



HAL
open science

Matière active versus gravité : équation d'état et capillarité effectives de suspensions de particules autopropulsées

Aderito Fins Carreira

► To cite this version:

Aderito Fins Carreira. Matière active versus gravité : équation d'état et capillarité effectives de suspensions de particules autopropulsées. Physique Générale [physics.gen-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10130 . tel-04578205

HAL Id: tel-04578205

<https://theses.hal.science/tel-04578205>

Submitted on 16 May 2024

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.

Université Claude Bernard  Lyon 1

**THÈSE de DOCTORAT de
L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1**

**École Doctorale n°52
Physique et Astrophysique**

Discipline : Physique

Soutenue publiquement le 17 juillet 2023, par :

Adérito Fins Carreira

**Matière *active* versus gravité :
équation d'état et capillarité *effectives* de
suspensions de particules autopropulsées**

Devant le jury composé de :

ELIAS Florence Professeure des Universités, ESPCI PARIS - PSL, Université Paris Cité	Rapporteure
STOCCO Antonio Chargé de recherche CNRS, Institut Charles Sadron	Rapporteur
MARTENS Kirsten Chargée de recherche CNRS, LIPhy	Examinatrice
BIBEN Thierry Professeur des Universités, Institut Lumière Matière, Université Lyon 1	Président, Examineur
LEOCMACH Mathieu Chargé de recherche CNRS, Institut Lumière Matière	& Directeur de thèse
COTTIN-BIZONNE Cécile Directrice de recherche CNRS, Institut Lumière Matière	Co-directrice de thèse
YBERT Christophe Directeur de recherche CNRS, Institut Lumière Matière	Invité

RÉSUMÉ

La matière *active* est un domaine en pleine expansion au cours de ces dernières années. Elle est constituée d'entités capables d'utiliser une source d'énergie pour produire un travail local comme de l'auto-propulsion. Cette matière, hors équilibre, possède des propriétés fascinantes comme l'auto-organisation telle qu'observée dans une nuée d'oiseaux. Cependant, cette matière ne se limite pas au vivant et des systèmes *actifs* abiotiques ont été développés. En particulier, au cours de cette thèse, nous utilisons des microparticules auto-propulsées. Nos objectifs sont de comprendre comment elles s'organisent en présence de gravité et au contact d'une paroi.

Notre système est constitué de colloïdes Janus Au/Pt capables de s'auto-propulser en présence d'eau oxygénée par des mécanismes phorétiques. Les colloïdes étant plus denses que l'eau, ils forment une monocouche au fond du récipient. Si ce fond est légèrement incliné, nous observons une sédimentation 2D. Pour les systèmes colloïdaux à l'équilibre, le profil de sédimentation renferme l'équation d'état du système. Pour les systèmes *actifs*, une équation d'état n'existe pas dans le cas général mais on peut toutefois définir des grandeurs thermodynamiques analogues. J'ai mesuré le profil de sédimentation de mon système *actif* et je l'ai confronté à des modèles développés pour des particules brownienne *actives* en milieu « sec » (ABPs). J'ai pu ainsi montrer que le rôle du fluide porteur ne peut être négligé.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés de mouillage de ce système. La matière *active* est connue pour présenter des propriétés de mouillage *effectives* mais aucune étude expérimentale avec un système analogue au notre ne s'est focalisée sur le phénomène de mouillage d'une paroi plongée à la verticale dans un sédiment. Nous montrons qu'il s'y forme une *couche d'adhésion* accompagnée d'une remontée de la densité à la paroi. Pour mieux comprendre les phénomènes observés, nous les avons confrontés à un modèle numérique d'ABPs pour lequel nous pouvons faire varier les interactions entre les particules et la paroi. En jouant sur l'adhésion et l'alignement à la paroi, on est capable de reproduire les résultats expérimentaux. En effet, l'implémentation de ces interactions à la paroi permet, dans une certaine mesure, de prendre en compte numériquement le fluide porteur et donc les interactions hydrodynamique et phorétique de nos colloïdes avec la paroi. On montre ainsi que ces interactions exacerbent grandement la polarisation de la vitesse de propulsion des particules à la paroi qui est en grande partie à l'origine de la remontée de densité. En effet, il a été démontré qu'en régime stationnaire et dilué, les particules loin de la paroi sont capables de se polariser à l'encontre de la gravité. Nous montrons que cette polarisation est amplifiée par un alignement sur une paroi verticale. De plus, l'ajout d'une attraction supplémentaire permet de piéger plus fortement les particules le long de la paroi qui vont alors remonter

plus haut que ne le feraient des ABPs sans interactions avec la paroi. Au fur à mesure de leur ascension, les particules vont « s'évaporer » et chuter loin de la paroi conduisant à des mouvements globaux dans le système. La paroi agit comme un moteur de la circulation qui met en mouvement les particules dans le système de façon collective à une échelle bien plus grande que celle de la particule.

Enfin, dans la perspective de caractériser la microrhéologie de la matière *active*, nous présentons également dans cette thèse l'ensemble des avancées sur la conception d'un nouveau microrhéomètre magnétique ainsi que les travaux sur la stabilisation des colloïdes sur des surfaces de verre dans l'objectif de concevoir des cellules d'imagerie sur mesure.

ABSTRACT

Active matter is a rapidly expanding field in recent years. It consists of entities able to use an energy source to produce local work such as self-propulsion. Such matter, by being out of equilibrium, has fascinating properties such as self-organization as seen in a flock of birds. However, *active* matter is not limited to biological systems. *Active* abiotic systems have also been developed. Indeed, during this thesis, we study a system made of self-propelled microparticles. Our objectives are to understand how they organize in the presence of gravity and in contact with a wall.

Our system is made of Janus Au/Pt colloids that can self-propel in the presence of hydrogen peroxide by phoretic mechanisms. The colloids being denser than water, they form a monolayer on the bottom of their container. Provided a small tilting angle, we can observe 2D sedimentation. For colloidal systems at equilibrium, the sedimentation profile contains the equation of state of the system. For *active* systems, an equation of state does not exist in the general case, but analogous thermodynamic quantities can be defined. I measured the sedimentation profile of my *active* system and compared it to models developed for *active* Brownian particles in a "dry" environment (ABPs). I showed that the role of the background fluid cannot be neglected.

In a second part, we studied the wetting properties of our system. *Active* matter is known to have *effective* wetting properties. Yet no experimental study with a system analogous to ours has focused on the wetting phenomenon of a wall vertically immersed in a sediment. We show that an *adhesion layer* is formed with the density rising at the wall. To better understand the observed phenomena, we have confronted them with a numerical model of ABPs for which we can vary the interactions between the particles and the wall. By playing on the adhesion and the alignment with the wall, we are able to reproduce the experimental results. Indeed, the implementation of these interactions at the wall enables, to a certain extent, to take into account numerically the background fluid and thus the hydrodynamic and phoretic interactions that our colloids have with the wall. We thus show that these interactions greatly exacerbate the polarization of the propulsion velocity of the particles at the wall which is largely responsible for the density rise. Indeed, it is known that in the dilute and stationary regime, particles far from the wall are able to polarize against gravity. This polarization is amplified by an alignment with a vertical wall. Furthermore, an additional attraction allows particles to be more strongly trapped at the wall, and rise higher than ABPs without wall interactions would. As they rise, the particles will "evaporate" and fall away from the wall leading to global fluxes in the system. The wall acts as a pump that sets the particles in motion collectively in the system at a much larger scale than the particle.

Finally, because we want to investigate the microrheology on *active* matter, we also present in this thesis all the updates on the design of a new magnetic microrheometer as well as the work on the stabilization of colloids on glass surfaces with the objective of designing custom imaging cells.

REMERCIEMENTS

J'aimerais avant tout remercier mes encadrants de thèse, Cécile, Christophe et Mathieu qui m'ont permis de revenir après mes deux années d'enseignement dans le secondaire. Bien que la première année ait été plus difficile, notamment à cause de la pandémie, je suis très heureux des travaux de thèse que nous avons réalisés et d'autant plus heureux d'entendre qu'il a été très apprécié par les membres du Jury. Je te remercie Mathieu d'avoir apprécié l'encadrement de stage que j'ai réalisé au printemps 2017 qui t'a motivé à vouloir m'encadrer de nouveau pour tout une thèse. J'ai énormément appris en programmation grâce à toi même si je reste encore très novice. Je te remercie également énormément Cécile pour avoir été d'une bonne écoute dans mes moments les plus difficiles afin de me reconforter quand j'en avais besoin.

Je souhaiterais également remercier les ingénieurs de l'équipe Agnès PIEDNOIR, Gilles SIMON, Mathieu MERCURY et Rémy FULCRAND qui ont participé à la formation, la conception des outils et des montages expérimentaux nécessaires au bon déroulement des travaux de thèse. Je remercie également Thierry BIBEN pour les premières tentatives d'élucidation des équations d'état. Je remercie nos collaborateurs numériques Adam WISOCKY et Heiko RIEGER pour cet important travail de synthèse entre expériences et simulations qui ont donné le jour un article très intéressant qui, je l'espère, guidera de nombreux chercheurs dans la communauté.

Je souhaiterais remercier l'ensemble de l'équipe liquide et interface ainsi que celle de biophysique. Ce fut un véritable plaisir de travailler à vos côtés dans un environnement agréable et très convivial. Je suis certains que les goûter d'açaï vont vous manquer. Je te remercie énormément Catherine BARENTIN pour tes échanges qui sont toujours très instructifs et agréables. Je te remercie également Oriane BONHOMME pour nos interactions mais surtout pour avoir été, par hasard, mon contact de référence pour le comité de suivi de thèse qui a permis d'apaiser grandement la relation entre mes encadrants et moi. Encore une fois je te remercie Agnès pour l'ensemble des moments festifs que nous avons préparés ensemble, peut-être dans une autre vie nous serions dans l'évènementiel. Je te remercie également Jean-Michel BENOIT pour tous nos échanges et notre amitié qui se développe. Je sais que les temps sont durs pour toi et il est malheureusement difficile de pouvoir t'aider dans ces circonstances qui sont indépendantes de nos volontés. J'espère que trouveras très prochainement plus de tranquillité.

Je remercie l'ensemble des doctorants et stagiaires que j'ai pu côtoyer durant ma thèse. Vous êtes malheureusement beaucoup trop nombreux pour tous vous citer et peut-être que c'est mieux ainsi car bien que la très grande majorité des étudiants sont adorables, certaines interactions n'ont pas été des meilleures mais elles forment également un tout... J'en profite

pour remercier grandement mes collègues de bureau. En premier Saba GOODARZI dont la première année s'est déroulée dans deux mondes disjoints qui ont fusionné lors de la pandémie. Nous nous sommes soutenus mutuellement durant cette période de rude épreuve. En second Maria USUGA (#bebitofuifui) qui est malheureusement arrivée bien tardivement dans ma vie. Mais où étais-tu pendant tout ce temps? Ce fut une brève année très passionnante à tes coté au laboratoire. Tu es charmante, très enthousiaste et c'est toujours un plaisir d'arriver au travail à tes cotés.

Je souhaiterai enfin remercier ma famille et mes amis. Maman je tiens beaucoup à toi. Il est souvent dur de t'expliquer ce que je fais mais je pense que maintenant tu as dû comprendre un peu plus en venant à ma soutenance. Je remercie également mes sœurs et mon petit frère pour tous les moments que nous partageons en famille. François MAHIEUX et Kazuya après toutes ces années vous faites bien évidemment également partie de ma famille. Merci beaucoup de m'avoir épaulé durant toute ma scolarité, vous avez joué un rôle indispensable à son bon déroulement. Concernant mes amis, vous êtes également nombreux et je vous en remercie même si pour beaucoup, nous nous sommes perdu de vue. J'espère vous revoir très vite!

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	13
1.1	Qu'est-ce que la matière <i>active</i> ?	13
1.1.1	Définition de la matière <i>active</i>	13
1.1.2	Effets collectifs d'une assemblée d'objets <i>actifs</i> et propriétés émergentes	14
1.1.3	Dans quelle catégorie s'inscrit notre système <i>actif</i> d'étude?	15
1.2	Modélisation des sphères <i>actives</i> en milieu « sec »	15
1.2.1	<i>Active Brownian Particle</i> isolées	16
1.2.2	Assemblée de colloïdes actifs	18
1.2.3	Polarisation de la vitesse de propulsion de sphères actives	18
1.3	Vers une description en milieu « humide »	21
1.3.1	Modes de nage	21
1.3.2	Effet des interactions hydrodynamiques	22
1.3.3	Effet des interactions phorétiques	23
1.4	Extension de la thermodynamique aux systèmes <i>actifs</i>	24
1.4.1	Exemple de fonctions d'état	24
1.4.2	Existe-il des variables d'état ou des équations d'état pour les systèmes <i>actifs</i> de type ABPs?	25
1.5	Mouillage dans les systèmes <i>actifs</i>	28
1.5.1	Mouillage classique d'un liquide sur un solide	29
1.5.2	Mouillage dans les colloïdes <i>passifs</i>	29
1.5.3	Exemples de mouillages dans les systèmes <i>actifs</i>	30
1.5.4	La tension du surface : Généralisation au cas <i>actif</i>	30
1.6	Ma thèse dans les grandes lignes	32
1.6.1	Objectifs	32
1.6.2	Plan détaillé	32
2	AMÉLIORATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE NOTRE SYSTÈME ACTIF MODÈLE	35
2.1	Présentation générale du matériel	35
2.1.1	Colloïdes Janus - Système <i>actif</i> classique	35
2.1.2	Mesure de l'activité des colloïdes	36
2.1.3	Résumé de fabrication des colloïdes	37
2.1.4	Nettoyage du verre	37
2.1.5	Montage optique	37
2.1.6	Traitement des données	38

2.2	Fabrication de colloïdes Janus Au/Pt à partir de colloïdes d'or	38
2.2.1	Obtention de suspensions de colloïdes monomériques	38
2.2.2	Déposition des colloïdes sur lame de verre en vue de la déposition de platine	41
2.2.3	Dépôt de platine	42
2.2.4	Récupération des colloïdes Janus	42
2.3	Purification des colloïdes	45
2.3.1	Sédimentation à faible angle	46
2.3.2	Pipetage des fractions monomériques	47
2.3.3	Dernier raffinage des colloïdes	48
2.4	Conseils divers sur la manipulation de notre système <i>actif</i> modèle	50
2.4.1	Qualité de l'eau	50
2.4.2	Conseils sur l'utilisation du matériel	52
2.4.3	Influence de facteurs physiques et chimiques	54
2.4.4	Méthodes des ajouts d'eau oxygénée	56
2.5	Comparaison des colloïdes thiolés et non thiolés	58
2.6	Préparations de surfaces pour l'utilisation colloïdes Janus	60
2.6.1	Découpe des plaques d'imagerie	60
2.6.2	<i>Spin-coating</i> de polystyrène sur du verre	61
2.6.3	Fonctionnalisation des surfaces de verre	62
2.7	Synthèse maison de colloïdes d'or	68
2.7.1	Protocole	69
2.7.2	Déroulé du protocole	70
2.8	Conclusions	70
3	VERS UNE « ÉQUATION D'ÉTAT » POUR LES COLLOÏDES ACTIFS	73
3.1	Quelques exemples d'équations d'états pour les systèmes à l'équilibre thermodynamique	73
3.1.1	Le gaz parfait	73
3.1.2	Vers le gaz réel : Le facteur de compressibilité	74
3.1.3	Vers une prise en compte du volume des particules : Modèles de sphères dures	74
3.1.4	Vers une prise en compte du volume des particules et des interactions : Modèle de van der Waals	75
3.1.5	Modèle de sphères adhésives - Modèle de Baxter	75
3.2	Retour sur les travaux de mesure du paramètre d'adhésion <i>effectif</i> réalisés par Félix Ginot	76
3.2.1	Description du montage expérimental	76
3.2.2	Profils de densité et température effective	77
3.2.3	Mesure du facteur de compressibilité	78

3.2.4	Détermination par Félix Ginot du paramètre d'adhésion par confrontation au modèle de Baxter au facteur de compressibilité Z	80
3.2.5	Détermination dans mes expériences du paramètre d'adhésion par confrontation au modèle de Baxter au facteur de compressibilité Z	82
3.3	Modèles d'« équation d'état » pour les ABPs	85
3.3.1	Modèle d'agrégation de gaz parfait	87
3.3.2	Extension de l'équation de pression pour les ABPs	91
3.3.3	Modèle semi-empirique de Takatori-Brady-Yan	94
3.3.4	Modèle semi-empirique de Solon-Speck	95
3.3.5	Vers une prise en compte empirique des effets du fluide porteur	100
3.4	À la recherche d'une « tension de surface » d'une assemblée de colloïdes Janus en présence de gravité	109
3.4.1	Description de la méthode d'analyse des fluctuations d'interface	110
3.4.2	Description des résultats et perspectives	111
3.5	Conclusions	115
4	EFFETS DE LA PRÉSENCE D'UNE PAROI PLONGÉE DANS UN SÉDIMENT DE COLLOÏDES JANUS	117
4.1	Dispositif expérimental	118
4.1.1	Description générale	118
4.1.2	Choix de la paroi dans les expériences	118
4.1.3	Cartes de densité 2D	121
4.2	Observation des images	121
4.3	Analyse des cartes de densité	122
4.3.1	Isodensités à proximité de la paroi	122
4.3.2	<i>Layering</i> à la paroi et fonctions de corrélation de paires	124
4.3.3	La <i>couche d'adhésion</i>	126
4.3.4	Interaction d'attraction à la paroi	129
4.4	Confrontation aux simulations numériques	134
4.4.1	La question des interactions d'alignement	134
4.4.2	Méthodes numériques	135
4.4.3	Reproduction des expériences	136
4.4.4	Hauteur de mouillage	136
4.5	Mouvements globaux d'un système <i>actif</i> au contact d'une paroi	139
4.5.1	Retour sur la polarisation des colloïdes en <i>bulk</i>	139
4.5.2	Confinement des déplacements à la paroi et influence des interactions	139
4.5.3	Dynamique dans la <i>couche d'adhésion</i> pour les expériences	143
4.5.4	Mouvements globaux dans les simulations	144
4.6	Description individuelle des particules dans la <i>couche d'adhésion</i>	148
4.6.1	Description des trains	148
4.6.2	Statistique des trains	149
4.6.3	Probabilité d'évaporation	151

4.6.4	Orientation des vitesses de propulsion	153
4.7	Conclusions et perspectives	154
4.8	Annexe - Protocole de mesure de la polarisation des colloïdes Janus	157
5	VERS LA MICRORHÉOLOGIE DES COLLOÏDES JANUS	161
5.1	<i>Bibliographie</i> : Microrhéologie de suspensions colloïdales	161
5.1.1	Microrhéologie active et passive	162
5.1.2	Modes de sollicitation en microrhéologie active	162
5.1.3	Exemples de comportements attendus pour les milieux colloïdaux thermiques	163
5.1.4	Dispositifs permettant de faire de la microrhéologie active	165
5.2	<i>Bibliographie</i> : Force magnétique appliquée à une sonde	166
5.2.1	Aimantation de la matière	166
5.2.2	Relation constitutive d'un matériau	167
5.2.3	Facteur démagnétisant	167
5.2.4	Moment magnétique et dipôle magnétique	168
5.2.5	Magnétismes de matériaux	168
5.2.6	Dipôle magnétique sous un champ magnétique \vec{B}_0	169
5.2.7	Comparaison entre un dipôle permanent et un dipôle induit sous un champ magnétique	170
5.2.8	Exemples de montages magnétiques	171
5.3	Choix de la sonde magnétique	173
5.3.1	Quelle sonde magnétique pour la microrhéologie	173
5.3.2	Généralités sur les particules magnétiques de Sphérotech	174
5.3.3	Stabilité des particules	175
5.3.4	Force appliquée sur une bille magnétique commerciale Sphérotech	175
5.3.5	Disque d'exclusion d'une CFM-300-5	177
5.4	Vers la fabrication du nouveau microrhéomètre à fort gradient	178
5.4.1	Microrhéomètre de Mickael Dos Santos	178
5.4.2	Nouveau microrhéomètre à fort gradient	181
5.4.3	Évolution de l'éclairage	183
5.4.4	Mesure de forces et de champ par déflexion d'une pipette.	185
5.5	Conclusion	187
6	CONCLUSION GÉNÉRALE	189

1 INTRODUCTION

Lorsqu'on me demande ce qu'est la matière *active*, je réponds qu'il s'agit de matière constituée d'objets qui peuvent s'auto-propulser. La personne semble alors étonnée bien qu'elle sache parfaitement ce que propulsion signifie mais elle ne conçoit pas de quel genre d'objets il s'agit. Je commence alors par décrire que les êtres vivants sont de façon générale des systèmes *actifs* (Haut de la figure 1.1), puis qu'en réalité l'objet ne nécessite même pas d'être vivant, et je prends alors l'exemple d'une fusée. Cependant, je leur explique que la fusée ne m'intéresse pas car elle est seule. Ce qui m'intéresse, c'est une assemblée d'objets *actifs* qui peuvent interagir entre eux : c'est alors un matériau. La matière *active* est un domaine de la physique pluridisciplinaire qui a connu un fort développement au cours de ces 30 dernières années. Les premiers modèles d'études ont souvent été des systèmes vivants, en particulier les micro-organismes comme les bactéries. Depuis, de nombreux systèmes abiotiques *actifs* ont été synthétisés qui présentent l'avantage d'être souvent plus facile à utiliser et à produire tout en évitant les inconvénients de l'usage de matériel vivant (Bas de la figure 1.1). Aujourd'hui, l'ingénierie biologique, chimique et physique est capable de rendre *actif* la quasi totalité des systèmes mous. Par exemple, pendant ma thèse, j'ai utilisé des particules colloïdales auto-propulsées.

Dans ce chapitre, je décris ce que sont les systèmes *actifs* et leurs intérêts d'étude de façon générale. Nos particules *actives* sont souvent modélisées par des *active brownian particles* et je vais donc détailler ce modèle. J'introduis ensuite des limites à cette première description simple. Ainsi, nos particules actives s'auto-propulsent dans l'eau, ce qui produit des flux autour d'elles et donc des interactions. La thermodynamique classique des systèmes à l'équilibre ne s'applique pas aux systèmes *actifs* puisqu'ils sont en consommation continue d'énergie et donc hors équilibre. Je présente ce qu'il advient des grandeurs thermodynamiques usuelles dans ces conditions. Enfin, comme les systèmes *actifs* ont des interactions particulières avec les parois, je présenterai en fin de ce chapitre quelques phénomènes de mouillage par les particules *actives*.

1.1 QU'EST-CE QUE LA MATIÈRE ACTIVE ?

1.1.1 DÉFINITION DE LA MATIÈRE ACTIVE

DE MAGISTRIS et MARENDUZZO [2] définissent la matière *active* comme une assemblée de particules qui absorbent de l'énergie de leur voisinage ou d'une source d'énergie extérieure et

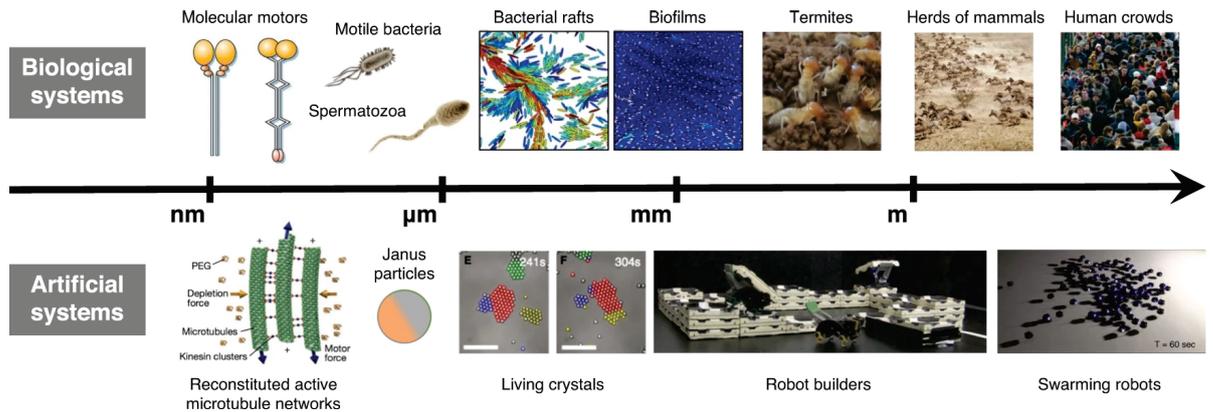


FIGURE 1.1 – **Exemples de matière active.** Vue d'ensemble de systèmes *actifs* allant de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique humaine. Bien que très différents, vivant ou non, ce sont tous des systèmes hors équilibre qui peuvent présenter des auto-organisations par interaction entre éléments individuels. Image extraite de l'article de VOLPE et al. [1].

qui la dissipent pour réaliser une variété de tâches hors-équilibre dont souvent la réplication, la croissance ou la motilité.

On voit donc bien que l'ensemble du vivant correspond à cette définition mais il existe également des systèmes abiotiques qui peuvent imiter certaines propriétés de colonies de micro-organismes comme par exemple des particules microscopiques qui présentent deux faces de réactivité différente qui peuvent s'auto-propulser en présence d'un réactif qui joue le rôle de carburant [3, 4]. Ce genre de systèmes produit du travail qui est en permanence dissipé par la viscosité du fluide dans lequel les particules se meuvent. Ces systèmes sont intrinsèquement hors équilibre, ce qui peut leur conférer des propriétés thermodynamiques ou mécaniques nouvelles et fascinantes.

1.1.2 EFFETS COLLECTIFS D'UNE ASSEMBLÉE D'OBJETS ACTIFS ET PROPRIÉTÉS ÉMERGENTES

Que ce soit les foules, les nuées d'oiseaux ou les bancs de poissons; ces trois exemples ont en commun de présenter des mouvements collectifs. L'auto-organisation de ces systèmes est une propriété fascinante qui n'est pas uniquement réservée au vivant mais est commune à la matière active de façon générale.

