. Satoh, A. Grelard, E. J. Dufourc, T. Buffeteau, H. Ihara, and R. Oda, *Langmuir* **25**, 8489 (2009)
- [44] Z. C. Tu and U. Seifert, *Phys. Rev. E* **76**, 031603 (2007)
- [45] I. A. Nyrkova and A. N. Semenov, *Soft Matter*, **6**, 501–516 (2009)
- [46] T. Bickel and C. M. Marques, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 2386 (2006)