L'émergence d'une organisation particulière dans les groupes d'animaux a intéressé les physiciens qui ont cherché à modéliser ces phénomènes. En 1995, deux modèles voient le jour. Celui de VICSEK et al. [5] qui consiste à considérer que chaque individu a une vitesse dont l'orientation est la moyenne de celle de ses voisins les plus proches; et celui de TONER et TU [6] qui est une approche *coarse grained* à partir d'une équation de mécanique des fluides généralisée. Les deux modèles introduisent des interactions entre régions de l'espace qui conduisent

à l'apparition d'attroupements dans leurs modèles numériques : le *flocking* où un regroupement d'individus se déplace ensemble. Depuis les modèles ont été largement améliorés et dérivés en de nombreuses variantes afin de décrire une multitude de systèmes biologiques [7] comme la cicatrisation de la peau [8] ou encore le mouvement des foules dans un couloir [9] dont les attroupements peuvent être amplifiés par contagion sociale [10].

Ces mouvements collectifs sont particulièrement intéressants car ils conduisent à une remontée de l'énergie de la taille des particules vers la taille du système. On peut ainsi récupérer un travail utile à une échelle macroscopique à partir d'énergie injectée à l'échelle microscopique. On assiste, par exemple, à la mise en rotation d'un rotor chiral par des particules auto-propulsées [4] ou encore, la suppression de la viscosité apparente d'une suspension de bactéries [11].

1.1.3 DANS QUELLE CATÉGORIE S'INSCRIT NOTRE SYSTÈME ACTIF D'ÉTUDE ?

Le système *actif* expérimental que j'ai étudié au cours de ma thèse est abiotique et rentre dans la catégorie des particules microscopiques Janus présentant deux faces de réactivité différente qui peuvent s'auto-propulser en présence d'un réactif qui joue le rôle de carburant (voir partie 2.1.1 pour plus de détails). Dans les modèles expérimentaux, on rencontre principalement des bâtonnets [12] et des sphères [13]. Dans notre cas, nos colloïdes sont sphériques. Ce que ces particules ont toutes en commun, c'est de pouvoir d'auto-propulser en générant par catalyse un gradient chimique (ou parfois aussi électrique) qui met en mouvement le fluide autour d'elles. Ce mécanisme de propulsion leur vaut le nom de nageur auto-diffusiophorétique (ou auto-électrophorétique).

La modélisation de ces nageurs est très complexe puisqu'elle fait intervenir des phénomènes uniquement dépendant de la propulsion et d'autres qui sont spécifiques à la présence d'un fluide porteur. Dans la littérature, les auteurs parlent de milieu « sec » (*dry*) lorsqu'ils travaillent sans fluide en utilisant éventuellement la relation de Stokes-Einstein sur un fluide fictif; ou bien, de milieu « humide » (*wet*) lorsqu'ils prennent en compte l'écoulement du fluide et donc les interactions hydrodynamiques et phorétiques. Je vais par la suite décrire ce qui est spécifique à chaque milieu et applicable à notre système.

Dans ce qui va suivre, je vais d'abord me focaliser sur les propriétés de particules sphériques *actives* en milieu « sec » qui modélisent convenablement le comportement de nos colloïdes dans des suspensions infiniment diluées et loin de parois.

1.2 MODÉLISATION DES SPHÈRES ACTIVES EN MILIEU « SEC »

Les particules *actives* ont des mouvements de natures diverses dont il existe des modélisations bien développées [14]. Par exemple, les bactéries sont modélisées en milieu « sec » par un mouvement *run and tumble* où la bactérie a un mouvement rectiligne uniforme pendant

la phase de course puis est capable de tourner sur elle même dans les phases de *tumble*. Les colloïdes autopropulsés, comme ceux que nous utilisons expérimentalement, peuvent être dans une certaine mesure modélisés en milieu « sec » par des ABPs (*Active Brownian Particles*) que je vais détailler maintenant.

1.2.1 ACTIVE BROWNIAN PARTICLE ISOLÉES

MODÈLE DES ABPs D'un point de vue modélisation, une ABP est une particule ellipsoïde autopropulsée à une vitesse de propulsion de norme constante v_0 mais dont l'orientation tourne par diffusion rotationnelle de temps caractéristique τ_r .

DESCRIPTION DES MSD D'ABPs Pour étudier le mouvement des particules, on mesure les déplacements carrés moyens MSD (*Mean Square displacement*) $\langle \Delta r(\Delta t)^2 \rangle$ qui quantifie l'écart moyen entre deux positions d'une particule séparées par un temps Δt . Ainsi :

$$\langle \Delta r(\Delta t)^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t))^2 \right\rangle_t \quad (1.1)$$

où N représente le nombre total de particules et donc de trajectoires dont $\vec{r}_i(t)$ est celle de la particule i .

Les MSD pour les ABPs isolées en milieu « sec » ne subissant aucune interaction peuvent être donnés en fonction des différents degrés de liberté [15]. Dans le reste du paragraphe, je vais me focaliser sur les équations pour des sphères dures de rayon R dont la vitesse de propulsion est dans le plan du mouvement 2D à tout instant, c'est à dire deux degrés de liberté translationnels et un degré de liberté rotationnel. Les caractéristiques que je vais décrire restent néanmoins généralisables à toutes ABPs mais avec des coefficients numériques différents. Dans le cas qui nous intéresse et en admettant la relation de fluctuation de dissipation d'Einstein sans activité, le MSD s'écrit sous la forme [15] :

$$\langle \Delta r(\Delta t)^2 \rangle = 4D_0\Delta t + 2(v_0\tau_r)^2 \left[e^{-\frac{\Delta t}{\tau_r}} - \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau_r} \right) \right] \quad (1.2)$$

où $D_0 = 4R^2/3\tau_r$ est le coefficient de diffusion translationnel en absence de propulsion. Les ABPs sont également animées de la même diffusion brownienne pour des temps très courts tels que $\Delta t \ll 4D_0/v_0^2$ pour les systèmes 2D. Pour des temps intermédiaires tels que $4D_0/v_0^2 \ll \Delta t \ll \tau_r$, le développement limité donne au deuxième ordre $\langle \Delta r(\Delta t)^2 \rangle = v_0^2\Delta t^2$. Les ABPs ont alors un mouvement balistique, c'est à dire un mouvement rectiligne uniforme qui persiste sur quasiment la durée τ_r . C'est pour cela qu'on qualifie les ABPs de marcheurs persistants. Aux

temps longs lorsque $\Delta t \gg \tau_r$, l'expression théorique du MSD montre que $\langle \Delta r(\Delta t)^2 \rangle = 4D_{\text{eff}}\Delta t$ où :

$$D_{\text{eff}} = D_0 + v_0^2\tau_r/2. \quad (1.3)$$

Les particules ont une diffusion *effective* dont le coefficient de diffusion *effectif* est D_{eff} .

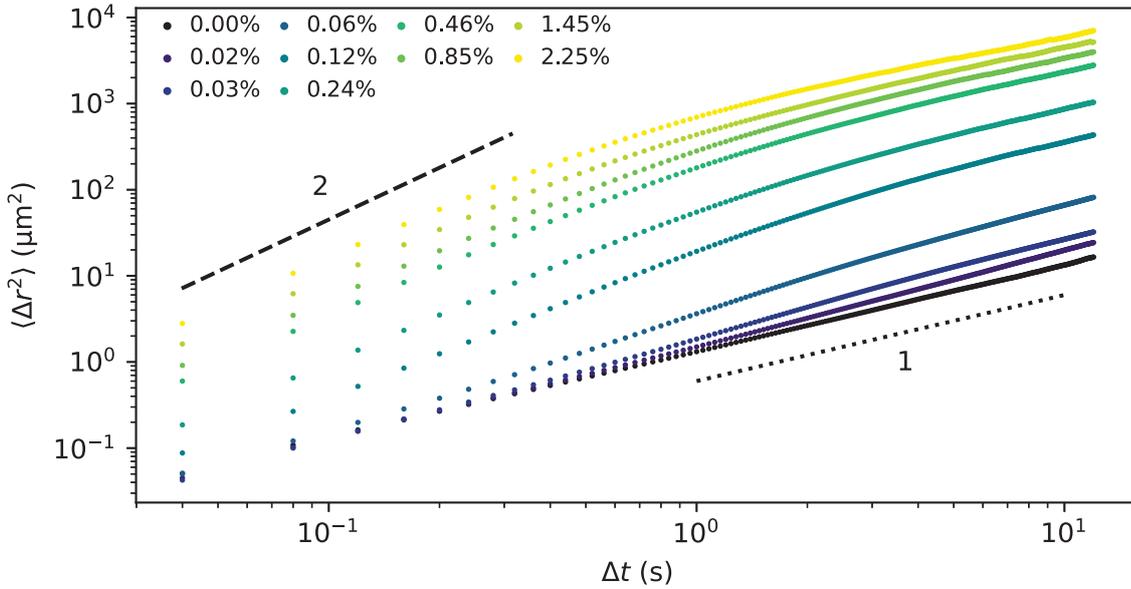


FIGURE 1.2 – **MSD de colloïdes d’or Janus assimilables à des ABPs en phase diluée sans gravité.** Chaque courbe $\langle \Delta r^2 \rangle$ représente une concentration en titre volumique d’eau oxygénée soit une activité différente (voir partie 2.5 pour plus de détails). Le cas *passif*, en noir, montre un mouvement diffusif à tout temps. Sur les cas *actifs*, en couleur, on observe un régime balistique aux temps courts et un régime de diffusion *effective* aux temps longs.

COMPARAISON AVEC NOS COLLOÏDES ACTIFS La mesure des MSD sur notre système *actif* en régime dilué et en absence de gravité apparente confirme le régime balistique aux temps courts et le régime de diffusion *effective* aux temps longs (Figure 1.2). En revanche, on n’observe pas le régime diffusif aux temps très courts. En effet, expérimentalement $4D_0/v_0^2 \simeq 1 \mu\text{s}$, or l’échantillonnage minimal de notre caméra est de 40 ms. Ce régime de mouvement ne peut être observé en pratique. On constate ici que le modèle d’ABPs peut décrire notre système. Les MSD sont un moyen courant de quantifier l’activité de nos particules en absence de gravité [16].

1.2.2 ASSEMBLÉE DE COLLOÏDES ACTIFS

Ce qui a été décrit dans le paragraphe précédent concerne les ABPs isolées ou infiniment diluées. Dans les systèmes expérimentaux, lorsque la densité est finie, les colloïdes *actifs* sont capables d’interagir entre eux lors des chocs pour former de petits ensembles dynamiques, dont la taille moyenne n’évolue pas avec le temps, qu’on appelle *clusters* [18-21]. L’existence de ces structures peut être expliquée par une interaction d’attraction *effective* [22].

Les théoriciens ont montré que cette attraction *effective* peut être expliquée par la persistance du mouvement balistique d’ABPs qui maintient les particules au contact lors des chocs. De nombreux auteurs quantifient cette attraction par la donnée de la vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ qui est la vitesse instantanée moyenne des particules à la densité ρ bien que celles-ci continuent à s’autopropulser à la vitesse v_0 [23-26]. Les mouvements des particules étant ralentis avec la densité, il a été montré que pour des activités suffisamment élevées les systèmes constitués d’ABPs peuvent présenter une séparation de phase causée par l’auto-propulsion appelée MIPS (*Motility Induced Phase Separation*) (Figure 1.3) [17, 24, 27-31]. Si certains systèmes expérimentaux présentent une MIPS [32], d’autres, comme le nôtre, n’en présentent pas dans les gammes de paramètres accessibles expérimentalement.

1.2.3 POLARISATION DE LA VITESSE DE PROPULSION DE SPHÈRES ACTIVES

Les sphères auto-propulsées sont des objets orientés par leur vitesse de propulsion. Il a été observé que dans certaines conditions, les particules exhibent une polarisation moyenne non nulle de leur direction de propulsion. Je présente ici les cas que je vais rencontrer au cours de cette thèse en présentant la modélisation associée dans le cas de systèmes « secs » d’ABPs, ainsi que lorsque cela a été réalisé, la confrontation aux expériences.

1.2.3.1 Polarisation au contact d’un obstacle

Certains systèmes biologiques peuvent s’accumuler aux parois lorsqu’ils sont motiles [34, 35] Cependant, il a été montré qu’en milieu « sec », les ABPs peuvent également s’accumuler à une paroi purement répulsive [36]. En effet, pour pouvoir quitter la paroi les particules doivent se réorienter dans le sens opposé à la paroi. La persistance de ce choc est analogue à une attraction *effective*[37]. Ce phénomène en plus d’être une source d’adhésion, entraîne également une polarisation des particules *actives* au contact de l’obstacle vers ce dernier. Ce phénomène a été observé lorsqu’il y a une MIPS où les particules en périphérie d’une phase dense sont polarisées vers la phase dense (Figure 1.4), les particules ne l’étant pas finissent par quitter la phase dense rapidement [33, 38].

1.2.3.2 Polarisation en présence de gravité

Lorsque la masse d’une particule n’est pas répartie de façon homogène et isotrope, la gravité exerce un couple sur elle. En effet, cela est observé dans des systèmes expérimentaux

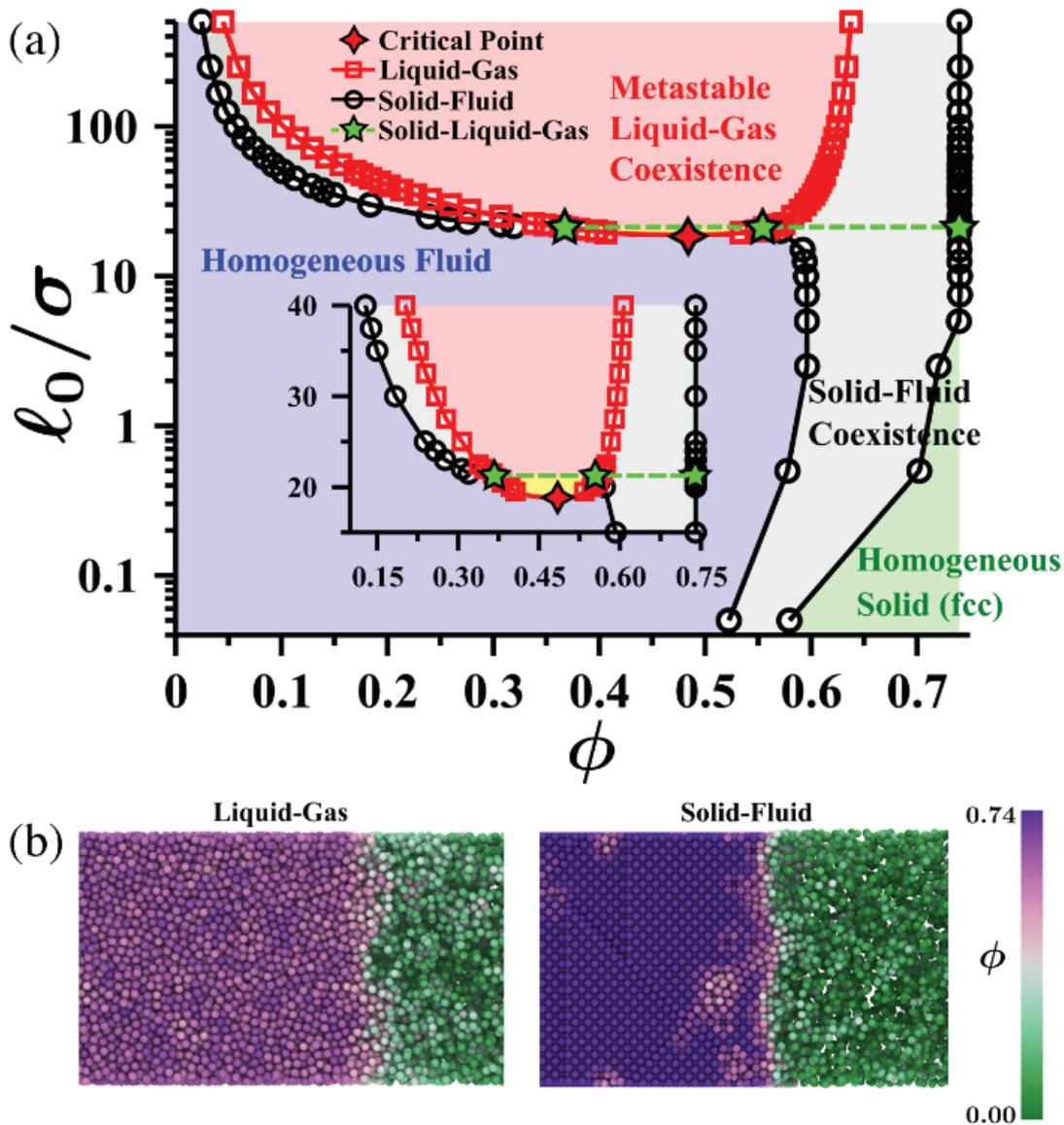


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase pour des systèmes numériques 3D d’ABPs. (a) Diagramme de phase donnant les domaines de stabilité de chaque phase en fonction de la fraction volumique ϕ et de l’activité mesurée par l_0/σ où $l_0 = v_0\tau_r$ est la longueur de persistance et σ le diamètre des particules. La ligne en tirets verts indique une activité pour laquelle le gaz, le liquide et le solide peuvent exister. (b) Instantanés indiquant par la couleur la densité. On observe des variations assez brutales de densité et d’organisation des particules qui permettent de discerner des phases distinctes. La figure est extraite de l’article de OMAR et al. [17]

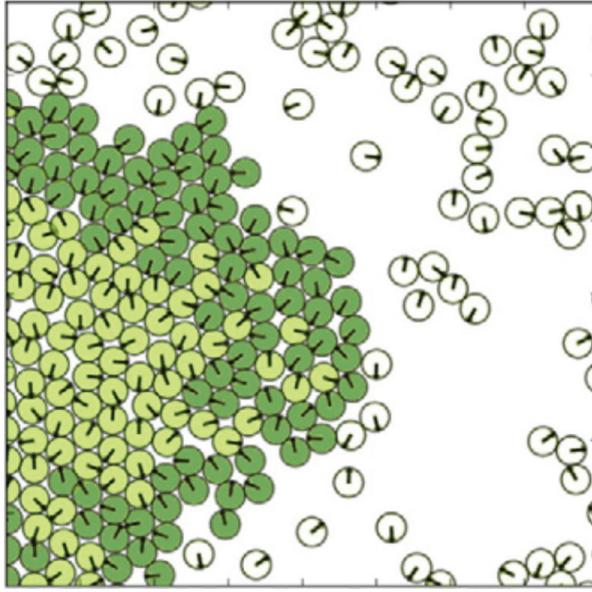


FIGURE 1.4 – **Polarisation de l’orientation des particules en bordure d’une phase dense lors d’une MIPS.** L’orientation des particules est représentée par un tiret noir. Les particules en phase gaz sont en blanc tandis que les particules en phase dense sont en vert. Les particules en vert foncé désignent les particules orientées vers l’intérieur de la phase dense. La figure est extraite de l’ article de MARCHETTI et al. [33].

comme ceux de bâtonnets bimétalliques qui s’orientent sous le champ de pesanteur de façon à ce que le métal le plus dense soit vers le bas [12]. La vitesse de propulsion est alors polarisée. Dans le cas où le bâtonnet se propulse dans la direction du métal le moins dense, il va avoir tendance à monter. On observe également un effet similaire pour des particules sphériques de polystyrène dont la moitié est recouverte de platine (plus dense) [40]. Comme ces particules se propulsent face polystyrène vers l’avant, la gravité polarise la propulsion vers le haut. Ces deux exemples concernent des particules non homogènes mais même pour des particules auto-propulsées sphériques de masse homogène, il existe un effet de polarisation plus fin montré par GINOT et al. [39] sur notre dispositif expérimental. Cette polarisation est orientée vers le haut pour contrer la gravité (Figure 1.5). Comme le montre la résolution théorique de ENCULESCU et STARK [41], cette polarisation existe pour n’importe quelle particule active sous un champ de pesanteur.

En plus de cette approche classique milieu « sec » d’ABPs, d’autres approches se sont intéressées à la prise en compte des effets du fluide porteur. Je décris dans la partie suivante les spécificités de la matière active en milieu « humide ».

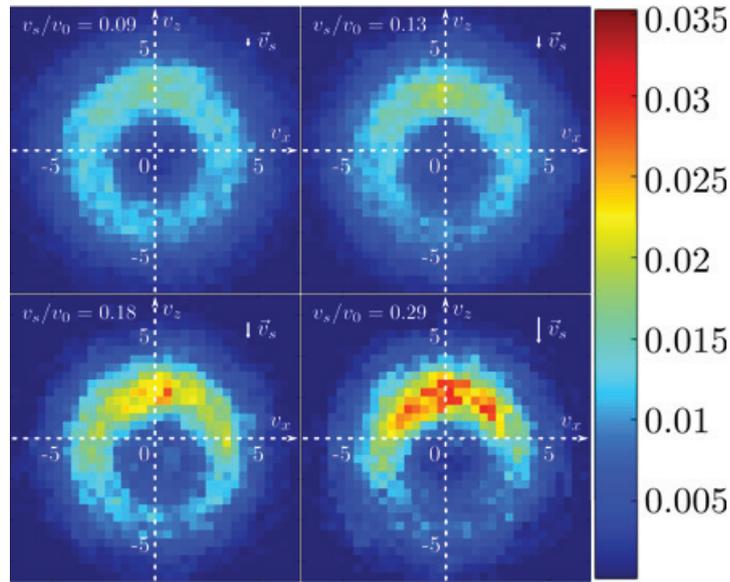


FIGURE 1.5 – **Mesure expérimentale des probabilités de déplacement $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ de colloïdes soumis à une gravité apparente.** La polarisation est dépendante du rapport v_s/v_0 où v_s est la vitesse de sédimentation gravitaire et v_0 la vitesse de propulsion. Les mesures ont été réalisées à vitesse v_0 identiques qui donnent un anneau de haute probabilité de rayon v_0 . Image extraite de l'article de GINOT et al. [39].

1.3 VERS UNE DESCRIPTION EN MILIEU « HUMIDE »

La présence d'un fluide porteur induit une différence de comportement par rapport à celui modélisé par des ABPs. En milieu « humide », une particule auto-propulsée ne peut pas se réduire à elle seule, la description doit prendre en compte le fluide qui l'entoure. En effet, dans les systèmes hydrodynamiques, la nage de micro-organismes se fait à des vitesses de l'ordre de $10 \mu\text{m/s}$ dans des fluides semblables à de l'eau, ce qui correspond à de faibles nombres de Reynolds. Je ne rentrerai pas ici dans le détail de la modélisation hydrodynamique associée, mais mentionnerai brièvement les modes de nage à bas nombre de Reynolds fréquemment rencontrés et en expliquerai quelques effets.

1.3.1 MODES DE NAGE

La nage de micro-organismes et, plus généralement, de toutes particules auto-propulsées dans un fluide peut être catégorisée par les écoulements de Stokes du fluide porteur autour des nageurs [42]. Alors qu'une particule *passive* entraîne le fluide avec elle lors de son écoulement (Figure 1.6), les particules *actives* ont des écoulements plus complexes et diversifiés. Un *pusher* pousse le fluide : il expulse le fluide à l'avant et à l'arrière dans la direction de

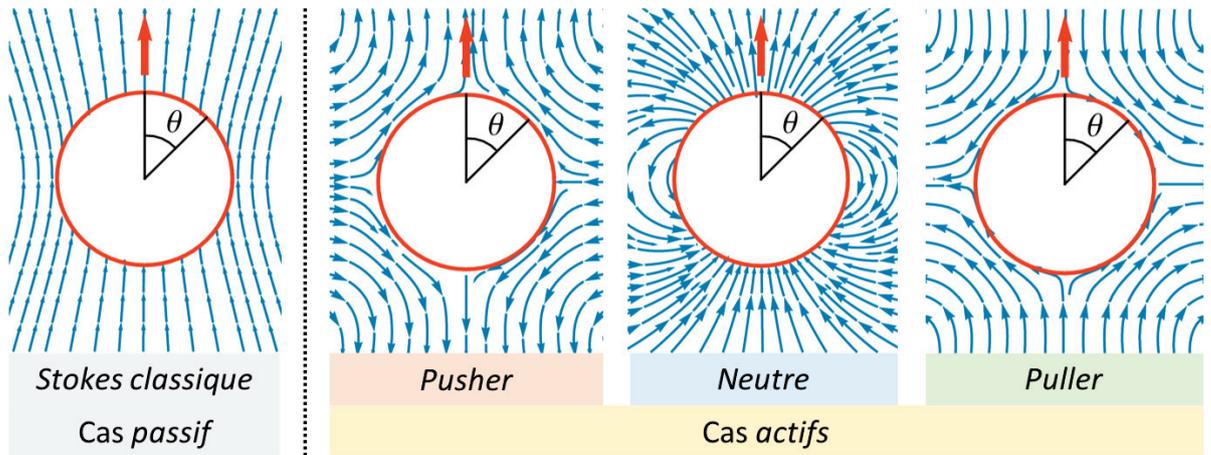


FIGURE 1.6 – **Modes de nage de particules actives.** Ecoulements de Stokes pour des particules sphériques vus dans le référentiel du laboratoire. La flèche rouge indique le direction et le sens de déplacement des particules. Figure construite à partir des images de Wikipedia - Squirmer.

propulsion; et aspire le fluide dans la direction orthogonale. Cette allure des lignes de champ de vitesse du fluide explique pourquoi les bactéries, assimilables à des nageurs de type *pusher*, ont tendance à s'aligner entre elles et nager ensemble dans la même direction [43]. À l'inverse, un *pusher* tire sur le fluide : il aspire le fluide à l'avant et à l'arrière dans la direction de propulsion; et le repousse sur les côtés. Dans leur cas, une association de leur nage en parallèle n'est pas possible car ils se vont se repousser. Les algues de la famille des chlamydomonas rentrent dans cette catégorie [44]. Les nageurs *neutres* ont un champ similaire à un dipôle électrique où les lignes de champ bouclent le nageur. À la différence de l'écoulement de Stokes classique, le nageur *neutre* déplace le fluide sur son passage en le laissant dans le même état qu'au départ. Ce cas est très peu décrit dans la littérature.

1.3.2 EFFET DES INTERACTIONS HYDRODYNAMIQUES

Dans les milieux « humides », lorsqu'une particule *active* rencontre un obstacle alors les lignes de champ de vitesse du fluide vont être déformées et la particule va subir une rétroaction qui va la faire tourner : c'est l'interaction hydrodynamique. SIMMCHEN et al. [45] ont montré que pour des colloïdes Janus PS/Pt, la vitesse de propulsion s'oriente colinéairement aux parois lorsqu'ils sont *actifs* (Figure 1.7). Ce comportement est caractéristique de nageurs de type *pusher* dont la propulsion est optimale lorsque la particule nage le long de la paroi [46]. En effet, l'aspiration par les coté de la particule conduit à une attraction vers la paroi et l'éjection est plus facile si elle a lieu le long de la paroi. À titre indicatif, pour les *pullers* les écoulements sont optimaux lorsque la vitesse de propulsion est perpendiculaire à la paroi. On

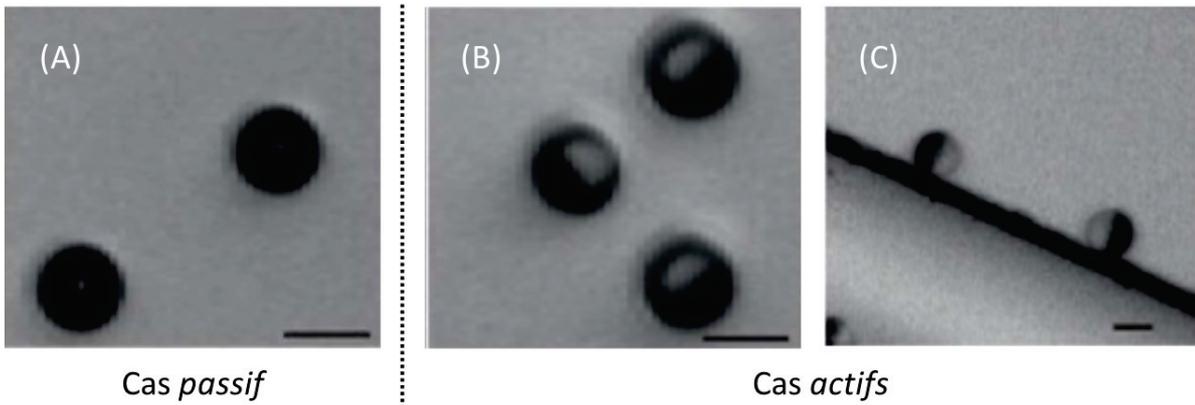


FIGURE 1.7 – **Orientation de particules sphériques actives à cause des interactions hydrodynamique et phorétique.** Colloïdes Janus PS/Pt dans de l'eau. La face platine étant plus lourde, les colloïdes sont orientés face platine vers le bas qui correspond à l'arrière de l'image. Lorsqu'ils s'auto-propulsent, les colloïdes orientent leur vitesse de propulsion, dont la direction est confondue avec l'axe de symétrie radiale, colinéaire aux parois. La barre d'échelle correspond à 5 μm . (A) Cas *passif*, il n'y a pas d'alignement avec les parois; (B) cas *actif*, il y a alignement avec le fond de la cellule d'imagerie; et (C) cas *actif*, il y a alignement avec le fond et une paroi supplémentaire. L'image est adaptée de l'article de SIMMCHEN et al. [45].

peut donc affirmer sans ambiguïté que les colloïdes Janus PS/Pt seraient bien décrits par une nage de type *pusher*. Mais qu'en est-il pour notre système de Janus Au/Pt où le mécanisme de nage est différent (voir chapitre 2) et où il n'a jamais été observé d'association en parallèle?

1.3.3 EFFET DES INTERACTIONS PHORÉTIQUES

De façon générale, une particule placée dans un gradient d'espèces chimiques va se déplacer dans ce gradient [47]. C'est le phénomène de diffusiphorèse, dont l'auto-diffusiphorèse est un cas particulier car chaque particule génère un gradient autour d'elle-même. En principe, une particule Janus générant un gradient peut donc provoquer la diffusiphorèse d'une autre particule à proximité. De plus, on peut imaginer que la consommation de carburant par une particule puisse abaisser localement la concentration de carburant et ainsi ralentir ses voisines. Tous ces effets phorétiques viennent s'ajouter à l'adhésion *effective* déjà décrite en partie 1.2.2 et générer des interactions de plus longue portée [48-50] ou une vitesse de propulsion dépendante de la densité en colloïdes. Au cours de cette thèse, j'essaierai d'apporter des éléments sur comment prendre en compte les effets phorétiques, sans toutefois apporter de réponse définitive.

Remarques : Pendant cette thèse, je modéliserai souvent la présence d'un fluide support et de gradients chimiques par des potentiels d'interaction ajoutés au modèle des ABPs en milieu « sec ». Dans l'absolu, les deux types d'interactions dépendent à la fois de la position et de l'orientation. Cependant, lorsque ce formalisme du fluide est adopté et comme on modélise mathématiquement ces interactions conjointement pour les particules auto-phorétiques, on attribue plutôt le caractère alignant à l'interaction hydrodynamique et le caractère attractif à l'interaction phorétique [51, 52]. On raisonnera durant toute la thèse sur ce postulat.

Pour notre système *actif*, il existe une orientation avec les parois. Or, on sait que la pression d'un fluide dans les systèmes *passifs* est indépendante de la nature des interactions entre le fluide et la paroi. Quel est-il pour les systèmes *actifs*? Ceci a fait l'objet de très nombreuses études théoriques dont je reprends ici quelques points [29].

1.4 EXTENSION DE LA THERMODYNAMIQUE AUX SYSTÈMES ACTIFS

En thermodynamique, un système à l'équilibre est caractérisé par des variables d'état qui sont des grandeurs scalaires [53]. Deux systèmes ayant les mêmes valeurs de variables d'état sont dans le même état : les deux systèmes ont des propriétés identiques. Pour les fluides, il existe une relation entre variables d'état appelée équation d'état. Il en découle que les variables d'état sont comme des réservoirs dont les quantités peuvent s'échanger entre elles. Ainsi, une variable d'état est aussi une fonction d'état car elle peut s'écrire en fonction d'autres variables d'état.

1.4.1 EXEMPLE DE FONCTIONS D'ÉTAT

On peut citer quelques fonctions d'état usuelles définies dans le volume d'un système :

- La densité ρ qui mesure à quel point les particules d'un système sont concentrées ;
- La température T qui mesure l'énergie cinétique d'une particule ;
- La pression P qui mesure la force exercée par un fluide sur une paroi par unité de surface. En thermodynamique, la pression coïncide avec l'énergie volumique du système ;
- Toutes les énergies potentielles d'interaction comme l'énergie potentielle de pesanteur qui mesure l'écart de l'altitude d'un objet par rapport à une altitude de référence.

Les fonctions d'état que je viens de citer sont définies en volume mais il en existe également d'autres qui sont surfaciques dont la plus courante est la tension de surface [54]. La tension de surface est une fonction d'état qui mesure l'énergie d'une interface par unité de surface. Elle est souvent prise comme constante en pratique mais elle dépend de la température, la pression, la composition du système et des deux phases en contact. Je reviendrai sur la tension surface pour les systèmes *actifs* dans la partie suivante 1.5.

Les fonctions d'état sont définies à l'équilibre. Néanmoins, dans certains cas, comme en hydrodynamique *passive*, il est possible de définir des variables d'état locales [55]. Qu'en est-il alors pour les systèmes *actifs* où il y a une injection continue d'énergie dans le système?

1.4.2 EXISTE-IL DES VARIABLES D'ÉTAT OU DES ÉQUATIONS D'ÉTAT POUR LES SYSTÈMES ACTIFS DE TYPE ABPs?

On peut commencer par évacuer la densité ρ qui, comme pour le cas *passif*, ne présente pas d'ambiguïté de définition et est une variable d'état. Je vais maintenant détailler ce qu'il advient de la température et de la pression dans les systèmes *actifs* de type ABPs.

1.4.2.1 La température

Dans les simulations les plus minimalistes, le mouvement des ABPs est uniquement décrit par leur taille de rayon R , leur diffusion brownienne translationnelle D_0 , leur diffusion brownienne rotationnelle τ_r et leur vitesse de propulsion v_0 . Le système étant à la température T_0 .

Comme on l'a vu en partie 1.2.1, TEN HAGEN et al. [15] ont montré que les ABPs isolées présentent un mouvement de diffusion *effectif* D_{eff} aux temps longs dont le coefficient augmente avec la vitesse de propulsion au carré. Cela s'interprète par une augmentation de la diffusion par injection d'énergie cinétique à l'échelle de la particule. Si pour les systèmes « secs », on admet l'existence sous-jacente d'un fluide newtonien de viscosité η mais sans aucune interaction hydrodynamique, on peut écrire la relation de fluctuation dissipation de Stokes-Einstein $k_B T_0 = 6\pi\eta R D_0$. On a peut alors écrire en 2D que $D_{\text{eff}} = D_0(1 + v_0^2 \tau_r / 2)$ et on peut définir une température *effective* telle que $k_B T_{\text{eff}} = 6\pi\eta R D_{\text{eff}}$ [56].

En présence de gravité, TAILLEUR et CATES [57] et PALACCI et al. [58] ont, par exemple, montré qu'en régime infiniment dilué, les profils de densité prennent la forme $\rho \propto \exp(-z/\lambda_{\text{eff}})$ où la longueur de sédimentation λ_{eff} du cas *actif* croît avec la vitesse de propulsion par rapport à celle du cas *passif* λ_0 . Ils montrent, par conservation de la matière, que la longueur de sédimentation *effective* λ_{eff} est reliée au coefficient de diffusion *effectif* D_{eff} telle que $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0 D_{\text{eff}} / D_0$ [50, 59]. Cela revient à dire que les profils de densité suivent une distribution de Boltzmann avec une température *effective* T_{eff} . Ce résultat reste valable dans la limite d'une gravité tendant vers 0 ce qui rejoint les résultats de TEN HAGEN et al. [15].

On peut en présence ou en absence de gravité, définir une température *effective* T_{eff} pour un système infiniment dilué telle que en 2D :

$$\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} = \frac{D_{\text{eff}}}{D_0} = 1 + \frac{v_0^2 \tau_r}{2} \quad (1.4)$$

Si on voit cette température comme une généralisation de la température à T_0 corrigée par l'injection d'énergie cinétique à l'échelle de la particule alors T_{eff} est une variable d'état

car elle décrit l'état de chaque particule du système. Néanmoins, comme cette grandeur n'a qu'un sens individuel ou dans le cas d'un système infiniment dilué, elle ne caractérise pas les systèmes denses où elle n'existe probablement même pas.

En pratique, les systèmes sont implicitement considérés comme isothermes à la température T_{eff} supposée constante car la vitesse de propulsion est de norme constante. C'est une grandeur pratique pour quantifier l'activité d'une particule *active* dans les suspensions de la même façon que les théoriciens en milieu « sec » utilisent le nombre de Peclet $Pe = v_0 \tau_r / R$.

1.4.2.2 La pression

Il existe en général trois définitions de la pression. La première définition est mécanique : il s'agit de la force exercée par un fluide sur une paroi par unité de surface. La deuxième est thermodynamique : il s'agit de l'opposé de l'énergie volumique d'un système à l'équilibre thermodynamique. Enfin, la troisième est hydrodynamique : l'opposé de la trace du tenseur des contraintes. L'ensemble des travaux historiques en mécanique, thermodynamique et hydrodynamique ont montré que ces trois définitions pour les systèmes à l'équilibre désignent tous la même grandeur [53, 55]. Dans ce cas, comme la mesure en volume coïncide avec la mesure aux surfaces du système, la pression est une variable d'état. Sa définition est univoque. Qu'en est-il alors pour les systèmes *actif* ?

LA PRESSION EST-ELLE UNE VARIABLE D'ÉTAT DANS LES SYSTÈMES *ACTIFS* ? La réponse est : ça dépend... Il y a eu ces dernières années de nombreuses études autour de cette question. SOLON et al. [60] ont déterminé le caractère variable d'état ou non des ABPs en fonction des interactions entre les particules et la paroi. Leur postulat est le suivant : si la pression mécanique d'un système homogène mesurée sur une paroi est indépendante de l'espace et de la nature des interactions entre les particules et la paroi alors la pression mesurée coïncide avec la pression du *bulk* et on peut considérer que la pression est une variable d'état. L'aspect hydrodynamique n'est pas pris en compte dans cette approche [61].

SOLON et al. [60] ont réalisé des simulations en fonction du type d'interactions entre ABPs rencontrées habituellement. Il mesurent la pression comme étant la force qu'exercent les particules sur la paroi. Les quatre cas sont les suivants : des ABPs sphériques idéales, des ABPs avec potentiel d'interaction répulsive entre elles, des ABPs elliptiques ; et des ABPs possédant une vitesse de propulsion $v(\rho)$ qui décroît avec la densité (c'est par exemple le cas de bactéries qui communiquent entre elles). La paroi est purement répulsive. Les auteurs conçoivent dans leur simulation un test qui consiste à préparer une boîte de particules distribuées de façon homogène où ils placent une paroi dont le potentiel d'interaction diffère de part et d'autre (Figure 1.8). Cette expérience permet de discriminer le caractère variable d'état ou non de la pression. En effet, si la paroi reste immobile alors il y a équilibre des forces et la pression mécanique est indistinguable de la pression thermodynamique car elle ne dépend pas de la nature de la paroi.

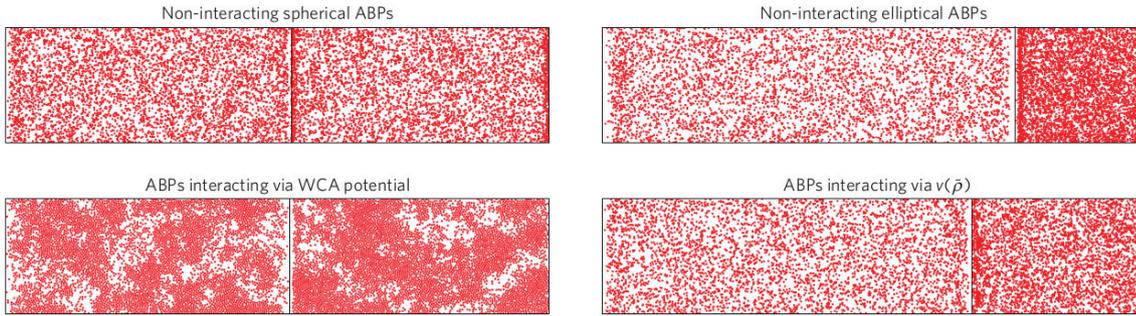


FIGURE 1.8 – **Discrimination du caractère variable d'état de la pression.** Une paroi mobile dont chaque face a un potentiel d'interaction de répulsion différent (moins raide à gauche qu'à droite) sépare deux réservoirs de particules *actives* dans le même état à l'instant initial. Un déplacement est le signe que la pression n'est pas variable d'état. Dans l'état final, la pression est identique de part et d'autre de la paroi mais la densité est différente. La température *effective* est inchangée car les particules se propulsent toujours à v_0 dans le cas infiniment dilué. La figure est extraite de l'article de SOLON et al. [60].

Le résultat de cette expérience numérique montre que la pression est variable d'état dans le cas d'ABPs sphériques indépendamment de la nature des interactions via une énergie potentielle qui ne dépend que de la position et non de l'orientation des particules. Le cas attractif n'est pas décrit mais on peut s'en convaincre aisément par le calcul. En revanche, l'existence d'un couple entre la particule et la paroi ou d'une vitesse de propulsion $v(\rho)$ dépendante de la densité, conduit à ce que la pression dépende des interactions avec la paroi.

EXISTENCE D'UNE ÉQUATION D'ÉTAT De nombreux auteurs ont cherché à élargir la pression pour les systèmes actifs de type ABPs en milieu « sec » pour des sphères dures, c'est à dire dans le cas où la pression est considérée comme fonction d'état [24, 26, 27, 30, 31, 62-64]. L'étude des modèles de pression fera l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre 3. On peut néanmoins retenir que les auteurs démontrent une extension de l'équation des gaz parfaits par l'ajout d'un terme de pression de nage $P_{\text{propulsion}}$ qui prend en compte l'activité des particules et l'influence de la densité sur la vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ (cf. partie 1.2.2). On a ainsi aux densités infiniment diluées et intermédiaires une équation d'état qui lie la pression et la densité. La température *effective* étant thermostatée (vitesse de propulsion v_0 imposée). L'existence d'une telle équation assure la variation de la densité par la pression et vice-versa. Les équations d'état permettent également d'expliquer et prédire les séparations de phase dans le cas des systèmes *actifs* comme la MIPS [27, 31].

MESURE DE LA PRESSION Dans les simulations, la mesure de la pression mécanique est très aisée puisqu'on connaît le potentiel d'interaction des particules avec la paroi. Expérimentalement, cette mesure est impossible par cette approche. On peut en revanche mesurer la pression hydrostatique ¹ dans les systèmes expérimentaux en présence de gravité [22, 65]. En effet, la présence de la gravité permet de fournir un profil de densité dont l'organisation des particules sous leur propre poids et l'agitation des particules reflète les propriétés thermodynamiques du système même pour les systèmes *actifs* [57, 58]. De plus, la démonstration de la loi d'hydrostatique ne fait jamais intervenir de parois physiques ce qui garantit que cette mesure de pression coïncide avec celle du *bulk* et ne pose donc pas la question de savoir si la pression est effectivement variable d'état. Cet aspect est pratique pour nous car cela nous permet d'utiliser les théories développées pour la pression par les théoriciens.

POSITIONNEMENT PAR RAPPORT À NOTRE SYSTÈME D'ÉTUDE Dans les systèmes « humides », la présence d'interactions hydrodynamiques et phorétiques conduisent à une réorientation au contact d'une paroi et donc d'un couple de forces [45]. De plus, les particules auto-phorétiques, comme celles que nous utilisons, se propulsent par consommation d'un carburant localement. Il peut donc exister une dépendance de la vitesse de propulsion en fonction de la densité par épuisement du carburant. Dans ces conditions, SOLON et al. [60] ont montré que la pression mécanique n'est pas une variable d'état. Mon objectif dans cette thèse, va être de confronter ces modèles en milieu « sec » à notre système pour mettre en évidence les effets du fluide porteur par rapport aux ABPs.

Pour les systèmes hydrodynamiques, la pression est associée à la contrainte normale. La microrhéologie permettrait d'apporter une mesure hydrodynamique de la pression pour les systèmes *actifs* qui pourrait être confrontée à la pression hydrostatique d'où la volonté d'étudier mécaniquement les systèmes *actifs*.

Dans cette partie, je me suis focalisé sur les grandeurs thermodynamiques dans le *bulk*. La partie suivante se focalise sur les propriétés de surface dont les phénomènes de mouillage et la mesure de la « tension de surface » dans les systèmes *actifs*.

1.5 MOUILLAGE DANS LES SYSTÈMES *ACTIFS*

Nous avons déjà tous assisté d'innombrables fois à des phénomènes de mouillage par l'eau. Le mouillage est un phénomène bien connu et modélisé pour les systèmes à l'équilibre. Nous allons voir dans cette partie que même les systèmes *actifs* présentent des phénomènes de mouillage.

1. Dans les systèmes « humides », la pression des particules est plutôt nommée osmotique car elle ne prend pas en compte la pression du fluide.

1.5.1 MOUILLAGE CLASSIQUE D'UN LIQUIDE SUR UN SOLIDE

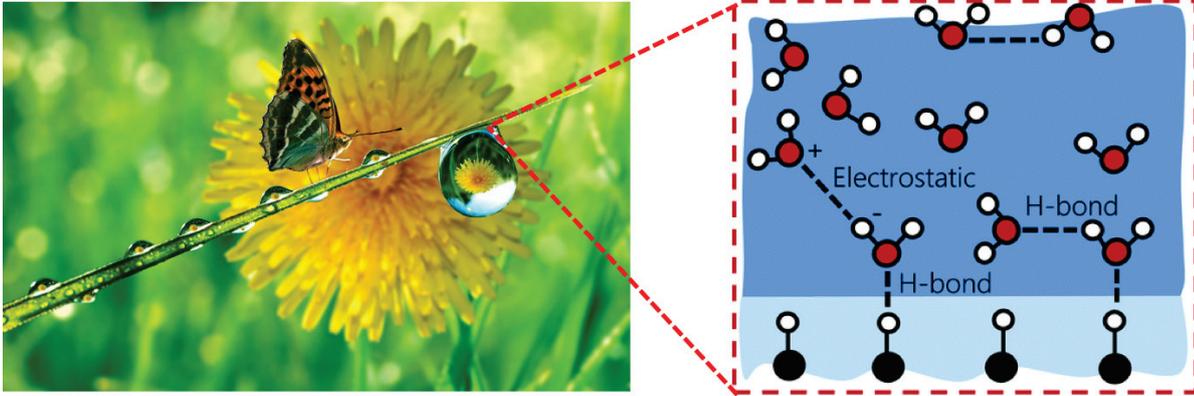


FIGURE 1.9 – **Mouillage d'un liquide sur un solide.** (À gauche) Mouillage d'une tige par de l'eau. Image extraite de : Reflets dans une goutte d'eau. (À droite) Schéma d'interactions des molécules d'eau entre elles (cohésion) et avec le solide (adhésion). Schéma extrait de l'article de JARRAY et al. [66].

La figure 1.9 montre des gouttes d'eau qui mouillent une tige. Les gouttes adhèrent à la tige grâce aux interactions attractives entre les molécules d'eau et celles du solide. Cette adhésion peut être aussi forte que le poids de la goutte comme on peut le voir sur l'image. On peut également voir que cette goutte est étirée sous son propre poids mais qu'elle ne se scinde pas car les molécules d'eau s'attirent entre elles assurant la cohésion de la goutte. Ces interactions entre molécules confèrent une certaine élasticité à la surface qui est caractérisée par la tension de surface notée γ . Cette grandeur thermodynamique mesure la quantité d'énergie par unité de surface. Dans les systèmes à l'équilibre, cette grandeur est positive. S'agissant d'un coût pour le système, les gouttes vont avoir tendance à adopter une forme sphérique afin de minimiser leur surface à un volume donné. Il existe une tension de surface pour chaque interface entre le liquide d'étude et une autre phase. Par exemple, dû à la similarité chimique, l'eau a une meilleure affinité pour le verre que l'air ce qui conduit à une tension de surface plus grande entre l'eau et le verre que entre l'eau et l'air. Cela peut conduire à la formation d'un ménisque sur une paroi de verre verticale qui fait remonter l'eau alors que la gravité la retient vers le bas comme nous l'avons déjà tous constaté [54].

1.5.2 MOUILLAGE DANS LES COLLOÏDES PASSIFS

Le phénomène de mouillage n'est pas uniquement possible pour des entités moléculaires mais se produit aussi avec des objets de taille supérieure. AARTS et al. [67] ont montré que des colloïdes *passifs* présentant des interactions attractives entre eux et avec la paroi peuvent

exhiber des phénomènes de mouillage. La suspension peut présenter une interface qui fluctue avec l'agitation thermique et un ménisque au contact d'une paroi. On peut y définir une tension de surface. Ainsi le phénomène de mouillage est généralisable à des objets de plus grande taille que celle de petites molécules mais avec des tensions de surfaces qui sont cependant plusieurs ordres de grandeur inférieurs [68].

1.5.3 EXEMPLES DE MOUILLAGES DANS LES SYSTÈMES ACTIFS

Comme je l'ai déjà évoqué, des particules de type ABPs au contact d'une paroi peuvent s'accumuler à cause de la persistance de leur mouvement [36, 69]. Ce phénomène est similaire à un mouillage classique dans la mesure où une phase assimilable à un liquide peut se former à la paroi et adopter diverses formes en fonction de la longueur de persistance [70].

Les résultats les plus impressionnants sont ceux de WYSOCKI et RIEGER [71] dont les simulations sous un champ de pesanteur peuvent présenter un ménisque au contact d'une surface verticale ou encore à de l'ascension capillaire (Figure 1.10 B). Un autre exemple est celui de ADKINS et al. [72] qui ont montré expérimentalement et numériquement que l'interface entre deux solutions de polymères peut fluctuer de façon importante et remonter le long d'une paroi verticale si l'une des phases est soumise à une activité nématique (Figure 1.10 A), c'est à dire dipolaire, là où nos particules *actives* sont polaires.

1.5.4 LA TENSION DE SURFACE : GÉNÉRALISATION AU CAS ACTIF

La tension de surface d'une interface est encore plus complexe pour les systèmes *actifs* que ne l'est la pression. En effet, elle est expliquée dans les systèmes *passifs* par le tenseur de pression à l'interface dû à une rupture de symétrie [73, 74]. On comprend donc bien que la notion de tension de surface va hériter au moins des mêmes soucis de conceptualisation que la pression. La mesure de la tension de surface dans les systèmes à l'équilibre peut se faire par le tenseur de pression, l'analyse des fluctuations capillaires, le potentiel chimique avec terme interfacial, ou encore par de nombreuses méthodes de mesures macroscopiques qui donnent toutes une même mesure de tension de surface. Sa définition est univoque dans les systèmes *passifs*.

Dans les systèmes *actifs* présentant une MIPS, on peut clairement définir des interfaces. Cependant, la nature de ces interfaces est très différente de celle des systèmes *passifs* dans la mesure où les mécanismes à l'origine de la séparation de phase ne sont pas dus à des interactions d'attraction entre particules mais à des effets de cage où les particules en bordure de la phase dense pointent vers celle-ci emprisonnant les autres particules [33, 38, 76]. On touche alors un point extrêmement débattu à l'heure actuelle dans la communauté de la matière *active*. L'analyse des fluctuations d'interface permet de déterminer une tension de surface *effective* dont le signe dépend du type de système et de son état. Certains auteurs montrent que la tension de surface est positive et augmente avec l'activité comme ce qui serait attendu pour un système à l'équilibre avec une adhésion entre particules croissantes [76, 77];

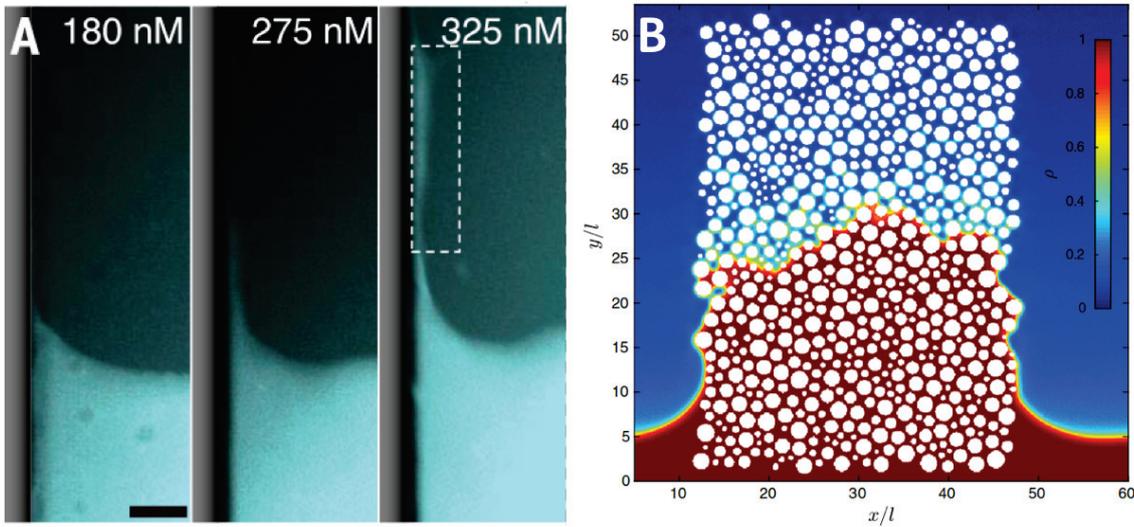


FIGURE 1.10 – Exemples de mouillages dans les systèmes *actifs*. A, Fluide nématique *actif* grim pant le long d’une paroi (expérience et simulations). La barre d’échelle est de $50\ \mu\text{m}$. Image extraite de l’article de ADKINS et al. [72]. B, Imbibition d’un milieu poreux par des particules de type ABPs (simulations). l est une longueur caractéristique voisine du rayon des particules. Image extraite de l’article de WYSOCKI et RIEGER [71].

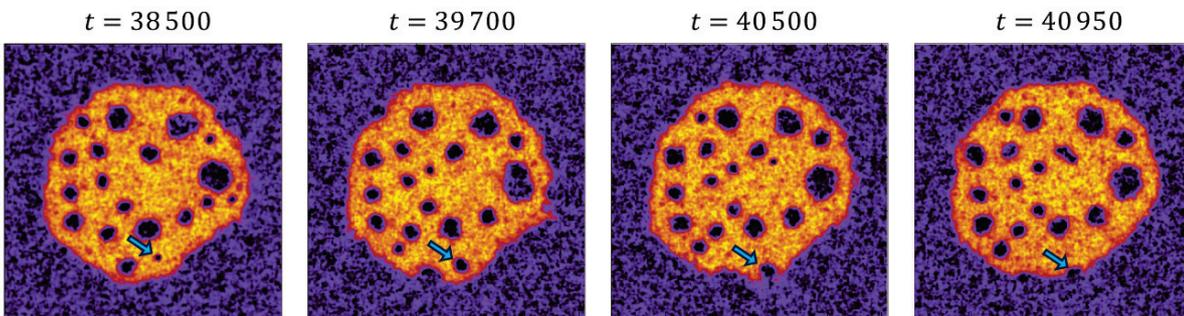


FIGURE 1.11 – Dynamique des surfaces dans un système *actif*. TJHUNG et al. [75] montrent que certains systèmes *actifs* peuvent présenter une tension de surface *effective* négative dans un système présentant une MIPS. Dans ces conditions, les phases sont stables mais les surfaces sont en remaniement constant. La phase liquide (en jaune) est en « ébullition ». Le gaz (en violet) va progressivement quitter la phase liquide (flèche bleue) mais pourtant la phase liquide conserve son volume au cours du temps. La figure est extraite de leur article.

tandis que d'autres montrent qu'elle est nulle mais devient positive après une perturbation afin de contrer la perturbation [78]; et les derniers, qui sont les plus nombreux, montrent qu'elle est négative [79-81]. Certains auteurs sont même plus conciliants et arrivent même à mieux expliquer l'état du système par la donnée simultanée du signe de plusieurs tensions de surfaces mesurées par différentes méthodes [75, 82].

Pour un système *passif*, une tension de surface négative indique que les interfaces sont en croissance; mais pour les systèmes *actifs*, le comportement peut être bien plus subtil. En effet, T̢HUNG et al. [75] ont par exemple montré que les interfaces dans les systèmes *actifs* peuvent être de surface moyenne constante mais en remaniement permanent (Figure 1.11). Il reste encore beaucoup de travail à faire pour comprendre la grandeur « tension de surface » dans le cas de systèmes *actifs* et ma thèse s'inscrit dans ses efforts.

1.6 MA THÈSE DANS LES GRANDES LIGNES

1.6.1 OBJECTIFS

Félix Ginot et Natsuda Klongvessa, qui ont effectué leur thèse dans l'équipe avant moi, ont confirmé qu'à dilution infinie notre système constitué de colloïdes Janus se comportent comme un gaz parfait chaud à une température *effective* T_{eff} . Félix Ginot a exploré des régions de densité intermédiaire et a pu mettre en évidence l'existence d'une interaction d'attraction *effective* entre colloïdes via l'étude du profil de sédimentation. À l'époque les travaux sur la pression dans les systèmes *actifs* commençaient à peine à émerger et n'avaient pas pu être confrontés. Natsuda Klongvessa avait également commencé à faire de la microrhéologie dans les suspensions denses afin d'y sonder les propriétés viscoélastiques. A l'aide de ces travaux, la microrhéologie magnétique a été choisie comme étant le meilleur dispositif pour notre système d'étude. Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le prolongement de ces études. Les objectifs principaux de ma thèse sont :

- Confronter les modèles de pression développés au cours de ces dernières années pour les ABPs en milieu sec à notre système expérimental;
- Étudier les propriétés de mouillage de colloïdes Janus au contact d'une paroi sous un champ de pesanteur;
- Fabriquer un dispositif permettant des mesures microrhéologiques sur mon système;
- Et, améliorer notre système dans ce but.

1.6.2 PLAN DÉTAILLÉ

Le chapitre 2, présente la fabrication des colloïdes Janus Au/Pt à partir de particules d'or commerciales ou à partir d'une synthèse de particules en laboratoire. Leur fonctionnalisation ainsi que celle de surfaces de verre a été réalisée afin d'étudier leur stabilité sur les surfaces

dont l'objectif ultérieur serait de concevoir des cellules d'imagerie sur mesure en vue de la microrhéologie.

Le chapitre 3 se focalise sur la mesure d'interactions entre colloïdes dans le *bulk* par la confrontation à des modèles de pression de thermodynamique classique ou des modèles étendus aux systèmes *actifs*. Il sera l'occasion de présenter une vision unifiée de la pression liant le cas *passif* à l'équilibre au cas *actif* pour les ABPs. Le modèle sera élargit empiriquement pour prendre en compte l'écart entre les systèmes idéalisés en milieu « sec » et le système réel. Une brève incursion sera faite vers la tentative de mesure de « tension de surface » dans notre système actif.

Le chapitre 4 étudie le comportement d'un sédiment de particules de type ABPs au contact d'une paroi sous un champ de pesanteur. Le travail est réalisé en collaboration avec des numériques afin de comprendre l'influence de chaque interaction sur le comportement observé expérimentalement. Ce chapitre sera l'occasion de mettre en évidence la nécessité d'introduire des interactions de type hydrodynamique et phorétique afin de mieux décrire le comportement de colloïdes Janus en milieu aqueux que les simulations d'ABPs en milieu « sec » ne permettent pas de décrire convenablement.

Enfin, le chapitre 5 porte sur la description des outils de la microrhéologie magnétique, le choix de sonde magnétique et l'étude des performances du microrhéomètre magnétique présent lors de mon arrivée. Je décrirai également la conception en cours d'un nouveau microrhéomètre magnétique à fort gradient.

2 AMÉLIORATIONS PHYSICO-CIMIQUES DE NOTRE SYSTÈME ACTIF MODÈLE

2.1 PRÉSENTATION GÉNÉRALE DU MATÉRIEL

Cette partie décrit le matériel utilisé de façon générale allant de la description du système colloïdal *actif* employé à l'acquisition des données. Lorsqu'un matériel différent sera utilisé, j'en ferai mention explicitement dans la partie concernée.

2.1.1 COLLOÏDES JANUS - SYSTÈME ACTIF CLASSIQUE

Les particules *actives* choisies dans l'équipe sont des colloïdes sphériques Janus Au/Pt de rayon $R = 0,8\mu\text{m}$ (microsphères d'or recouvertes à moitié de platine). Ce système présente deux avantages. Le premier est de pouvoir s'auto-propulser bien plus rapidement et à moindre concentration en eau oxygénée que leur homologue Polystyrène/Pt [83]. Le deuxième avantage est que du fait de leur densité bien plus grande que celle de l'eau, ils sédimentent. Ils peuvent former des monocouches de colloïdes ce qui permet de travailler avec un système quasi 2D. Ces colloïdes Janus, en raison de la différence des potentiels d'oxydo-réduction des deux métaux, sont capables de dismuter le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 selon les deux demi-équation d'oxydoréductions sur chacun des hémisphères (Figure 2.1). Sous les gradients d'ions oxonium et de dioxygène produits, les colloïdes Janus sont capables de se déplacer par auto-diffusiophorèse et auto-électrophorèse [84, 85].

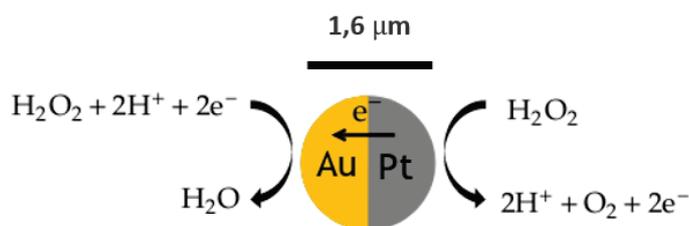


FIGURE 2.1 – Mécanisme catalytique de propulsion des colloïdes Janus Au/Pt.

Les colloïdes Janus Au/Pt ont besoin d'une eau ultrapure avec un pH proche de la neutralité afin de ne pas adhérer aux surfaces et entre eux ; mais aussi pour ne pas empoisonner les processus catalytiques à l'origine de la propulsion. C'est pour cela que nous utilisons de l'eau

ultrapure stérile apyrogène (Otec 600500). Aussi, la nature de la surface est très importante, c'est pour cela que nous utilisons des plaques d'imagerie de 96 puits (Corning 353219) dont le traitement de surface en vue de la culture cellulaire (non divulgué par le fournisseur) permet la non adhésion des colloïdes (Figure 2.2).



FIGURE 2.2 – Photo d'une plaque d'imagerie de 96 puits.

2.1.2 MESURE DE L'ACTIVITÉ DES COLLOÏDES

L'activité des colloïdes est contrôlée par la concentration en eau oxygénée qui n'est pas toujours bien connue; et par la réponse des colloïdes qui peut varier d'un lot à un autre. On quantifie ultérieurement l'activité en régime infiniment dilué par la mesure de la vitesse de propulsion v_0 , le coefficient de diffusion *effectif* D_{eff} en absence de gravité [59] ou la longueur de sédimentation *effective* λ_{eff} en présence de gravité [58]. *In fine*, l'activité est généralement donnée par la température *effective* T_{eff} dont il a été démontré des équivalences en 2D [14], telles que :

$$\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = \frac{D_{\text{eff}}}{D_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\tau_r v_0^2}{D_0} \quad (2.1)$$

où les grandeurs indicées « 0 » sont les grandeurs équivalentes dans le cas *passif* et τ_r le temps caractéristique de la diffusion rotationnelle brownienne des colloïdes.

2.1.3 RÉSUMÉ DE FABRICATION DES COLLOÏDES

Les colloïdes Janus sont préparés à partir de colloïdes d'or commerciaux (Bio-Rad, 1652264) se présentant sous forme de poudre. Les particules sont dispersées dans l'isopropanol (Sigma Aldrich) pour obtenir des monomères qui seront déposés sur des plaques de verre en vue d'être platinés. Les colloïdes Janus sont récupérées et placés dans les plaques d'imagerie afin d'être purifiés et employés dans les expériences. À partir de la récupération, seule l'eau stérile apyrogène est utilisée pour le stockage des colloïdes, la fabrication des solutions et les expériences dans les puits.

Le protocole détaillé fera l'objet de la partie 2.2 sur leur fabrication et 2.3 sur leur purification.

2.1.4 NETTOYAGE DU VERRE

Ici est présentée la méthode générale de lavage des surfaces, en particulier le verre, qui sera utilisée à de nombreuses reprises.

On dispose les plaques de verre préalablement rincées à l'eau pure (Veolia PURELAB® Flex) dans un égouttoir pour les laver en bain à ultrason à au moins 50 °C. Le premier lavage est fait avec la solution nettoyante Micro-90 (Cole-Parmer, FV-18100-05). Après au moins 20 min, l'eau savonneuse est jetée puis on rince les lames à l'eau pure plusieurs fois à température ambiante au préalable afin de retirer le plus de savons. Une fois la mousse disparue, on rince les lames 4 fois dans le bain à ultrason à 50 °C pendant au moins 20 min à chaque rinçage pour bien retirer le surfactant aminé des surfaces. Un dernier rinçage peut être effectué le jour d'utilisation pour s'assurer de la propreté. Les lames sont ensuite séchées sur l'égouttoir s'il n'y a pas de mention précisée ultérieurement.

2.1.5 MONTAGE OPTIQUE

On observe les colloïdes à l'aide d'un microscope inversé (Leica DMI 4000B) muni d'un objectif plan fluotar x20 et combinées à des lentilles x1 ou x1,6. Le microscope est disposé sur une plaque à trois points de vissage qui permet l'ajustement de l'inclinaison par rapport à l'horizontale et donc de la gravité apparente. L'enregistrement des images se fait en utilisant le logiciel *Pylon Viewer* commercialisé avec la caméra Basler (acA2040-90um) connectée par USB Micro Type-B. Cette caméra a une résolution de 2048x2048. Avec l'objectif utilisé, les images en x1 ont une échelle de 0,273 µm/pixel. Durant les expériences, les échantillon sont éclairés en champ sombre (*dark field*) à l'aide d'une source aux LED et d'un guide d'onde amenant la lumière à proximité de l'ouverture de l'objectif avec un angle rasant tout en limitant la convection thermique par échauffement (plus de détails en section 5.4.3). La plaque d'imagerie est disposée sur un support sur mesure fabriqué par Gilles Simon adapté à la platine manuelle du microscope qui permet le mouvement XY.

2.1.6 TRAITEMENT DES DONNÉES

On traite les images sur *Python*. Le suivi (*tracking*) des particules se fait grâce au module *Trackpy* qui fournit une bibliothèque de fonctions permettant le repérage des particules, la construction des trajectoires et la constructions des fonctions de déplacement carrés moyens (MSD, *mean square displacement*) [86]. *Trackpy* permet aussi une gestion aisée des données de positions lorsque les fichiers de stockages deviennent lourds.

2.2 FABRICATION DE COLLOÏDES JANUS AU/Pt À PARTIR DE COLLOÏDES D'OR

Cette partie relate en détail la fabrication des colloïdes. Elle est basée sur la synthèse déjà mise au point avant mon arrivée en thèse mais avec des points d'éclaircissement ou d'amélioration que j'ai apportés au cours de la thèse. L'ensemble des manipulations sont réalisées sous hotte à flux laminaire pour limiter l'introduction de poussières. Les solvants organiques sont, si possible, filtrés sur membrane d'acétate de cellulose à 0,20 μm (Clearline, 146560). *Les protocoles anciens sont rédigés à la troisième personne ou dans des modes impersonnels, tandis que les protocoles nouveaux, que j'ai mis au point, sont rédigés à la première personne.*

2.2.1 OBTENTION DE SUSPENSIONS DE COLLOÏDES MONOMÉRIQUES

Le protocole suivant a été mis en place au cours des doctorats précédents afin d'isoler des fractions de colloïdes monomériques et éviter les oligomères. Je propose également ici une variante relatée dans la littérature.

2.2.1.1 Protocole antérieur à mon arrivée : Méthode de sédimentations « à la chaîne »

Le tri des particules d'or s'effectue dans des tubes en verre d'environ 5 mL. Ces tubes sont au préalable rincés à l'isopropanol et soniqués au moins une dizaine de minutes afin d'en retirer les débris. Une fois les tubes nettoyés, un tube servant de suspension brute est préparé en mettant une ou deux pointes de pipettes de colloïdes d'or dans environ 4 mL d'isopropanol. La suspension est soniquée environ 10 min avant d'être décantée. Le but étant de laisser sédimenter les gros agrégats et de ne récupérer que les plus petits dont les colloïdes monomériques. Après 1 min, 1 mL est prélevé proche de la surface pour être placé dans un nouveau tube contenant 3 mL d'isopropanol. Ce tube sert de suspension mère pour 4 autres tubes qui seront remplis successivement. A chaque pas de temps, les tubes sont soniqués quelques secondes puis mis à décanter pendant 5 min. Si dans la série des 5 tubes, le tube n possède moins de 4 mL (cas 1 de la figure 2.3), alors il reçoit 1 mL du tube $n - 1$ prélevé proche de la surface. On répète l'opération à chaque pas de temps jusqu'à le remplir. Sinon, s'il possède déjà 4 mL (cas 2 de la figure 2.3), alors 1 mL est prélevé proche de la surface pour le mettre dans le tube $n + 1$ et il reçoit ensuite la même quantité du tube $n - 1$ de façon à se retrouver

avec 4 mL en fin d'étape. Le tube 1 est toujours rempli à nouveau avec 1 mL d'isopropanol. L'objectif étant de remplir le 5^{ème} tube.

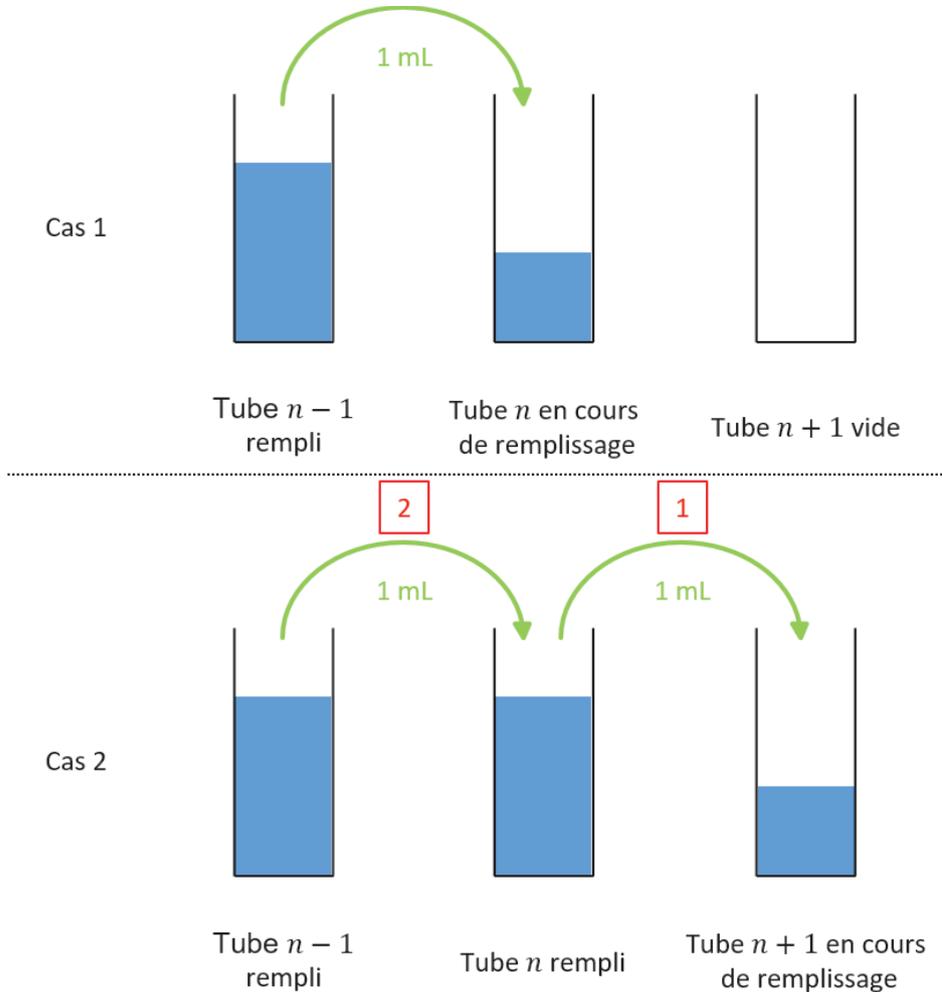


FIGURE 2.3 – Principe du remplissage des tubes lors de la sédimentation à la chaîne.

Une fois le 5^{ème} tube rempli, celui-ci décante pendant une heure avant d'en retirer le surnageant et de le remplir au moins deux autres fois par la même procédure. Afin d'accroître encore plus la quantité récupérée, cette sédimentation dans des séries de 5 tubes est réalisée avec deux autres séries en parallèle. À la fin les 5^{ème} tubes sont laissés avec environ 450 µL où ils seront soniqués au préalable pour la déposition.

Remarque : Dans la version initiale de Natsuda Klongvessa, les tubes n'étaient pas soniqués avant la sédimentation mais laissés à sédimenter 1 h puis le sédiment était aspiré en raclant

le fond avec un cône de pipette. Cette manière de procéder pourrait réduire la présence de pollutions due à leur adhésion au verre du tube.

2.2.1.2 Nouveauté - Protocole actuel : stabilisation stérique des colloïdes

Pour obtenir des monomères en plus grande quantité, Li et al. [87] proposent de fonctionnaliser les colloïdes d'or avec du 1-octadecanethiol. Le greffage d'alcane de longues chaînes permet de stabiliser stériquement les colloïdes. J'ai donc suivi ce protocole pour réaliser des colloïdes d'or fonctionnalisés.

Le tri des particules d'or s'effectue dans des micro-tubes Eppendorf d'environ 2 mL. Je rince au préalable ces tubes à l'isopropanol au bain à ultrason au moins une dizaine de minutes afin d'en retirer les débris avant de les sécher et les refermer. Une fois les tubes nettoyés, je prépare un tube servant de suspension brute en mettant une ou deux pointes de pipettes de colloïdes d'or dans environ 4 mL d'éthanol absolu (Carlo Erba). La suspension est soniquée environ 10 min avant d'être décantée. Après 2 min, je prélève environ 2 mL de la partie supérieure de la suspension brute, pauvre en gros agrégats, que je place dans un nouveau tube qui sera centrifugé à la mini-centrifugeuse pour en retirer le surnageant. J'expose les colloïdes à une solution de 0,5 mol/L d'octadecanethiol (Accros, $M = 286,1$ g/mol) dans l'éthanol absolu (85×10^{-5} g dans 6,0 mL) pendant 30 min dans le bain à ultrason. Dans le bain, je veille à rafraîchir de temps en temps le tube dans le réfrigérateur car les colloïdes se suspendent mal à chaud sachant d'autant plus que le procédé va les rendre plus hydrophobe. Passé les 30 min, je centrifuge la suspension et retire le surnageant. Par la suite, je rince les colloïdes 4 fois à l'eau stérile apyrogène puis 4 fois à l'isopropanol en vue de la déposition sur lame de verre. Chaque rinçage se fait par une sonication de 10 min puis d'un retrait du surnageant à l'aide de la mini-centrifugeuse. À la fin, je laisse le tube avec environ 1,5 mL d'isopropanol dont la suspension sera soniquée au préalable pour la déposition.

Remarques : Natsuda Klongvessa, lors d'études préliminaires durant sa thèse, avait remarqué que le rinçage à l'eau est indispensable pour retirer les thiols au risque de conserver des pollutions qui provoquent des adhésions. Les 4 rinçages sont là pour s'assurer le bon changement de solvant. En général au 3^{ème} les colloïdes se suspendent correctement du à l'absence de ponts capillaires. Le 4^{ème} rinçage ne sert qu'à s'assurer de la pureté du solvant.

2.2.1.3 Critique des protocoles

Les inconvénients majeurs de la méthode des sédimentations « à la chaîne » est son caractère chronophage et la rareté des colloïdes récupérés. La mise en place des tubes dont le remplissage est long est souvent sujet à des renversements des tubes causant l'exaspération du manipulateur. De plus, en observant la suspension récupérée sur 1 mL de la fraction supérieure du 1^{er} ou 2^{ème} tube après 5 min de sédimentation, j'ai constaté que les colloïdes sont déjà isolés en quasi totalité dispensant *a priori* les tubes suivants.

Cette technique a pour but de séparer les colloïdes d'agrégats solides qui ne peuvent être séparées dû au conditionnement à sec des particules d'or. L'isopropanol a été choisi car il s'est révélé être le solvant usuel le plus optimal pour la séparation des colloïdes et pour la déposition sur lames de verre. Cependant, la présence ultérieure de poussières d'origines diverses (bien que le protocole soit réalisé sous hotte à flux laminaire) peut entraîner des effets d'écrantage de charges ou de déplétion entraînant une adhésion pas toujours réversible des colloïdes entre eux et à la surface. De ce fait, on assiste à une perte de bénéfices de la technique. Dans tous les cas, une purification ultérieure sur plaque d'imagerie permet d'éliminer ces dernières impuretés.

Concernant, la méthode de stabilisation stérique par la fonctionnalisation par des thiols, il peut subsister de gros agrégats qui pourront être retirés lors des phases de purification (Figure 2.4). Puisque les colloïdes ne sont pas si bien purifiés, cette méthode pourrait paraître délétère mais elle présente quelques avantages. Cette méthode est bien plus rapide et permet de récupérer bien plus de colloïdes monomériques. Aussi, l'étude ultérieure, que j'ai réalisée (voir section 2.5), a montré que fonctionnaliser les colloïdes avec l'octadécane-thiol dans les concentrations adéquates améliore leur performance de propulsion.

En revanche, on peut remarquer quelques inconvénients de la seconde méthode, l'utilisation de la sonication et de la centrifugation, plutôt que la sédimentation et raclage à un cône de pipette, tend à concentrer de nombreuses impuretés. De plus, les colloïdes thiolés étant plus lipophiles, ils ont alors une plus grande affinité pour les pollutions grasses. Je propose une étape ultérieure lors de la récupération des colloïdes platinés qui a pour but de palier à ce problème (section 2.2.4.1).

2.2.2 DÉPOSITION DES COLLOÏDES SUR LAME DE VERRE EN VUE DE LA DÉPOSITION DE PLATINE

Cette partie de protocole n'a pas subi de modifications majeures par rapport aux doctorats précédents mais précise quelques conseils de manipulation.

Sous la hotte à flux laminaire avec les précautions associées (blouse, gants et manchettes), la déposition des colloïdes a lieu sur des lames de verre larges (Marienfiel 1100420) avec des suspensions de colloïdes dans l'isopropanol. L'isopropanol est un bon solvant pour la déposition car il s'évapore assez rapidement et entraîne une adhésion immédiate des colloïdes au verre évitant les effets de tache à café qui agrégeraient les colloïdes ensemble, ce qui est le cas pour l'eau¹.

7 lames de verre sont préparées en gravant "qu" à la pointe de verre sur une face. Cela a pour avantage que, lorsque la plaque est prise face de déposition vers soi, on observe "up" afin de ne pas confondre les faces. On rince les plaques à l'eau pure afin de retirer une grande partie des fragments de verre puis on les lave selon le protocole de nettoyage énoncé en section 2.1.4. Je

1. L'observation au microscope montre que des colloïdes sédimentant sur le verre dans l'isopropanol ont tendance à adhérer immédiatement au contact ; alors que dans l'eau, l'adhésion n'est pas immédiate et les colloïdes sont animées d'un mouvement brownien ou advectés par le fluide.

signale la nécessité de bien verser l'eau à chaque rinçage le long des lames pour s'assurer de la chute des fragments de verre. Après un dernier rinçage le jour même, les lames peuvent être séchées à l'aide d'un rinçage à l'isopropanol qui sera le solvant de déposition.

Pour la déposition, on dispose chaque plaque à environ 10° (utiliser un cône de pipette de 1 mL) sur un tissu microfibrés pour salle blanche (de type MicroPolx® 4000 HP). Au moins 200 μ L de suspension homogénéisée sont versés doucement en partant du haut en évitant de toucher la lame. Il n'est pas nécessaire de tout verser mais il faut avoir suffisamment de suspension pour pouvoir recouvrir toute la lame en une seule fois avant séchage. L'excès de suspension peut être délicatement pipeté en évitant de toucher la surface. La plaque peut-être prise en main et inclinée dans toutes les directions pour répartir le liquide convenablement jusqu'à évaporation². Une fois les lames sèches, on essuie à l'aide d'un tissu les bords des lames sur environ 5 mm afin d'enlever tous les agrégats qui se seraient accumulés sur les bords. On place toutes les plaques dans le même sens sur l'égouttoir en vue du dépôt de platine.

2.2.3 DÉPÔT DE PLATINE

Les colloïdes sont rendus Janus en déposant 20 nm de platine métallique par évaporation à canon à électron (Alliance Concept, Eva 300) à une vitesse de 0,5 Å/s. Cette étape est réalisée par Rémy Fulcrand en salle blanche.

La vitesse de déposition avait été optimisée lors de thèses antérieures. Le choix de vitesse est un compromis entre durée de déposition et la lenteur du processus qui semble améliorer la vitesse de propulsion. Compte tenu des propriétés électroniques du platine, la vitesse de déposition doit être régulée manuellement pour ne pas trop dévier de la valeur de consigne d'où la nécessité d'un dépôt qui ne dure pas trop longtemps. La figure 2.4 montre une lame après déposition du platine.

2.2.4 RÉCUPÉRATION DES COLLOÏDES JANUS

L'objectif de cette partie est de récupérer les colloïdes Janus des lames de verre et de les mettre en suspension.

Un bécher de 5 mL et un de 10 mL sont lavés en suivant les instructions de la section 2.1.4. Ces béchers serviront à la collecte des colloïdes Janus récupérés des lames.

2.2.4.1 Protocole actuel (*amélioration de l'antérieur*)

La manipulation des lames de verres est faite sous la hotte à flux laminaire avec les précautions associées pour limiter l'introduction de poussières. **À partir de cette étape seule l'eau stérile apyrogène est utilisée pour réduire les pollutions biologiques.**

2. Initialement, l'excès de liquide était éjecté en plaçant perpendiculairement la lame et en tapotant sur le tissu. Cela a pour inconvénient de gâcher de la suspension et de ne pas concentrer la lame en colloïdes.

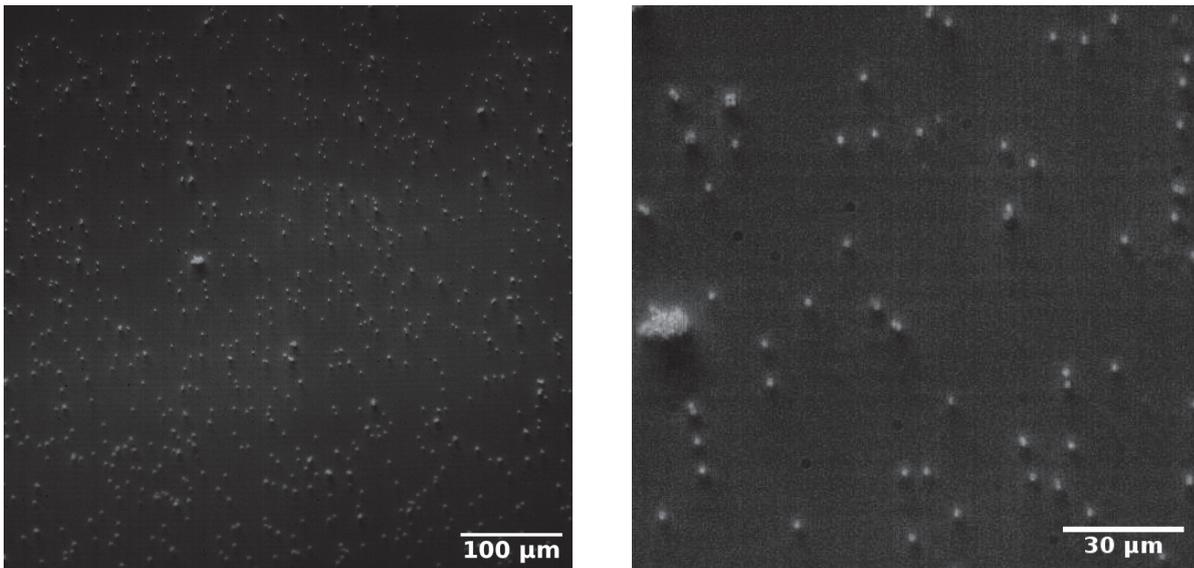


FIGURE 2.4 – **Observation au microscope optique en *dark-field* d'une lame de colloïdes thio-
lés après dépôt de platine.** La lame montre la présence de quelques agrégats résultant de la méthode de purification par stabilisation stérique. On constate que quelques particules sont tombées (lacunes noires).

Un coin de tissu microfibrés pour salle blanche est rincé à l'eau afin d'éliminer les poussières. On caresse avec ce coin de tissu les plaques sur la face platinée afin d'arracher les colloïdes Janus. Le coin de tissu est trempé dans le bécher de 5 mL rempli à moitié et égoutté sur le bord de celui-ci, puis on répète l'opération dans une nouvelle direction de caresse pour maximiser l'arrachage. Je rince de plus la plaque avec un minimum d'eau que je récupère dans le bécher afin de récupérer les gouttes d'eau non entraînées par le tissu. L'opération est répétée pour toutes les plaques. Du fait de l'ajout d'eau dans le bécher, il est nécessaire de retirer le surnageant lorsque le bécher est plein pour pouvoir continuer. Pour cela, je verse le contenu dans un micro-tube Eppendorf de 2 mL afin de concentrer les colloïdes et jette le surnageant après centrifugation à la mini-centrifugeuse pendant quelques secondes afin de libérer progressivement le bécher pour remettre de l'eau propre. Cela permet de s'assurer d'un bon relargage des colloïdes à chaque fois que le tissu sera trempé.

Une fois toutes les plaques traitées, on sonique brièvement l'Eppendorf pour suspendre les colloïdes et le contenu est versé dans le bécher de 10 mL rempli avec le plus possible d'eau. Le bécher est laissé à décanter au moins 6 h afin de permettre aux matières polluantes de se diluer dans le grand volume d'eau. On retire le surnageant de façon à laisser moins de 2 mL puis le bécher est brièvement soniqué. On place la suspension dans un micro-tube Eppendorf de 2 mL en vue d'être déposée dans les plaques d'imagerie pour la purification

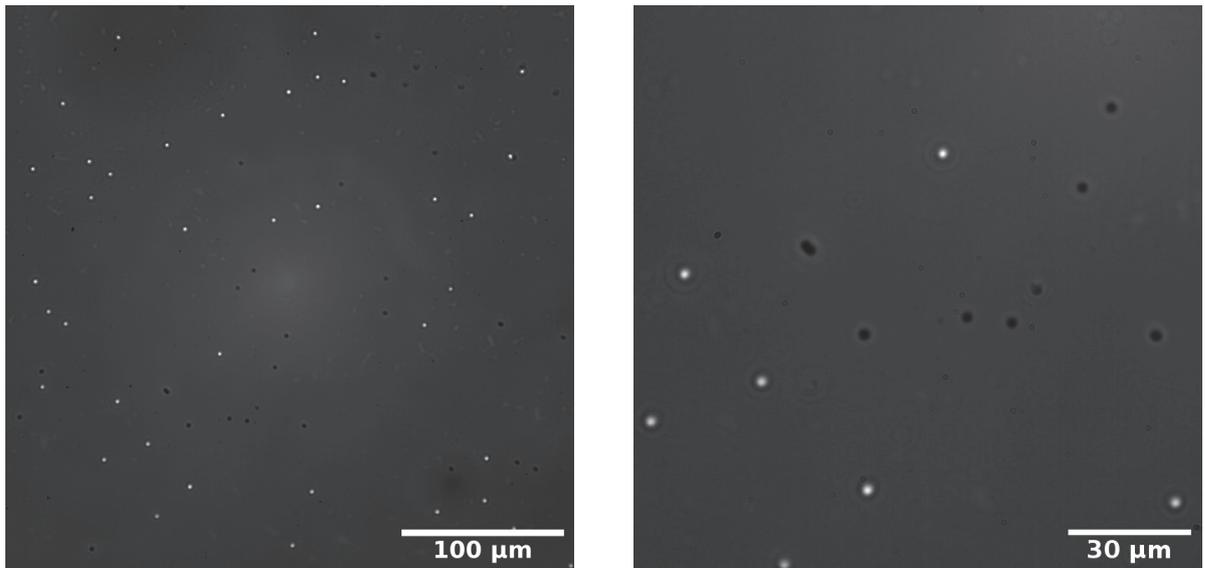


FIGURE 2.5 – Observation au microscope optique en *dark-field* d'une lame de colloïdes non thiolés après récupération au tissu microfibrés. La lame montre les particules qui ont été extraits (lacunes noires) et ceux qui ne l'ont pas été (points brillants). Environ 40 % des particules ont été récupérée lors d'une première extraction.

sous microscope. Les lames de colloïdes sont à garder en vue d'une éventuelle récupération future car elle contiennent encore des colloïdes (Figure 2.5).

2.2.4.2 Critique et comparaison avec le protocole antérieur

Avant mon arrivée, les lames n'étaient pas rincées après passage du tissu ce qui ne nécessitait pas la centrifugation à cause de l'augmentation de volume d'eau. Aussi, toutes les deux lames, un nouveau coin de tissu était utilisé. Cela a été abandonné à cause du risque d'introductions de poussières par la multiplication des objets.

Également, lors des premiers essais avec la centrifugeuse, je concentrais les colloïdes dans un micro-tube Eppendorf qui était soniqué brièvement avant de transvaser la suspension dans les plaques d'imagerie. L'observation au microscope révélait la présence de nombreuses poussières dont certaines aux propriétés tensioactives (Figure 2.6). En général de nombreux agrégats de colloïdes se formaient dans les heures qui suivaient entraînant une grande perte de particules. La centrifugation permet une sédimentation rapide mais concentre également les poussières et pollutions. J'ai majoritairement résolu ce problème par la décantation finale des colloïdes Janus dans un large volume d'eau qui permet aux substances polluantes de se diluer et limiter l'agrégation des colloïdes. Cette étape est primordiale et était réalisée spontanément par Natsuda Klongvessa sans réaliser son importance. Également, Natsuda récupérait

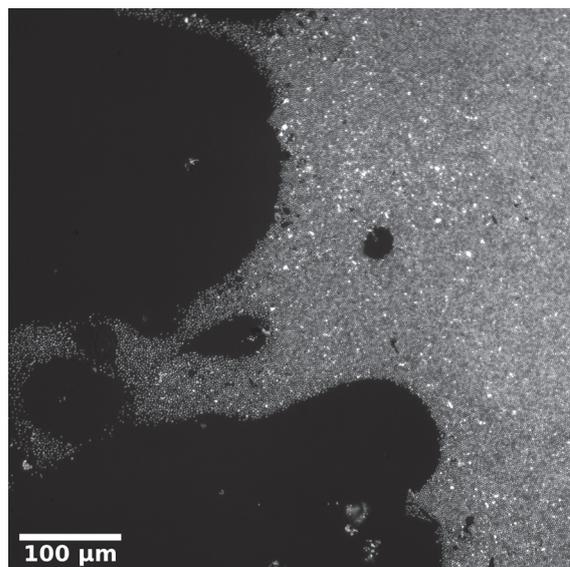


FIGURE 2.6 – **Observation au microscope optique de colloïdes Janus thiolés contaminés par des solides aux propriétés tensioactives.** Les colloïdes concentrés à la centrifugeuse et qui n'ont pas été sédimenté au préalable dans un large volume d'eau pendant plusieurs heures présentent de nombreux solides qui relarguent des substances aux propriétés tensioactives. Une telle situation conduit dans les heures qui vont suivre à de nombreux agrégats dont la plupart ne pourront être défaits par simple rinçage du surnageant.

les colloïdes sédimentés dans le bécher incliné en raclant et aspirant les paquets sombres avec la micropipette. Il est fort possible que certains solides adhèrent au verre et qu'ils ne soient pas aspirés par cette technique. D'autre part, lors de l'utilisation de matériel plastique comme les microtubes Eppendorf ou les cônes de pipette, j'observe fréquemment des adhésions des colloïdes sur les parois. On peut récupérer ces colloïdes en exposant la surface concernée à l'eau et en soniquant simultanément.

2.3 PURIFICATION DES COLLOÏDES

La purification des colloïdes s'effectue dans les plaques d'imagerie. J'invite le lecteur à se référer à la partie 2.4.2.2 pour les bonnes pratiques de manipulation des plaques. Avant purification, une petite partie des colloïdes peut être exposée à de l'eau oxygénée afin de vérifier qu'ils peuvent s'autopropulser (par exemple 1 μ L d'eau oxygénée à 5%). En général, c'est toujours le cas. Les colloïdes Janus sont facilement distinguables des colloïdes d'or par leur couleurs macroscopique grisâtre et non ocre ou dorée.

2.3.1 SÉDIMENTATION À FAIBLE ANGLE

Contrairement à mes prédécesseurs, je recommande de répartir l'ensemble de la suspension sur plusieurs rangées de puits pour ne pas avoir trop de colloïdes dans un puits ce qui générerait cette phase de purification. En utilisant le support de plaque fabriqué par Gilles Simon, seules 4 rangées peuvent être visualisées en retirant 2 puits sur les bords. Lors de cette phase, je recommande d'utiliser de vieilles plaques d'imagerie. En effet, comme les particules sont moins bien stabilisées, les agrégats vont plus coller à la surface des vieilles plaques et donc être plus facilement éliminés. **Les colloïdes doivent être impérativement passifs, c'est à dire dans l'eau pure, au risque d'entraîner les solides qu'on cherche à éliminer.**

2.3.1.1 Principe général

Compte tenu des puits exploitables, je dispose sur 4 rangées, dans le sens de la longueur de la plaque, les colloïdes dans les 4 premiers puits de chaque rangée (coté gauche). On sédimente les colloïdes à angle fort au préalable sur la gauche des puits (au moins 10 min) puis on laisse sédimenter plusieurs heures (en général durant une nuit) sur le microscope à angle faible ($\approx 5^\circ$). En effet, on cherche à éliminer les agrégats de colloïdes ainsi que les morceaux de platine et de verre qui vont avoir tendance à rester en retrait. Une fois sédimenté, le sédiment est pipeté grossièrement à l'aide d'un cône de 200 μL en raclant la zone du sédiment et placé dans la rangée suivante. En général, le processus est à faire 3 à 4 fois selon la propreté du lot. Cette phase termine quand le sédiment après une nuit semble ne pas présenter de gros agrégats mais surtout s'il présente une stratification claire (Figure 2.7). En partant du haut vers le bas, le sédiment présente :

- Des débris de verres (ou autres solides peu denses);
- Des colloïdes monomériques (avec éventuellement fragments de platine);
- Et, des oligomères (avec éventuellement petits agrégats).

2.3.1.2 Remarques

Cette phase est particulièrement utile pour le retrait de fragments de platines qui sont généralement plus plats et sédimentent moins facilement que les colloïdes. La séparation est d'autant plus efficace que les puits ne sont pas trop remplis de colloïdes ou que la pente n'est pas trop forte ce qui entraînerait alors, par avalanche, les débris. Dans ces conditions, les colloïdes peuvent s'empiler en plusieurs couches (visibles en transmission) et mal se stratifier mais aussi cacher des fragments selon l'axe verticale du microscope. En effet, les solides auront tendance à remonter et ne pas être visibles du à l'observation par le dessous de la plaque. Également, lors d'une sédimentation trop longue, comme durant le week-end, les grands solides finissent aussi par sédimenter. Cette phase de purification demande du temps mais ne demande pas beaucoup de présence car elle ne nécessite qu'un transvasage d'un puits à l'autre des colloïdes en matinée (ou en fin de journée pour une mise en sédimentation le matin).

2.3.2 PIPETAGE DES FRACTIONS MONOMÉRIQUES

Lorsque le sédiment est stratifié (sédimentation après une nuit), il va falloir récupérer les colloïdes monomériques en utilisant un cône de pipette microcapillaire (Eppendorf, 5242956003). J'invite le lecteur à se rendre à la partie 2.4.2.3 pour plus de détails de conseils pour manipulations de ces cônes.

Tout d'abord, j'identifie la présence de débris en surface du sédiment dans la zone d'intérêt. Je me place à une fois le diamètre de la pointe du cône du sédiment proche de la zone où je veux aspirer les débris comme sur la figure 2.7. Ensuite, posé sur le fond, je fais une aspiration forte (calibre maximal sur la pipette de 10 μ L). Les débris étant plus gros que les colloïdes et leur centre de masse étant plus éloigné de la surface, ils vont être aspirés plus rapidement par l'entraînement du fluide.

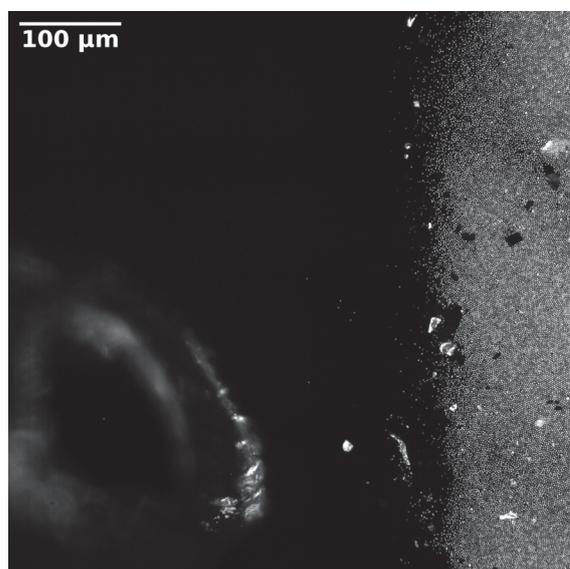


FIGURE 2.7 – **Observation sous microscope optique en *dark-field* du pipetage des gros débris dans un sédiment stratifié.** Sédiment stratifié de monomères dans lequel sont présents des fragments de verre (couleur sombre ou noire) et de platine (brillants). La sédimentation se fait vers la droite de l'image. Une aspiration brutale à distance d'environ un diamètre du tube capillaire au dessus du front de sédimentation permet d'aspirer les gros débris. L'extrémité du microcapillaire est la forme ronde en bas à gauche.

Une fois les débris éliminés, j'aspire les colloïdes monomériques qui restent en haut du sédiment en plaçant l'extrémité de la pipette sur la partie supérieure du sédiment avec une aspiration lente. Je m'arrête lorsque les oligomères commencent à être aspirés. Les fractions récupérées peuvent être rassemblées dans un même puits dans une nouvelle rangée. Il

peut être utile de revenir dans un puits déjà extrait après une autre sédimentation nocturne afin de récupérer plus de monomères. Le fond du sédiment où les oligomères sont concentrés n'est généralement pas exploité. Les agrégats et débris restés à l'opposé du sédiment peuvent être pipetés (si possible) et jetés pour éviter d'être entraînés lors de la sédimentation suivante. Le puits de monomères peut nécessiter une dernière sédimentation afin de vérifier l'état de stratification avant la dernière étape de purification.

2.3.3 DERNIER RAFFINAGE DES COLLOÏDES

L'objectif de cette partie est de retirer les derniers débris et agrégats présents. Les deux méthodes présentées demandent en général au moins une demi-journée de manipulation et une surveillance régulière. Elle se fait avec une quantité modérée de colloïdes (en général tout ce qui est récupéré à ce stade).

La première méthode qui sera présentée était celle employée jusqu'à mon arrivée. Elle est applicable à des colloïdes *passifs* ou *actifs* et présente une facilité de pipetage mais présente l'inconvénient de perdre de nombreux colloïdes monomériques en chemin et de ne pas bien séparer les débris par effet d'avalanche si la pente est trop importante. La deuxième méthode, que je propose, n'est applicable que pour les colloïdes *actifs*. Cette méthode exploite la vitesse de sédimentation différenciée entre les débris, les colloïdes et les agrégats. Elle est assez performante mais ne permet pas toujours de séparer les dimères et trimères (mais mieux que la première méthode). La difficulté majeure est de devoir pipetter au milieu du puits ce qui demande une bonne aisance et de la patience.

2.3.3.1 Méthode de la "sédimentation rotative"

Pour cette méthode, il faut préparer un sédiment stratifié comme décrit précédemment (plusieurs heures d'attente à angle faible) en utilisant le support à ouverture circulaire. L'objectif de cette purification est de faire tourner progressivement (environ 1/20 de toutes les 10 min) la plaque d'imagerie afin que les colloïdes glissent sur le bord du puits. Comme le bas du sédiment progresse plus vite que le haut du sédiment avec ses débris, alors les débris du haut du sédiment vont être laissés à la traîne. Il suffit alors de pipetter les débris avec le cône de pipette à tube. Il est impératif de nettoyer en amont le puits des débris que pourrait rencontrer le sédiment dans sa progression. Si la pente ou la rotation est trop importante alors le sédiment subit des avalanches qui entraînent les débris. Un inconvénient majeur de cette technique est que les colloïdes monomériques restent souvent à l'arrière du sédiment et vont être aspirés avec les débris en assez grande quantité (en cumulant les aspirations).

2.3.3.2 Méthode de la "sédimentation active"

Il est préférable de faire cette étape de manipulation dans le puits où les expériences seront réalisées afin de minimiser le risque de formation d'agrégats par l'introduction involontaire de pollutions.

Je prépare les colloïdes à gauche du puits à l'aide d'une sédimentation à fort angle pendant une dizaine de minute. Je place ensuite la plaque sur le microscope en vue d'une sédimentation des colloïdes vers la droite à pente faible comme dans les premières étapes de purifications. La sédimentation se fait dans des conditions particulières car elle a lieu pendant que les colloïdes s'autopropulsent en introduisant 1 μ L d'eau oxygénée à 5 %. Dans ces conditions, les colloïdes isolés ont une vitesse de sédimentation faible face aux agrégats qui sont peu *actifs* et qui tombent plus rapidement.

Le travail de purification se fait tout au long de la sédimentation. Le puits doit être rempli à ras afin de pouvoir pipetter en toute zone aisément. En début de sédimentation, j'examine le puits en transmission pour identifier des débris isolés dans le reste du puits. Lorsque le sédiment a suffisamment progressé et que les agrégats ont dépassé le front d'avancée des colloïdes (Figure 2.8), je les pipette à l'aide du cône microcapillaire par une aspiration forte en me plaçant plus ou moins loin du front d'avancée. Les agrégats sont également repérables par leur couleur sombre en transmission. A l'arrière de l'amas de colloïdes, les débris plats comme le verre et le platine migrent très lentement et sont laissé à la traîne. Je les pipette une fois qu'ils sont assez isolés. En fonction du degré de propreté, une deuxième sédimentation peut être nécessaire mais une est généralement suffisante. La figure 2.9 montre un sédiment purifié.

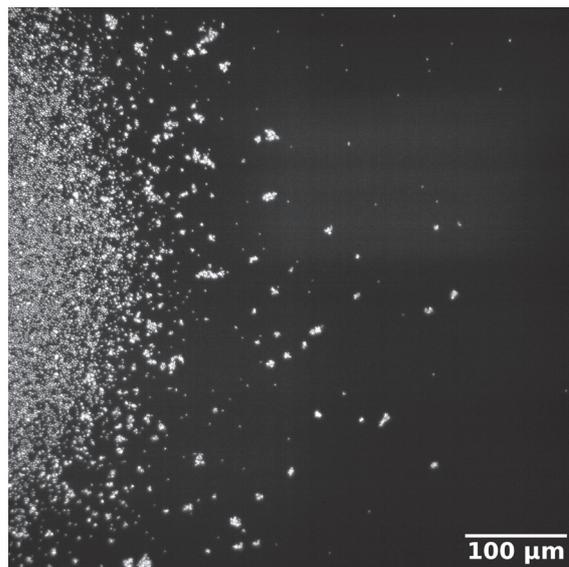


FIGURE 2.8 – **Observation au microscope optique en *dark-field* au cours d'une sédimentation active.** Au cours d'une sédimentation *active* (ici de gauche à droite), les agrégats tombent plus rapidement que les colloïdes monomériques. Les agrégats peuvent alors être pipetés séparément.

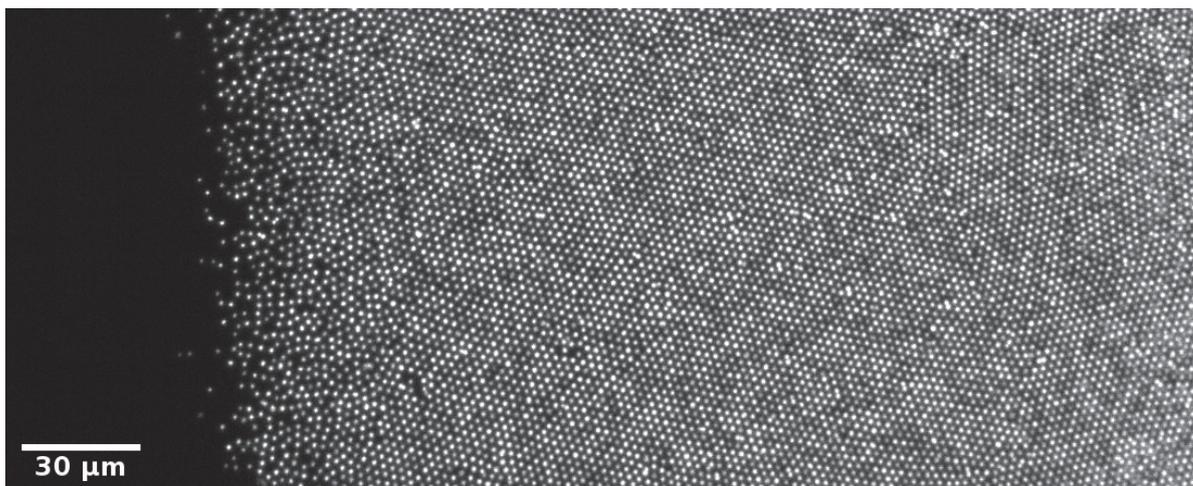


FIGURE 2.9 – Observation au microscope optique en *dark-field* d'un sédiment purifié par méthode de la sédimentation *active*. Les colloïdes ont sédimenté vers la droite. On constate encore quelques débris de verre (en noir) et la présence de quelques oligomères.

Remarques : Cette technique est très performante mais présente l'inconvénient majeur d'introduire des nouvelles saletés dans les puits à force de pipetter. Il est impératif de retirer rapidement toute nouvelle saleté qui pourrait entraîner des agrégations ultérieures. En particulier les fibres textiles peuvent être retirées à l'aide d'un cône de pipette de 200 μL avec une aspiration forte juste au dessus de la fibre sans toucher le fond pour ne pas la bloquer. Ne pas hésiter à renouveler le surnageant avant de laisser la suspension reposer.

2.4 CONSEILS DIVERS SUR LA MANIPULATION DE NOTRE SYSTÈME ACTIF MODÈLE

Cette partie regroupe divers points importants de manipulations. Elle sera utile à mes successeurs qui y trouveront quoi faire et ne pas faire.

2.4.1 QUALITÉ DE L'EAU

La qualité de l'eau est primordiale pour la propulsion et la non adhésion des colloïdes Janus. L'eau doit être pure : exempte d'ions afin de ne pas écranter les charges et exempte de toute substance tensio-active ou d'oligomères qui entraîneraient une agrégation par dépletion.

Lors de mes premières manipulations, j'utilisais l'eau de grade ultra pure/MilliQ de la machine Direct Q3 ou bien Veolia qui conduisait à une apparition plus ou moins rapide de

bactéries dans les puits en fonction de l'état d'entretien de la machine de purification. La présence de ces bactéries conduit à la formation de mucilages ou de cristaux qui viennent polluer les colloïdes. Bien que leur origine puisse venir de l'expérimentateur (projections, peaux mortes...), la source principale est de l'eau elle-même dont la machine ne filtrerait pas bien les endospores de taille ($< 0,22\mu\text{m}$). En effet, les endobactéries sont des bactéries capables de sporuler lorsque les conditions sont défavorables comme, par exemple, lors d'un stress nutritif. Les endospores sont des formes plus résistantes, déshydratées et petites de la bactérie mère qui peuvent survivre très longtemps dans des conditions défavorables [88, 89]. Les endospores peuvent germer lorsque les conditions redeviennent favorable et à une température suffisante (autour de 34°C) ce qui est permis localement par l'éclairage et expliquerait ainsi l'apparition constatée de bactéries après quelques jours d'utilisation. Nos collègues biophysiciens ne rencontrent pas ce problème car ils auto-clavent l'eau ultrapure avant de l'utiliser. Ce qui reste néanmoins impressionnant, c'est la capacité qu'ont les bactéries à se développer dans l'eau pure avec uniquement de l'or. Il semblerait que les bactéries puissent métaboliser le traitement de surface des puits et les fragments de résine échangeuse d'ion présents dans l'eau prétendument pure. En effet, des collègues travaillant sur l'évaporation de gouttes d'eau ont constaté la présence de résidus analogues à des résidus plastiques. Ils contournent ce problème en vidangeant au préalable une certaine quantité d'eau de la machine avant de se servir pour leurs manipulations. J'ai également constaté ce fait en utilisant de l'eau fraîchement récupérée de la machine qui présentait des particules solides aux propriétés tensioactives en présence de colloïdes dans les puits.

Initialement, lorsque le problème se présentait, je stérilisais le milieu en ajoutant quelques micro-litres d'eau oxygénée à 5 % puis transvasais les colloïdes mobiles restants dans un nouveau puits en vue des expériences. Ces contaminations sont bien évidemment gênantes dans la mesure où on perd des colloïdes et où la propulsion des colloïdes peut s'en retrouver empoisonnée. Le problème a été réglé par l'utilisation de l'eau stérile apyrogène Otec pour les manipulations suite à la suggestion d'Éric Clément. Depuis ce fut un véritable changement ! Sans pour autant avoir adopté des pratiques de manipulations particulièrement différentes et plus propres que l'utilisation de gants uniquement, je n'ai pas observé de contamination bactérienne depuis et cette eau ne présente pas de particules solides.

L'eau apyrogène est vendue dans des bouteilles. J'ai choisi le format de 1 L qui présente un bon compromis entre quantité, durabilité et prix. Dans l'éventualité d'une contamination de la bouteille, je date la bouteille à l'ouverture pour une traçabilité et je remplis un tube Falcon de 50 mL sous la hotte à flux laminaire. Le tube Falcon étant ensuite utilisé hors de la hotte avec des cônes de pipettes propres mais non stériles. Depuis les deux ans où la même bouteille est utilisée et ainsi que le même Falcon, je n'ai pas observé de pollution biologique à cette date. Après une phase de manipulation, il est recommandé de changer l'eau pour restaurer pleinement l'activité des colloïdes à la série suivant. La cause exacte n'est pas identifiée mais un produit de réaction impliquant l'eau oxygénée inhibe la propulsion des colloïdes. Si on cherche à refaire une expérience après avoir attendu que l'eau oxygénée soit totalement dismutée, la propulsion en est médiocre.

2.4.2 CONSEILS SUR L'UTILISATION DU MATÉRIEL

2.4.2.1 Choix de la verrerie pour le transport ou le stockage des colloïdes

Initialement, il était préférable d'utiliser de la verrerie en verre pour éviter toute pollution par les plastiques au contact de solvants organiques. Malheureusement, les tubes en verres scellés, peuvent facilement éclater dans les bains à ultrason lorsqu'ils sont trop remplis et que la température augmente par dissipation visqueuse. C'est pour cela que j'ai préféré opter pour le passage à des tubes plastiques qui permettent aussi la centrifugation. Il se peut qu'une partie des pollutions observées viennent du changement de nature de tube.

2.4.2.2 Soins des plaques d'imagerie

Actuellement les expériences sont réalisées sur les plaques d'imagerie. Ces plaques ont été choisies car elles offraient la meilleure propulsion et le moins d'adhésion des colloïdes à la surface du fond des puits.

CONDITIONNEMENT DES PLAQUES Les plaques viennent par paquets de 10. L'expérience a montré que lorsqu'un sachet est ouvert depuis un moment sans précaution de scellage particulière alors on observe que certains colloïdes y adhèrent. Cet effet semble s'accroître avec le temps. De ce fait, je recommande de dater l'ouverture du sachet et de l'ouvrir de façon à pouvoir scotcher facilement l'ouverture. Le carton d'achat permet aisément de bloquer les bords du sachet en mettant le lot à l'envers dans sa fente initiale. Lors d'une utilisation d'une nouvelle plaque, il est préférable d'indiquer la date de l'ouverture du sachet et la date à laquelle la plaque a été prise par soucis de tracé de la vie de la plaque. Le dessous de la plaque ne doit pas être endommagé car cela va conduire à des éblouissements en *dark field*. Pour cela, il est recommandé d'ouvrir le sachet côté dessous de la plaque. La plaque à l'extrémité est supposée endommagée par nature et sert de protection aux plaques suivantes. (Elle pourra être éventuellement utilisée à la fin pour des séries de tests ou une purification (hors acquisition expérimentale)).

SUPPORT D'OBSERVATION DES PUIITS Chaque plaque est constituée de 8x12 puits mais seul 4x8 puits (2 puits exclus en partant des bords) peuvent être observés dans leur intégralité dans le support pour microscope fait sur mesure par Gilles Simon. Les autres puits peuvent être observés à condition d'utiliser un autre support de microscope comme, par exemple, le circulaire, qui permet des orientations de la plaque en dehors des axes propres du microscope.

LAVAGE DES PUIITS Avant introduction des colloïdes dans un puits, il est préférable d'effectuer un rinçage du puits en laissant l'eau à ras bord du puits pendant au moins 4 h afin de laisser toute impureté se dissoudre. Ceci n'était pas fait avant mon arrivé ou un simple rinçage était

réalisé mais cela s'est avéré insuffisant. Il est recommandé de pipetter le surnageant en touchant le fond du coté diamétralement opposé à celui où on va sédimenter les colloïdes afin de ne pas rayer la plaque s'il est prévu d'imager.

TOPOLOGIE DES PUIITS Il peut exister aussi une asymétrie gauche droite du sédiment due à la topologie des puits qui n'est pas parfaitement plane. Il est difficile d'estimer ce facteur mais cela ne pose problème que lorsque la pente est trop faible ou qu'on travaille à plat. A faible gravité les sédiments peuvent présenter souvent une allure de croissant de lune du à un minimum de profondeur juste avant le bord physique du puits. Il arrive cependant parfois, que le minimum local ne soit pas proche du bord et alors les colloïdes vont sédimenter dans un bassin.

SONICATION DES PLAQUES D'IMAGERIE **Ne pas passer les plaques d'imagerie au bain à ultrasons.** Auparavant, il était coutume de soniquer brièvement les plaques afin de casser les agrégats mais cela ne s'est pas révélé aussi efficace que de changer le surnageant des puits concernés. De plus, soniquer les plaques d'imageries entraîne un décollement du fond où les colloïdes peuvent se bloquer entre le polystyrène du fond et le bord des puits. Après décollement, en présence d'eau oxygénée, les bords du puits se mettent à être la source d'un bullage intense similaire à l'effervescence d'une bière. Cela rend une expérience en sédimentation impossible due à l'aspiration des colloïdes lors de la convection de l'eau.

2.4.2.3 Conseils de pipetage avec les pointes microcapillaires

Les pointes microcapillaires sont onéreuses, par conséquent, chaque pointe est à garder dans un tube conique pour un lot de colloïdes. Si la pointe contient trop d'incrustations à force de pipetter, comme par exemple du verre qui pourrait rayer la plaque, on peut simplement couper au ciseaux une partie du tube. Il est plus aisé de pipetter à l'aide de ces pointes si le puits est rempli à ras de façon à avoir un ménisque plat. S'il est concave alors le tube sera dévié vers les bords du puits; à l'inverse, s'il est convexe le tube sera dévié vers le centre du puits. Il est indispensable d'utiliser la caméra et d'observer au microscope le point visé pour le pipetage. Il ne faut pas hésiter à alterner entre *dark field* et transmission pour bien voir les différentes structures.

2.4.2.4 Influence de la forme du ménisque sur le contraste

La forme du ménisque est importante sur la luminosité de fond en *dark field*. En effet, un ménisque concave agit comme dioptré sphérique divergent qui propage la lumière vers les bords du puits et permet un bon contraste. A l'inverse au cours de remplissages du puits, celui-ci peut présenter un ménisque plat ou convexe qui va converger la lumière sur le fond du puits ce qui va éblouir la caméra. Je conseille pour un meilleur contraste de travailler avec la lumière de la salle éteinte à la lueur du *dark field* qui éclaire suffisamment la paillasse. On

peut aussi, utiliser un cache au dessus du microscope pour couper la lumière directe venant au dessus du microscope mais ce n'est pas aussi optimal.

2.4.3 INFLUENCE DE FACTEURS PHYSIQUES ET CHIMIQUES

2.4.3.1 Influence de la température

Lors de la préparation des suspensions colloïdales, il y a de nombreuses phases qui nécessitent l'utilisation du bain à ultrason. Cependant, la dissipation visqueuse entraîne une montée en température du bain ce qui va exsolvater les colloïdes. Il est important de refroidir de temps en temps les tubes au réfrigérateur pour restaurer leur mouillage et homogénéiser la suspension.

Dans ce chapitre, je présente des résultats utilisant les anciens éclairages sans guides d'ondes où les LED étaient juste en dessous de la plaque (voir la partie 5.4.3). La chaleur produite par les diodes peut conduire à des température de plus de 58 °C dans le bas du puits (voir partie 4.1.2.1) ce qui peut avoir un effet important sur la viscosité de l'eau qui diminue d'environ un facteur 3 entre 20 °C et la température de travail.

2.4.3.2 Ajouts d'additifs

ABSORBEURS D'OXYGÈNE Dans les expériences qui nécessitent une phase dense sédimentée, la concentration locale de colloïdes platinés est telle qu'on peut observer un bullage lors d'un ajout trop important d'eau oxygénée. En effet, la production locale y est trop importante par rapport à la diffusion du dioxygène dans l'eau. Le bullage est particulièrement gênant car il détruit le sédiment et fait convecter l'eau entraînant par la même occasion les colloïdes. Afin tenter de réduire le bullage, j'ai introduit des antioxydants classiques. L'ajout de sulfite de sodium ou d'acide ascorbique à hauteur de 1,0 mmol/L ne semble pas avoir d'impact sur le bullage. En revanche, il a un impact important sur la stabilisation des colloïdes qui adhèrent au fond du puits et entre eux. Un rinçage de la solution restaure en grande majorité la mobilité des colloïdes ce qui est signe d'un écrantage des interactions par l'ajout des sels. Au delà de la méthode chimique, j'ai testé une méthode physique d'adsorption de gaz sur un solide. Le charbon est couramment employé pour capturer des gaz mais n'est malheureusement pas compatible avec l'eau oxygénée où il s'oxyde pour produire du dioxyde de carbone entraînant bien plus de bullage que ce qui était naïvement espéré.

STABILISATION STÉRIQUE DES PARTICULES De façon similaire à l'octadécane-thiol et suite à la suggestion de Franck Bertorelle, j'ai tenté de fonctionnaliser les colloïdes d'or par du L-glutathion (Roth, $M = 307,3 \text{ g/mol}$) à 0,5 mmol/L dans l'eau pure (le L-glutathion étant très peu soluble dans l'éthanol contrairement à l'octadécane-thiol). Le glutathion est un tripeptide globalement chargé une fois négativement en milieu neutre et possédant un résidu cystéine (thiol) (2.10). Sa conformation en "Y" était supposée apporter une répulsion stérique et de charge mais les colloïdes d'or ont eu tendance à devenir hydrophobes et à former des

agrégats. Le glutathion est globalement chargé négativement mais il possède en réalité deux charges négatives (carboxylates) et une charge positive (ammonium). Divers arguments, non détaillées ici, nous suggèrent que les colloïdes sont chargés négativement en surface. Il était espéré une répulsion des colloïdes exacerbée ce qui n'en a pas été le cas. En effet, la présence de nombreuses charges même se compensant conduit à un écrantage des charges dans la suspension et donc à une perte de l'effet recherché. Aussi, l'alternance de charges positive et négative pourrait être à l'origine de la formation de ponts de charges expliquant la formation des agrégats. Il faudrait essayer à l'avenir avec un acide carboxylique de longue chaîne avec un thiol à l'autre extrémité.

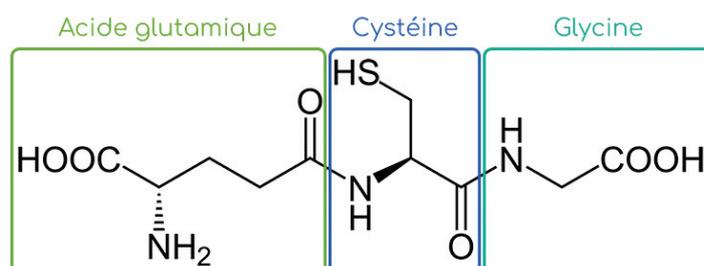


FIGURE 2.10 – Formule topologique du glutathion.

Remarque : L'eau oxygénée peut former des ponts disulfure avec les thiols. Néanmoins, pour les concentrations et durées d'exposition utilisées durant les expériences, l'activité n'a pas semblé diminuer aux cours des utilisations. Cependant, cela semble se produire à très forte concentration ($\approx 1\%$) où l'activité s'amointrit après une longue exposition. En revanche les colloïdes fonctionnalisés au 1-octadecanethiol sont plus lipophiles et peuvent être contaminés plus facilement. A l'inverse, pour des colloïdes Janus non thiolés, une exposition à une concentration importante en eau oxygénée peut être employée pour nettoyer leur surface et restaurer l'activité après un délai de plusieurs semaines de non utilisation.

2.4.3.3 Choix des colles

De nombreuses expériences requièrent la confection de cellules faites maison dont il est nécessaire de coller des éléments entre eux. Dans l'ensemble, les colles bi-composante à résine époxy et les colles cyanoacrylates sont celles de module d'élasticité le plus grand mais présentent la contrainte de réagir avec l'eau. Il en résulte que si l'eau de la cellule est exposée à la colle, même sèche, alors les colloïdes vont perdre leur stabilité.

Parmi les colles souples, la colle NOA 84 utilisée, en particulier, pour coller les lames et lamelles doit être bien polymérisée. Étant donné que la polymérisation par UV est inhibée en surface par le dioxygène, la surface de la colle réticulée est fluide et peut emprisonner les colloïdes au contact. De plus, cette colle NOA s'étale trop sur le verre ce qui la rend inappropriée pour des collages minutieux.

L'autre colle souple couramment utilisée dans l'équipe est la colle silicone rouge (Siliconet JS 533). Les colles silicones sont fluides du à la présence d'acide acétique dans leur préparation. Tant que la colle est fraîche, l'acide relargué peut entraîner l'adhésion des colloïdes. En revanche une fois bien sèche après au moins 12 h, l'acide acétique s'est évaporé et les colloïdes ne sont pas déstabilisés. Néanmoins, elle ne convient pas aux montages qui nécessiteraient une contrainte forte sur le matériel mais ne sert qu'à assurer une tenue de petits objets et l'étanchéité.

2.4.4 MÉTHODES DES AJOUTS D'EAU OXYGÉNÉE

Au cours des expériences on est amené à vouloir jouer sur l'activité des colloïdes. Celle-ci est contrôlée par la concentration en eau oxygénée $[H_2O_2]$. Je vais détailler ici trois méthodes d'ajouts courantes basées sur un modèle cinétique approché.

2.4.4.1 Modèle cinétique

Il a été largement documenté que les catalyseurs solides de type métaux de transition obéissent généralement à des cinétiques de Langmuir [90-92]. Ce fait a été validé expérimentalement si on admet que la vitesse de propulsion des colloïdes est proportionnelle à la vitesse de réaction sur leur surface (Figure 2.11). Pour des faibles concentration en eau oxygénée, la cinétique est alors d'ordre 1. En posant N_c le nombre de colloïdes présent dans le puits et k_{cat} la constante cinétique apparente de la catalyse qui est proportionnelle au nombre moyen de sites catalytiques d'un colloïde. On a alors :

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -N_c k_{cat} [H_2O_2] \quad (2.2)$$

Et donc entre deux instants séparés d'une durée Δt :

$$[H_2O_2](t + \Delta t) = [H_2O_2](t) e^{-N_c k_{cat} \Delta t} \quad (2.3)$$

2.4.4.2 Exemples d'ajouts

Dans tout ce paragraphe, on négligera la dilution lors des ajouts d'eau oxygénée. En pratique lors d'une expérience, les ajouts sont périodiques d'une durée Δt . Dans les trois modèles détaillés, on va construire les suites récurrentes d'eau oxygénée dont la valeur est celle après l'ajout n . Je ne détaillerai pas la résolution des suites récurrentes mais la méthode est similaire à celle de résolution des équations différentielles du premier ordre avec second membre. On résout la suite géométrique sans second membre avec une constante de proportionnalité C ; puis, on cherche une solution particulière au second membre de même nature; et enfin on applique la condition initiale sur la solution complète pour trouver la valeur de constante C . La condition initiale étant que $[H_2O_2](0) = 0$ à condition de bien avoir construit les relations de récurrence.

AJOUTS CONSTANTS La méthode la plus classique est celle de l'ajout d'une quantité constante $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ à chaque étape. La suite récurrente est la suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]((n+1)\Delta t) = [\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t)e^{-N_c k_{cat}\Delta t} + [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (2.4)$$

La concentration à l'étape $n+1$ est celle de l'étape n diminuée par la cinétique de la dismutation et à laquelle on a rajouté la $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Il s'agit d'une suite arithmético-géométrique dont la solution est :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \frac{1 - e^{-N_c k_{cat}n\Delta t}}{1 - e^{-N_c k_{cat}\Delta t}} \quad (2.5)$$

La suite est strictement croissante et converge vers une valeur finie $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \frac{1}{1 - e^{-N_c k_{cat}\Delta t}}$. Dans ces conditions, la concentration est déterminée par un équilibre de consommations et d'ajout. On converge d'autant plus rapidement qu'il y a de colloïdes dans le puits. Il s'agissait de l'ajout que j'employais naïvement au début car je voulais éviter le bullage que peut causer une introduction trop importante d'eau oxygénée d'un coup. Néanmoins, lorsqu'on veut étudier l'effet de l'activité avec un grand nombre de colloïdes, on se retrouve alors dans l'incapacité de le faire car les concentrations sont alors identiques. Ce mode d'ajout, pourrait être utilisé à l'avenir pour étudier le vieillissement de systèmes *actifs* qui n'a pas été étudié en détail jusqu'à présent mais qu'on a pu constater durant ma thèse. On peut remarquer que tant que $N_c k_{cat}\Delta t \ll 1$, alors $[\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t) = n[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. La concentration augmente linéairement et est la somme des ajouts. C'est le cas des expériences en milieu dilué.

AJOUT CROISSANT LINÉAIREMENT Pour une croissance linéaire en concentration ajoutée de type $n[\text{H}_2\text{O}_2]_a$ pour l'ajout n , on a alors la suite récurrente suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]((n+1)\Delta t) = [\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t)e^{-N_c k_{cat}\Delta t} + (n+1)[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (2.6)$$

En cherchant la solution particulière de la même forme, ici affine en n , et en y ajoutant la solution de l'équation homogène, on trouve après application de la condition initiale à $n=0$:

$$[\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t) = \frac{n[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{1 - e^{-N_c k_{cat}\Delta t}} \quad (2.7)$$

On a dans ce cas une augmentation linéaire de la concentration et donc de l'activité malgré la consommation de réactif. Cette méthode peut être adaptée pour les milieux denses en faisant des ajouts selon une droite affine pour arriver rapidement à une activité forte tout en évitant le bullage et la saturation de la concentration.

AJOUT CROISSANT EXPONENTIELLEMENT Pour un ajout exponentiel de type $x^n[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ pour l'ajout $n + 1$, on a la suite récurrente suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]((n + 1)\Delta t) = [\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t)e^{-N_c k_{cat}\Delta t} + x^n[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (2.8)$$

De la même façon, on cherche la solution particulière de la forme exponentielle en x . Si $x \neq e^{-N_c k_{cat}\Delta t}$, on a alors :

$$[\text{H}_2\text{O}_2](n\Delta t) = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \frac{x^n - e^{-N_c k_{cat}n\Delta t}}{x - e^{-N_c k_{cat}\Delta t}} \quad (2.9)$$

Si $x > 1$ alors l'activité croît exponentiellement. Cette méthode est appropriée pour les milieux dilués car le bullage y est peu probable. Ce qui était déjà fait jusqu'à maintenant afin de sonder les forte concentrations pour avoir de grandes vitesses de propulsion (Figure 2.11).

En résumé, une méthode d'ajout exponentielle est appropriée pour les suspensions diluées, celle linéaire pour les suspensions denses et celle d'ajouts constants pour étudier au cours du temps les suspensions denses à activité constante.

2.4.4.3 Remarques

Ici, je n'ai détaillé que l'évolution de la concentration en eau oxygénée mais en réalité l'activité est moyennée sur le temps d'acquisition qu'il faudrait prendre en compte pour affiner le résultat. D'autre part, l'activité dépend de la cinétique de Langmuir des colloïdes, ainsi l'activité ne peut croître indéfiniment mais va saturer à une vitesse limite lorsque les sites catalytiques sont saturés. Ce fut d'ailleurs ma première hypothèse sur la saturation de l'activité des colloïdes dans les expériences en milieu dense avant de réaliser que leur vitesse était de $5 \mu\text{m/s}$ contre au moins $25 \mu\text{m/s}$ mesurée en milieu dilué. Les sites catalytiques n'étaient donc pas saturés, ce qui m'a conduit à regarder en détails les méthodes d'ajouts.

2.5 COMPARAISON DES COLLOÏDES THIOLÉS ET NON THIOLÉS

La fonctionnalisation des colloïdes par des thiols permet d'obtenir des colloïdes monomériques plus aisément que par une sédimentation à la chaîne (voir section 2.2.1). Étant donné que la propulsion des colloïdes Janus est basée sur des processus catalytiques sur l'or et le platine, il est important de vérifier que la fixation des thiols ne vienne pas inhiber ces processus et, par conséquent, neutraliser la propulsion. L'objectif de cette partie est de comparer la propulsion de colloïdes Janus thiolées et non thiolées.

Pour quantifier l'activité, c'est à dire la propulsion des colloïdes, on détermine le déplacement quadratique moyen des particules MSD (*Mean Square Displacement*). Pour ce faire, on dépose une petite portion de colloïdes dilués dans un puits horizontal (gravité apparente nulle en 2D) loin des parois. Le puits est laissé à thermostatier au moins une heure sous l'éclairage et après chaque ajout d'eau oxygénée, on attend 2 min avant l'acquisition pour laisser le puits s'homogénéiser. Les MSD sont construites en utilisant le module *Trackpy* à partir des données exploitées. Ici ce sont 3000 images en noir et blanc de $2048 \times 2048 \text{ pixel}^2$ prises à 25 fps avec une résolution de $0,273 \mu\text{m}/\text{pixel}$. Le MSD est une fonction qui corrèle les trajectoires entre un instant t et $t + \Delta t$. Pour avoir suffisamment de statistique, la moyenne d'ensemble est prise sur pour $t < t_{\text{total}}/4$.

Comme vu dans la partie 1.2.1, on peut extraire des MSD le coefficient de diffusion D_0 du cas *passif* ; et pour les cas *actifs* la vitesse de propulsion v_0 et le coefficient de diffusion *effectif* D_{eff} . La mesure du coefficient de diffusion translationnel D_0 est voisin de $0,36 \mu\text{m}^2/\text{s}$ dans le cas thiolé et non thiolé (inférieur à $0,55 \mu\text{m}^2/\text{s}$ à 50°C à cause de la friction à la paroi). Le coefficient de diffusion rotationnelle étant *a priori* identique car ne dépendant que de la taille des particules, il en résulte que la différence de D_{eff} dans les deux cas ne résulte que d'une différence de vitesse de propulsion (eq 1.3). Nous nous focaliseront donc principalement sur la quantification de la vitesse de propulsion mesurée dans le régime balistique, pour le reste de cette partie.

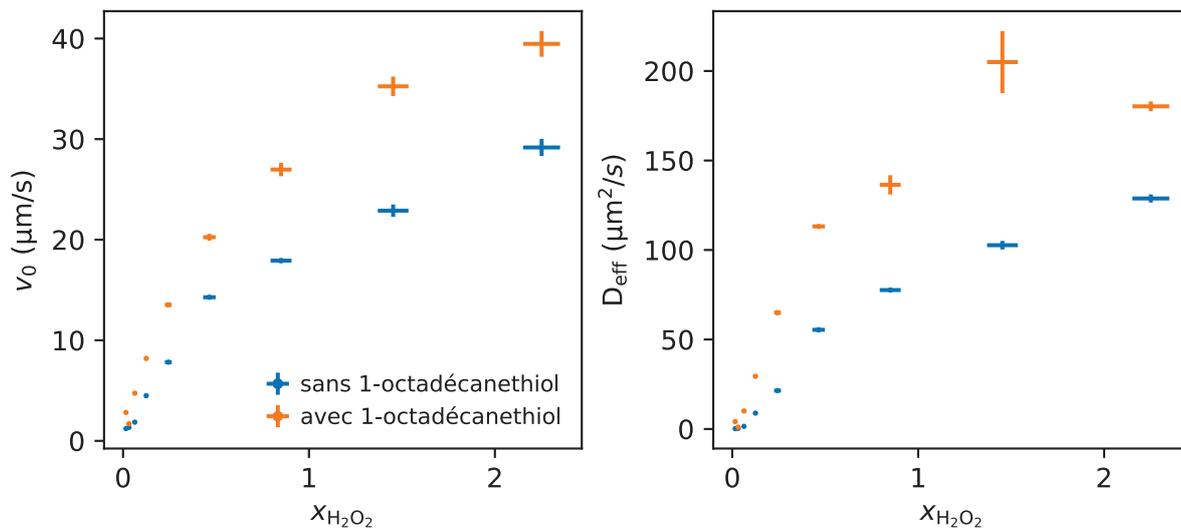


FIGURE 2.11 – **Comparaison des vitesses de propulsion v_0 et du coefficient de diffusion effectif D_{eff} dans le cas des colloïdes Janus thiolés ou non.** La concentration est donnée en titre volumique d'eau oxygénée.

La mesure de la vitesse de propulsion montre que les colloïdes thiolés ont systématique-

ment une plus grande vitesse de propulsion quelle que soit la concentration en eau oxygénée (Figure 2.11). Le traitement hydrophile des surfaces des puits des plaques d'imagerie lui confère des groupements hydroxyles et carboxyles. Les groupements hydroxyles vont réaliser des liaisons H avec les colloïdes d'or chargés négativement mais les colloïdes thiolés vont avoir moins de liaisons H avec la surface à cause des chaînes d'alcane et donc moins de friction. Il est donc favorable de fonctionnaliser les colloïdes par l'octadécanethiol lorsqu'on travaille avec les plaques d'imagerie.

Remarques : Un essai de fonctionnalisation avec une solution en 1-octadécanethiol à un quart de la concentration de saturation a exhibé une propulsion médiocre probablement due à un empoisonnement des sites catalytiques. Cela montre qu'il existe une concentration optimale en thiol qui maximise la propulsion. Cet optimum n'a pas été recherché au cours de cette thèse car ce n'en était pas le sujet. Il est possible de retirer les thiols en exposant pendant 10 min les colloïdes dans une solution eau/ethanol (50/50) à 0,5 mol/L de tétrahydroborate de sodium NaBH_4 [93]. Cependant, sur l'essai que j'ai réalisé, cela n'a pas semblé restaurer énormément l'activité des colloïdes alors que les sites catalytiques auraient dû être libérés.

2.6 PRÉPARATIONS DE SURFACES POUR L'UTILISATION COLLOÏDES JANUS

À l'avenir, nous voulons réaliser des expériences de microrhéologie qui nécessitent des cellules d'observation sur mesure pour pouvoir y mettre des sondes ou bien tout simplement rentrer dans un microrhéomètre magnétique (voir chapitre 5).

Dans cette partie, je détaille l'ensemble des pistes explorées pour préparer des cellules pour l'utilisation des colloïdes Janus. Cela va de la modification des plaques d'imagerie commerciales à l'altération physique ou chimique de surfaces de verres.

2.6.1 DÉCOUPE DES PLAQUES D'IMAGERIE

À l'heure actuelle, étant dépendant des plaques d'imageries et ne pouvant travailler sur du verre, nous utilisons les plaques d'imagerie dont Gilles Simon coupe à la scie des carrées de 3 puits de côté qui peuvent être placés au centre du microrhéomètre. Les points d'accroche sont ensuite faits en perçant deux puits opposés sur une diagonale à l'aide d'un tourne-vis hexagonal à 2 mm de diamètre chauffé au préalable avec un briquet. Malheureusement cette technique, imposant de fortes contraintes sur la plaque, conduit parfois à un flambage du fond du puits qui altère encore plus sa planéité et peut faire apparaître des rides. J'ai moi-même essayé une autre technique de découpage. En chauffant une lame de couteau à plus de 150 °C sur une plaque chauffante, je fais fondre le polyéthylène qui constitue le squelette des plaques. Cette technique est moins contraignante pour le fond du puits car la plaque est découpée à plat. Néanmoins, l'épaisseur de la lame peut déformer les puits du bord ce qui va gêner le système d'accrochage. Il serait préférable dans le futur de développer un système de découpe avec un fil chauffant. Il a aussi été essayé de récupérer le fond du puits. Même si

visuellement le polystyrène semble transparent, il présente de nombreuses rides visibles en microscopie optique dont la transparence est médiocre.

2.6.2 SPIN-COATING DE POLYSTYRÈNE SUR DU VERRE

Lors de mon arrivée en thèse, l'une des premières tentatives d'amélioration des surface a été de répliquer au mieux la surface de polystyrène telle que celle des plaques d'imagerie. Bien évidemment, le traitement de surface commercial n'étant pas connu, nous nous sommes limités à une simple oxydation de la surface pour tenter d'obtenir des groupements hydroxyles et carboxyles qui sont hydrophiles et chargés négativement dans l'eau. *Cette piste d'étude n'étant pas été très approfondie lors de ma thèse, je ne détaillerai que les résultats généraux.*

2.6.2.1 Protocole

Le protocole employé est similaire à celui de PERLICH et al. [94] mais sur du verre. Les lamelles de verres circulaires de 3 cm de diamètre sont lavées au préalable en suivant le protocole de la section 2.1.4. Le protocole ayant donné les meilleurs résultats est le suivant : 200 mg de polystyrène ($M_w = 260\text{MDa}$) sont dissouts dans 4,0 mL de toluène pendant 10 min au bain à ultrason. L'enduction tournante (*spin-coating*) a lieu sous hotte à flux laminaire avec les paramètres suivants : 30 s / 2000 rpm / 2000 s^{-2} (durée/vitesse de rotation/accélération). Avant utilisation, on passe les lamelles recouvertes au plasma cleaner de O_2 à environ 800 mTorr pendant 10 min afin d'oxyder la surface du polystyrène.

2.6.2.2 Observations

Pour ce jeu de paramètre qui a été le meilleur, les plaques présentent une réflexion multifacétée du à un craquellement de la pellicule de polystyrène (Figure 2.12). La pellicule de polystyrène peut se décoller très facilement. On peut également observer la présence de bulles minuscules sous les lignées de craquellement au microscope.

Pour utiliser les colloïdes sur ces lamelles, je fabriquais une cellule en collant un anneau avec la NOA 84, mais cela a conduit à de nombreuses adhésions (voir section 2.4.3.3). Pour vraiment conclure, il faudra à l'avenir reproduire l'expérience avec une autre colle qui ne pollue pas le milieu comme la colle silicone.

2.6.2.3 Critiques

Débutant dans le domaine du *spin-coating* et s'agissant des premières expériences que j'ai réalisées en thèse, l'approche a été un peu naïve. En effet, le démouillage est un phénomène classique qui est largement documenté sur des *wafer* de silice aux surfaces plus ou moins oxydées [95]. La plupart de la littérature étudie l'effet au dessus de la température de transition vitreuse mais on peut supposer que si l'évaporation du solvant de déposition s'est effectuée suffisamment lentement alors on se retrouve dans des conditions similaires où le polymère

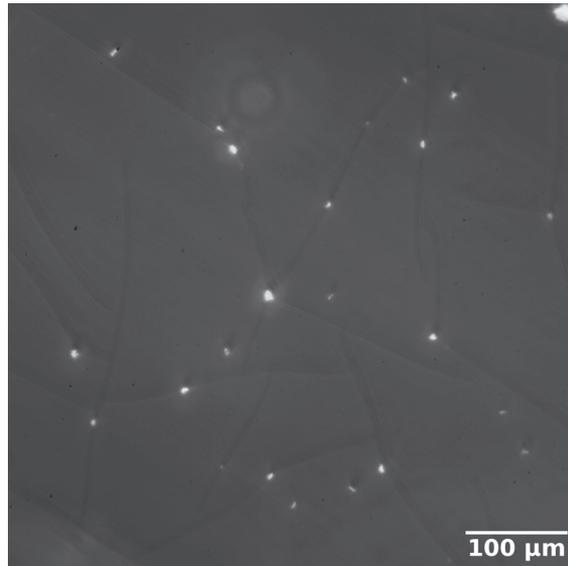


FIGURE 2.12 – **Observation au microscope optique en transmission d’une lamelle de verre sur laquelle a été déposée une pellicule de polystyrène par *spin-coating*.** L’image montre la présence de craquelures et de cavités dues à séchage trop rapide.

est fluide. Certaines références font aussi mention du traitement de la surface sur laquelle on fait le dépôt et l’existence de démouillage [96].

Du à la pandémie de COVID et au manque d’expertise dans le domaine de l’enduction tournante, nous avons décidé de ne plus explorer cette piste au profit de la fonctionnalisation du verre qui exploitait bien mieux mes compétences de chimiste.

2.6.3 FONCTIONNALISATION DES SURFACES DE VERRE

Pour palier aux problèmes rencontrés par la technique précédente, nous avons décidé de modifier directement les propriétés chimiques des surfaces de verre. Cette partie relate de la comparaison du mouvement et de la stabilité des colloïdes sur les surfaces de verre ayant subi différents traitements.

2.6.3.1 Préparations des surfaces

Le fonctionnalisation des surfaces de verre se fait par une étape de silanisation adaptée du protocole en phase liquide de ZENGIN et al. [97]. Ce protocole a été choisi car il fournit le traitement le plus uniforme des surfaces de verre conformément aux études de HOWARTER et YOUNGBLOOD [98].

REMARQUES PRÉLIMINAIRES :

CONTRÔLE DE L'HUMIDITÉ La silanisation doit avoir lieu en environnement sec. Il faut donc au préalable passer la verrerie à l'étuve à plus de 100 °C ou la rincer au préalable à l'acétone et la sécher à l'air comprimé. Il faut utiliser du toluène anhydre ou le sécher sur sels comme du sulfate de sodium à hauteur de 1 g pour 10 mL de solvant pendant au moins 10 min. Le protocole requiert de se placer sous atmosphère inerte. Je dégaze les réactifs et le réacteur sous diazote. **De même, les silanes doivent impérativement être prélevés et stockés sous atmosphère d'azote pour garantir leur longévité.** Les silanes employés sont l'APS (3-aminopropyltriéthoxysilane) à 20 % en volume ou le C₁₈S (octadécyltriméthoxysilane) à 5 % en volume dans le réacteur. Les pourcentages réels employés seront proches de ceux que je viens d'indiquer.

CHOIX DE LA VERRERIE Compte tenu des solvants qui sont utilisés, Matthieu Mercury a fabriqué un égouttoir pour lamelles en Téflon. Puisque son diamètre est d'environ 6 cm, j'ai commandé des flacons de col large GLS 80 de 250 mL (Duran 218603656). En effet, initialement, j'utilisais un pot de confiture dont le couvercle ne supporte pas les hautes températures et les solvants organiques. Les flacons de laboratoire viennent généralement avec des bouchons en polypropylène supportant des températures jusqu'à 140 °C mais ne supportant pas bien la plupart des solvants organiques. Il existe des bouchons en PTFE mais ils sont généralement onéreux surtout pour les GLS 80. Matthieu a donc modifié le bouchon du flacon commercial en y mettant un disque de Téflon pour améliorer sa résistance. L'expérience montrera qu'il y a des fuites au niveau du pas de vis mais au moins il n'y a pas eu de pollution à l'intérieur du bocal puisque le solvant s'évapore.

La verrerie en fin de synthèse (ou avant la première synthèse) doit impérativement être lavée à la soude ou potasse hydroalcoolique afin de retirer les silanes des verres et éviter toute contamination ultérieure.

CHOIX DES PARAMÈTRES DE SILANISATION Les paramètres de silanisation ont été optimisés par HOWARTER et YOUNGBLOOD [98]. En particulier il faut utiliser des concentrations importantes en silane, chauffer et utiliser des temps ni trop long ni trop courts. Il est donc important de respecter le délai de silanisation d'environ 48 h pour avoir le recouvrement le plus homogène possible. Un délai insuffisant peut conduire à une absence de silanisation sur des régions de la surface et un délai trop long à l'apparition d'inhomogénéités par formations de siloxanes en amas sur le verre.

PROTOCOLE DE SILANISATION Les lamelles de verre à traiter sont au préalable lavées selon le protocole de la section 2.1.4 puis séchées. Elles sont disposées sur l'égouttoir dans le flacon à l'aide d'une pince propre. Compte tenu des contraintes matérielles, j'emploie environ 140 mL

de toluène anhydre dans le flacon de 250 mL afin de pouvoir recouvrir les lamelles de verre. Je dégaze en barbotant avec le bouchon posé dessus pendant au moins 10 min.

Les proportions exactes employées sont :

- 30 mL d'APS pour 140 mL de toluène pour la silanisation hydrophile;
- Et, 5 mL de C₁₈S pour 142 mL de toluène pour la silanisation hydrophobe.

Une fois le silane ajouté, je dégaze en barbotant pendant encore 5 min pour permettre l'homogénéisation. Passé ce délai, le bocal est fermé et est placé dans l'étuve entre 70 à 80 °C pendant environ 48 h. Ensuite, les lamelles sont rincées 3 fois avec 100 mL de dichlorométhane en passant sous ultrason 15 s par rinçage. On laisse les lamelles à sécher 10 min entre 70 à 80 °C à l'étuve.

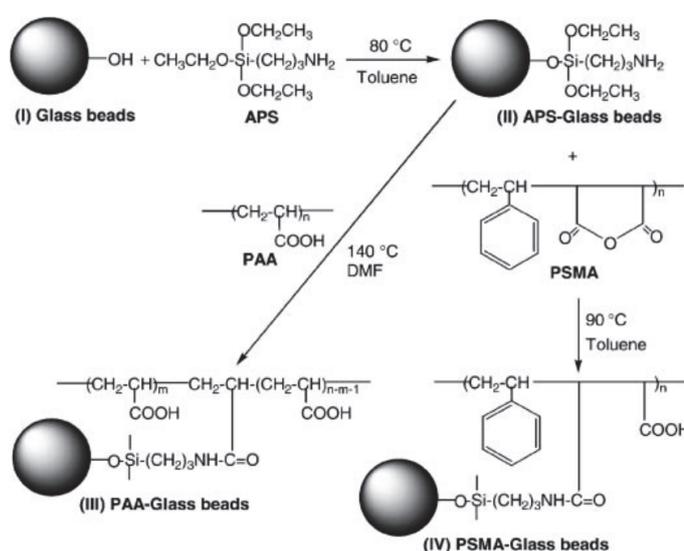


FIGURE 2.13 – Détail de la synthèse de greffage de PAA sur des surfaces de verre. La surface est au préalable fonctionnalisée par l'APS, puis on greffe le PAA par formation de liaisons amide. Image extraite de l'article de ZENGIN et al. [97].

PROTOCOLE DE GREFFAGE DE PAA Dans le cas de la fonctionnalisation à l'APS, la deuxième étape consiste à greffer du PAA (acide polyacrylique) par formation de liaisons amide (Figure 2.13). La réaction ne peut avoir lieu dans l'eau car seul la réaction acidobasique entre le groupement amine et acide carboxylique se produirait. Il faut la réaliser dans le DMF (diméthylformamide), un solvant polaire aprotique.

Je prépare, au préalable, 100 mL de solution de PAA ($M = 450$ kg/mol) à 10,0 g/L dans le DMF en chauffant à 50 °C pendant 30 min dans un bain à ultrason. Dans le flacon GLS 80, on place les lamelles fonctionnalisées à l'APS et on y ajoute la solution de PAA. J'ajoute 20 mL de

DMF pour pouvoir immerger complètement les lamelles et je ferme le flacon. La réaction aura lieu à l'étuve pendant 24 h à 140 °C. Ensuite, les lamelles sont lavées avec 100 mL de DMF pendant 30 min à 50 °C au bain à ultrason puis de la même façon avec 100 mL de méthanol.

2.6.3.2 Comportement des colloïdes sur ces surfaces

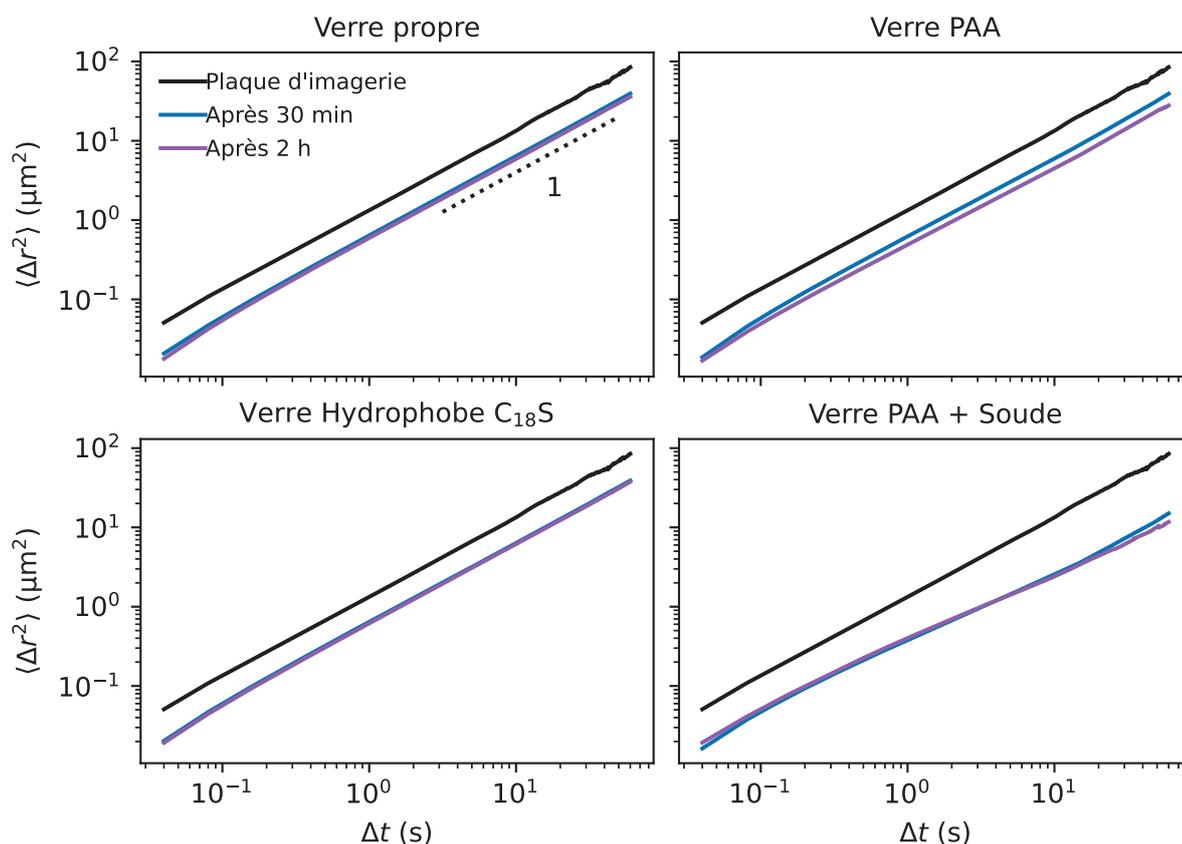


FIGURE 2.14 – **MSD de colloïdes non thiolées passifs** Les MSD sont données pour 4 types de surfaces : verre propre, verre traité au PAA, verre traité au PAA et exposé à la soude et le verre hydrophobe au C_{18}S . La courbe noire sert de référence et représente la MSD sur les plaques d'imagerie. Les courbes de couleurs désignent les MSD à deux instants après préparation de l'échantillon 30 min et 2 h.

COMPARAISON DES SURFACES AVEC DES COLLOÏDES JANUS NON THIOLES Après avoir fonctionnalisé les lamelles, on prépare des échantillons en y déposant une suspension aqueuse de colloïdes d'or. On mesure les MSD dans le cas *passif* à deux instants : 30 min et 2 h ; pour

4 traitements de verre différents : verre propre, verre traité au PAA, verre traité au PAA et exposé à la soude à 0,1 mol/L et le verre hydrophobe au C₁₈C (Figure 2.14). La comparaison avec la plaque d'imagerie montre que les colloïdes diffusent plus lentement sur le verre quel que soit le traitement réalisé. Cela pourrait signifier que les colloïdes sont plus proches de la surface de verre qu'ils ne le sont de la surface du polystyrène sur les plaques d'imagerie [99]. La raison étant un changement de la charge en surface ou la gêne stérique des traitements de surface qui rajoute de la rugosité. Une autre explication pourrait venir du fait que le verre est un meilleur conducteur thermique ($1,2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [100]) que le polystyrène des plaques d'imagerie ($0,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ tabulée ici). On constate une diminution d'environ un facteur 3 qui semble correspondre au changement de la viscosité de l'eau qui augmente de 50 °C à 20 °C. En effet, les premiers éclairages utilisés au cours de la thèse induisaient un réchauffement de la surface de la cellule d'imagerie (voir les parties 2.4.3.1 et 5.4.3). Quelle que soit la raison, la friction est donc plus importante ce qui est problématique car les colloïdes auront une vitesse de propulsion plus faible à force de propulsion égale (c'est à dire à concentration d'eau oxygénée égale pour le même lot de colloïdes). De plus, la MSD à 2 h montre une baisse de la diffusion montrant que la stabilité des colloïdes décroît dans les 4 cas. On remarquera que dans le cas du verre greffés au PAA la diffusion y est moins bonne et on y observe même une pente locale inférieure à 1 signe de mouvements sous-diffusif. C'est le signe de piégeage des colloïdes, ici dû à des adhésions. Le traitement à la soude empire les performances. En effet, le passage à la soude avait pour objectif de rendre le PAA négatif par déprotonation. Cependant cette étape a surtout pour effet de remplacer les protons par des ions sodium qui lors du repassage en milieu neutre, avec la suspension des colloïdes, relargue les ions sodium. Ce phénomène s'amplifie avec le temps à mesure que le dioxyde de carbone de l'air se dissout et acidifie naturellement le pH entre 5 et 6. L'ensemble des ions en solution vont écranter les charges et favoriser l'adhésion des colloïdes au verre.

Le tableau 2.1 récapitule l'ensemble des pourcentages des colloïdes libres dans les vidéos traitées qui ont servi pour la mesure des MSD. On peut déjà constater qu'après 30 min, il existe une proportion non négligeable de colloïdes fixés sur le verre. Cette proportion n'est pas à prendre telle quelle mais plus à comparer à la référence du verre propre. En effet, les adhésions pourraient venir de pollution comme on le rencontre avec les plaques d'imagerie et dont on se débarrasse par purification et en changeant de puits. On constate, à ma grande surprise, que finalement le verre propre est celui qui offre les meilleures performances. On constate également que les adhésions augmentent avec le temps et que le greffage de PAA est clairement à éviter.

Le paragraphe suivant détaille le comportement de colloïdes Janus thiolés ou non au voisinage de verre hydrophobe. Il n'est pas séparé du reste du à une conclusion meilleure mais simplement car elle a été réalisée également dans le cas *actif*.

Délais	Verre Propre	Verre Hydrophobe C ₁₈ S	Verre PAA	Verre PAA + Soude
30 min	80 %	70 %	78 %	18 %
2 h	76 %	61 %	36 %	10 %

TABLEAU 2.1 – Tableau récapitulatif du pourcentage de particules libres en fonction du type de traitement.

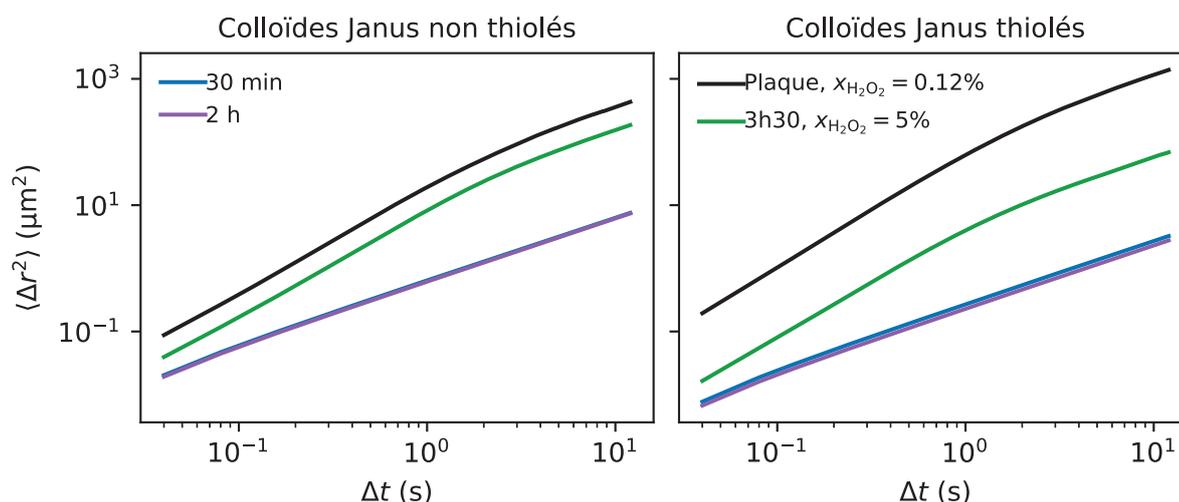


FIGURE 2.15 – MSD sur verre hydrophobe C₁₈S. Les deux graphiques séparent le cas de colloïdes Janus thiolés et non thiolés. Les MSD en couleur sont dans les trois cas suivants : après 30 min *passif* , après 2 h *passif* et après 3,5 h *actif* (eau oxygénée à 5 %). La courbe noire correspond à l’homologue pour le même type de colloïde sur plaque d’imagerie pour une concentration de 0,12 %.

COMPARAISON DU COMPORTEMENT DE COLLOÏDES FONCTIONNALISÉS SUR DU VERRE HYDROPHOBE

Les MSD sur verre hydrophobe C₁₈S montre que les colloïdes thiolés diffusent moins bien que les colloïdes non thiolés (Figure 2.15). En effet, cela se comprend bien par le fait que la présence de chaînes alcane C₁₈ en surface des colloïdes leur donne une bonne affinité pour les chaînes alcane de même taille des surfaces de verre traitées. Cela est également visible sur le pourcentage de particules libres pour les colloïdes thiolés où après 30 min seul 50 % sont libres (47 % après 2 h). Dans le cas de ce traitement hydrophobe, il est néfaste de fonctionnaliser les colloïdes avec les thiols contrairement au cas des plaques d’imagerie.

La propulsion aussi est moins importante pour les colloïdes thiolés pour la même raison : la diffusion est moins importante dans le cas hydrophobe sur hydrophobe et donc la friction est plus importante. De plus, il est nécessaire d’utiliser des concentrations déraisonnables en eau oxygénée pour obtenir des vitesses de propulsion qui n’égalent finalement même pas les vitesses sur plaques d’imagerie.

En résumé, les performances des colloïdes sur une surface sont meilleures lorsque la nature des groupements chimiques est très différente ce qui minimise la friction : par exemple, des colloïdes à chaînes alcane et une surface hydroxylée. Parmi les surfaces de verre, c'est le verre non traité qui montre les meilleures performances avec les colloïdes commerciaux. Malheureusement, les colloïdes commerciaux y sont peu stables ce qui nous conduit à vouloir synthétiser nos propres colloïdes d'or.

2.7 SYNTHÈSE MAISON DE COLLOÏDES D'OR

Lors de mon arrivée en thèse fin 2019, Franck Bertorelle m'avait initié à la synthèse de colloïdes à base d'or : soit des micro-particules en or pur, soit des coquilles d'or autour d'un coeur de polystyrène. A l'époque, la synthèse de GOIA et MATIJEVIĆ [101], la seule de la littérature permettant de synthétiser des microparticules d'or, s'était révélée non concluante, avec une majorité d'agrégats. Pendant toute ma thèse j'ai donc utilisé les particules d'or commerciales de Bio-Rad. L'inconvénient de ces particules est qu'elles adhèrent rapidement au verre. Nous sommes donc contraints de travailler avec les plaques d'imagerie, ce qui limite le type montage expérimental possible.

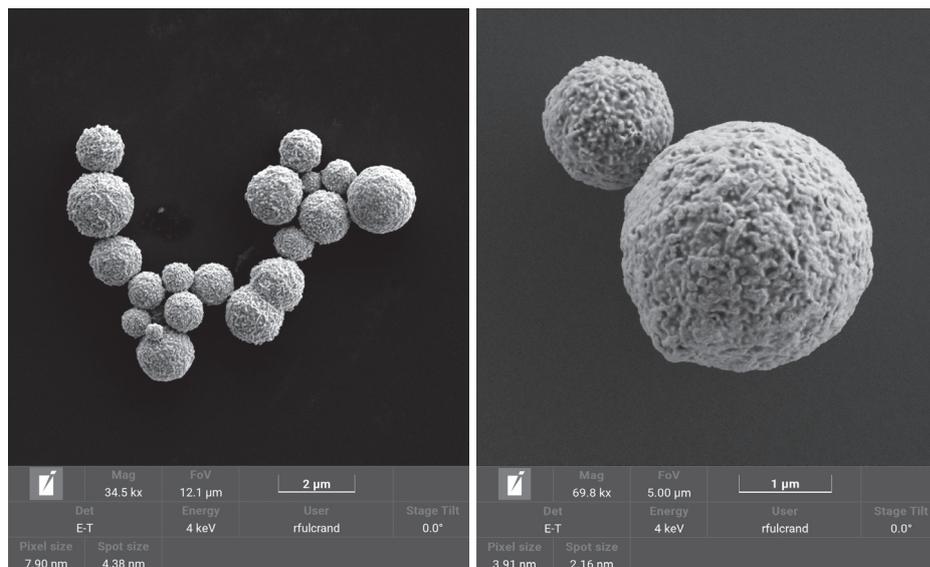


FIGURE 2.16 – **Electronographies à balayage de colloïdes d'or synthétisés en laboratoire.** Bien que les colloïdes aient été purifiés via une méthode de sédimentation « à la chaîne » par Guillaume Duprez lors de la rédaction de cette thèse, on constate la présence d'agrégats et une grande polydispersité.

Toutefois, la synthèse de GOIA et MATIJEVIĆ [101] utilise de la gomme arabique, un réactif essentiel mais biosourcé et donc de qualité très variable. Très récemment, motivé par des échanges avec l'équipe de Juliane Simmchen qui nous a dit pouvoir travailler sur du verre avec des particules synthétisées ainsi, nous avons fait un nouvel essai avec un lot frais de gomme arabique. Cet essai s'est avéré concluant même si la taille des colloïdes ainsi synthétisés reste encore assez polydisperses (Figure 2.16).

2.7.1 PROTOCOLE

L'article de GOIA et MATIJEVIĆ [101] rapporte une synthèse en quantité invraisemblable à l'échelle du laboratoire (40 g de sels d'or à plusieurs centaines d'euros par gramme). J'ai donc adapté les quantités. Le protocole que je décris apporte quelques détails pratiques supplémentaires. **Attention! Les sels d'or ne doivent pas être manipulés avec des outils qui peuvent s'oxyder.**

On prépare une solution aqueuse mère de gomme arabique à 0,7 % en dissolvant la gomme durant 1 h à température ambiante (175 mg dans 25 mL d'eau pure). La solution d'or (III) est préparée à partir d'acide tétrachloroaurique trihydraté (Alfa Aesar) à une concentration de 0,5 mol/L dans une solution à 0,35 % de gomme arabique (197,0 mg pour 0,5 mL d'eau pure et 0,5 mL de solution de gomme arabique à 0,7 %). La solution d'acide D (-)iso-ascorbique (Thermofisher Scientific) a pour concentration 0,3 mol/L dans une solution à 0,7 % de gomme arabique et déjà placée au préalable dans un tube conique Falcon (161,1 mg à 98 % pour 3 mL de solution de gomme arabique à 0,7 %). Compte tenu de la nécessité d'agiter très rapidement le réacteur lors de la synthèse, celle-ci a lieu dans le tube conique de 10 mL sur lequel on aura placé un jupon septum pour l'injection de solution à l'aide d'une aiguille. On place 3 vol de la solution d'acide iso-ascorbique au préalable dans le tube dans lequel sera injecté rapidement, sous agitation sur un vortexeur à plus de 2300 rpm, 1 vol de solution d'or (III). Pendant la réaction, la solution passe rapidement de jaune à violette puis progressivement du violet au marron en environ 2 min où la synthèse est considérée comme finie.

L'étape suivante décrite par GOIA et MATIJEVIĆ [101] est une hydrolyse de la gomme arabique. Toutefois, remarquant que la suspension était très concentrée et que les colloïdes risquaient de s'agréger une fois enlevée la stabilisation stérique de la gomme arabique, j'ai décidé de rincer les particules à l'eau pure après retrait du surnageant de réaction après une centrifugation à 1940 rpm (400g) pendant 1 à 2 min³. Ensuite, pour effectuer l'hydrolyse de la gomme arabique, j'ai ajouté quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré pour ramener le pH < 1 et laissé la solution à 85 °C pendant 1 h.

Les colloïdes sont ensuite lavés 3 fois à l'eau pure, une fois à l'acétone et 3 fois à l'isopropanol⁴. Chaque lavage se fait en retirant le surnageant après une centrifugation à 1940 rpm

3. Cette étape pourrait être la raison de l'observation d'agrégats dans les électronographies (Figure 2.16). L'autre raison étant que les clichés ont été réalisés plusieurs mois après la synthèse dont les colloïdes d'or sont restés en suspension dans l'eau pendant tout ce temps.

4. Le protocole initial lave à la fin 3 fois à l'acétone mais en vue de la déposition et dues aux propriétés solva-

(400g) pendant 1 à 2 min. Une sonication est nécessaire pour suspendre les colloïdes pour chaque rinçage.

2.7.2 DÉROULÉ DU PROTOCOLE

Le pH de la solution d'or (III) est inférieur à 1 (mesure au papier tournesol). Ce pH a été gardé car il correspond aux tailles de colloïdes les plus grandes. J'invite à consulter l'article de référence pour plus de détails concernant l'influence du pH sur la taille des colloïdes [101].

L'équation de réaction de la réduction de l'or (III) par l'acide ascorbique $C_6H_8O_6$ est la suivante :



Il en résulte que dans les proportions stœchiométriques $n_{Au^{3+}} = \frac{2}{3}n_{C_6H_8O_6}$. L'acide ascorbique ($9,0 \times 10^{-4}$ mol) est en léger excès par rapport à l'or (III) ($5,0 \times 10^{-4}$ mol). Cela permet de s'assurer la réduction totale de l'or (III) qui pourrait encore réagir et conduire à une seule phase d'or solide à cause de la tension de surface de l'or/eau. Même si la gomme arabique a quelques propriétés réductrices, elle est utilisée comme stabilisateur des colloïdes au cours de la synthèse. Pour des questions de sécurité, il faut placer au préalable l'aiguille dans le septum mais n'injecter la solution qu'une fois sous agitation. L'aiguille en acier inoxydable n'a pas montré de signe de corrosion mais il est préférable d'en utiliser une nouvelle à chaque injection et d'injecter rapidement sans l'exposer à la solution avant injection.

Remarque : Franck Bertorelle précise que refaire la synthèse en présence des colloïdes d'or au préalable dans l'acide ascorbique devrait les faire recroître de façon homogène. Aussi, la composition de la gomme arabique étant complexe, celle-ci possède des résidus, comme la cystéine, qui pourraient fonctionnaliser l'or et conférer aux colloïdes des charges négatives qui les stabilisent et empêchent leur adhésion aux surfaces. Une déposition de platine lente pourrait permettre de conserver en surface ces groupements et ainsi préserver cette stabilisation.

2.8 CONCLUSIONS

Finalement, sur l'ensemble des surfaces étudiées, les plaques d'imagerie sont vraiment celles qui présentent les meilleures performances que ce soit au niveau stabilité que propulsion. Si on en vient à utiliser le verre avec les colloïdes fabriqués en laboratoire, il semble que le verre propre sans traitement supplémentaire soit le plus adéquat ce qui fera gagner du temps en préparation des surfaces. Il faut néanmoins garder en tête que si les colloïdes fabriqués au laboratoire ont une bonne stabilité avec le verre, il n'est pas exclu qu'un traitement de surface ait le même impact qu'avec les colloïdes commerciaux Bio-Rad puisque les raisons de cette stabilité ne sont pas connues. **Pour toute la suite de la thèse, j'utiliserai**

trices similaires de l'isopropanol, les derniers lavages ont été réalisés avec ce dernier.

des colloïdes Janus thiolés qui offrent les meilleures performances de propulsion sur les plaques d'imagerie.

3 VERS UNE « ÉQUATION D'ÉTAT » POUR LES COLLOÏDES ACTIFS

Plusieurs auteurs ont montré que les colloïdes Janus *actifs* peuvent être assimilés à forte dilution à un gaz parfait chaud à la température *effective* T_{eff} [19, 57, 58]. GINOT et al. [22] avaient également montré que lorsque la densité augmente, les colloïdes n'ont plus un comportement parfait mais présentent un comportement analogue à celui de colloïdes qui s'attirent entre eux. En effet, l'utilisation d'un modèle de thermodynamique classique étendu à ce système a permis de montrer que le comportement des colloïdes *actifs* peut être décrit par une adhésion *effective*. Cette adhésion a pu s'expliquer par les chocs dont la persistance, lors des collisions balistiques, se manifeste comme une attraction entre particules [25]. À l'époque de la thèse de Félix Ginot, peu de littérature sur les « équations d'états » des systèmes *actifs* existait mais depuis, plusieurs modèles théoriques et numériques ont été développés [24, 27]. Je propose dans ce chapitre de confronter ces modèles à notre système expérimental afin de comprendre, dans notre système, l'évolution de la pression en fonction de la densité et ceci au delà du régime dilué.

En fin de chapitre, je présenterai des résultats plus préliminaires sur la possibilité de définir et caractériser une tension de surface à partir de l'étude de fluctuations d'interface dans notre système *actif*. En effet, dans les systèmes *passifs*, les interactions d'attraction entre particules peuvent générer dans certaines conditions des interfaces [68]. Nous nous sommes donc naturellement demandé si l'attraction *effective* observée pouvait aussi conduire à la formation d'interfaces.

3.1 QUELQUES EXEMPLES D'ÉQUATIONS D'ÉTATS POUR LES SYSTÈMES À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

Comme nous avons vu en dans le chapitre introductif (Partie 1.4.2), une équation d'état relie les paramètres d'état dans un fluide à l'équilibre. Il existe une multitude d'équations d'états ou d'approximations pour tenter de décrire les fluides réels. Je vais donner quelques exemples dans cette partie.

3.1.1 LE GAZ PARFAIT

Dans un gaz parfait, les particules sont considérées ponctuelles et sans interactions. Sa pression s'exprime en fonction de la densité ρ à la température T comme :

$$P_{GP} = k_B T \rho \quad (3.1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

3.1.2 VERS LE GAZ RÉEL : LE FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ

Le gaz parfait peut décrire assez bien les gaz infiniment dilués où le volume des particules et les interactions entre elles ne sont pas perceptibles. Pour prendre en compte les déviations au gaz parfait dans un fluide réel, on définit le facteur de compressibilité Z comme le rapport de la pression P du fluide réel par celui du gaz parfait P_{GP} . On a alors :

$$Z = \frac{P}{P_{GP}} \quad (3.2)$$

Le facteur de compressibilité Z ne présente pas toujours de formes analytiques exactes ou approchées. En première intention, on peut approcher le facteur de compressibilité d'un fluide par un développement limité du facteur de compressibilité appelé décomposition du viriel [102]. Cette approche permet de bien décrire le régime dilué d'un fluide réel avec un niveau d'approximation dépendant de l'ordre du développement limité. Toutefois, il faudrait une infinité de coefficients du viriel pour décrire la divergence de la pression lorsque les particules arrivent au contact. Pour le régime concentré, il faut donc une autre approche.

3.1.3 VERS UNE PRISE EN COMPTE DU VOLUME DES PARTICULES : MODÈLES DE SPHÈRES DURES

Lorsqu'on travaille à densité finie, la pression est sensible au volume des particules. C'est particulièrement le cas dans les systèmes colloïdaux où les particules sont souvent sphériques et rigides. Elles peuvent donc être approchées par un modèle de sphères dures. Il existe une multitude d'expressions analytiques de degrés de complexité croissants pour mieux décrire les hautes densités proche de la compacité maximale [103, 104]. Je donne à titre d'exemple cette forme simple [30] :

$$Z = 1 + \frac{\rho}{\rho_{cp} - \rho} \quad (3.3)$$

où ρ_{cp} est la densité à la compacité maximale (*close packing*). En pratique ce modèle analytique est très médiocre mais il joue parfaitement son rôle pédagogique d'illustrer une divergence de la pression à la compacité maximale.

3.1.4 VERS UNE PRISE EN COMPTE DU VOLUME DES PARTICULES ET DES INTERACTIONS : MODÈLE DE VAN DER WAALS

En réalité avant même de percevoir le volume lors des chocs à densité finie, c'est avant tout les interactions entre particules qui conduisent à un écart au gaz parfait lorsqu'on travaille avec des gaz réels. On enseigne couramment le modèle de van der Waals qui est supposé modéliser des sphères dures qui peuvent s'attirer entre elles. La pression de van der Waals P_{VDWA} est la suivante :

$$P_{VDWA} = \frac{k_B T}{\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{cp}}} - A' \rho^2 \quad (3.4)$$

où ρ_{cp} est la densité à la compacité maximale et A' un paramètre quantifiant l'attraction entre particules. En posant $A' = k_B T / \rho_a$ avec ρ_a une densité caractéristique quantifiant l'attraction. On peut donner une expression plus élégante du facteur de compressibilité du gaz de van der Waals. On a alors :

$$Z = \frac{1}{1 - \frac{\rho}{\rho_{cp}}} - \frac{\rho}{\rho_a} = 1 - \frac{\rho}{\rho_a} + \frac{\rho}{\rho_{cp} - \rho} \quad (3.5)$$

On constate que le facteur de compressibilité est la somme de deux termes : le premier qui conduit à une diminution de la pression à cause de l'attraction entre les particules ; et le deuxième à une augmentation à cause du volume des sphères dures. On retrouve, au passage, le même facteur de compressibilité que pour les sphères dures non attractives (éq. 3.3) dont j'ai déjà évoqué le fait qu'elle décrit mal le comportement des sphères dures. En pratique, le modèle de van der Waals décrit assez mal les gaz réels et n'a avant tout qu'un intérêt pédagogique car il permet de justifier mathématiquement l'existence d'un changement d'état liquide/gaz.

D'autres modèles ont donc été développés pour mieux décrire les sphères dures avec interaction d'attraction, comme celui de Baxter que je vais maintenant décrire.

3.1.5 MODÈLE DE SPHÈRES ADHÉSIVES - MODÈLE DE BAXTER

Le modèle de Baxter s'applique à des sphères avec une interaction d'attraction de très courte portée. C'est un modèle qui considère que les sphères sont dures sauf au contact où elles peuvent coller d'où la dénomination de sphères collantes ou adhésives à l'image du ruban adhésif. BAXTER [105] propose ainsi un potentiel qui en 2D s'écrit [22] :

$$V(r) = \begin{cases} +\infty & \text{si } r < 2R \\ -k_B T \ln\left(\frac{2R+\delta}{4\delta} A\right) & \text{si } 2R \leq r \leq 2R + \delta \\ 0 & \text{si } r > 2R + \delta. \end{cases} \quad (3.6)$$

où r est la distance entre deux particules, R est le rayon d'une particule, δ la portée des interactions d'attraction et A est le paramètre qui quantifie l'attraction. Le modèle de Baxter s'applique dans la limite de $\delta \rightarrow 0$ ce qui conduit à une forme indéfinie. Le modèle n'admet donc pas de solution analytique et il faut en donner une décomposition du viriel [106, 107]. Son facteur de compressibilité Z pour un système 2D au deuxième ordre est la suivante :

$$Z = \frac{P}{k_B T \rho} = B_1 + B_2 \phi + B_3 \phi^2 + o(\phi^2) \quad (3.7)$$

où $B_1 = 1$ (gaz parfait dans la limite infiniment diluée), $B_2 = 2 - A$ (2 correspond au co-volume en 2D), et $B_3 = \frac{25}{8}(1 - A) + \frac{4}{3}A^2 - 0.122A^3$.

La partie suivante revient sur les analyses de Félix Ginot sur la mesure du paramètre d'adhésion *effectif* en utilisant le modèle de Baxter étendu à notre système *actif*.

3.2 RETOUR SUR LES TRAVAUX DE MESURE DU PARAMÈTRE D'ADHÉSION EFFECTIF RÉALISÉS PAR FÉLIX GINOT

Dans cette partie je reviens sur les travaux de Félix Ginot concernant la mesure du paramètre d'adhésion *effectif* selon le modèle de Baxter [106]. L'objectif est de reprendre les outils qu'il a employés pour définir la pression dans les systèmes de colloïdes *actifs* qui me seront utiles pour la confrontation des « équations d'états » dans la partie suivante. Je reviendrai à la fin de cette partie sur la mesure du paramètre d'adhésion que j'ai réalisée sur mes expériences qui servira de point de comparaison pour le chapitre suivant sur le mouillage d'une paroi.

3.2.1 DESCRIPTION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Afin de déterminer le paramètre d'adhésion, il faut être en mesure de jouer sur la densité des colloïdes. Une façon astucieuse est pour cela d'effectuer une seule expérience de sédimentation permettant d'avoir accès en une expérience à une grande gamme de densités [65].

Les colloïdes sont placés dans un puits d'une plaque d'imagerie et le microscope est incliné d'un angle $\theta \simeq 10^{-3}$ rad et les colloïdes sont laissés à sédimenter pendant une nuit pour former un sédiment en monocouche bidimensionnelle (Figure 3.1). Lorsqu'on observe l'échantillon dans le cas *passif* à un instant t , on observe que les colloïdes ont sédimenter en une monocouche compacte en bas, gazeuse en haut et présentant entre les deux un front de sédimentation très étroit. Dans le cas *actif*, en présence d'eau oxygénée, la propulsion est suffisamment forte pour que les colloïdes explorent les hautes altitudes. On observe dans ce cas, une région diluée *gazeuse* aux hautes altitudes très étendue et une région *dense* aux faibles altitudes avec une transition progressive de l'une à l'autre.

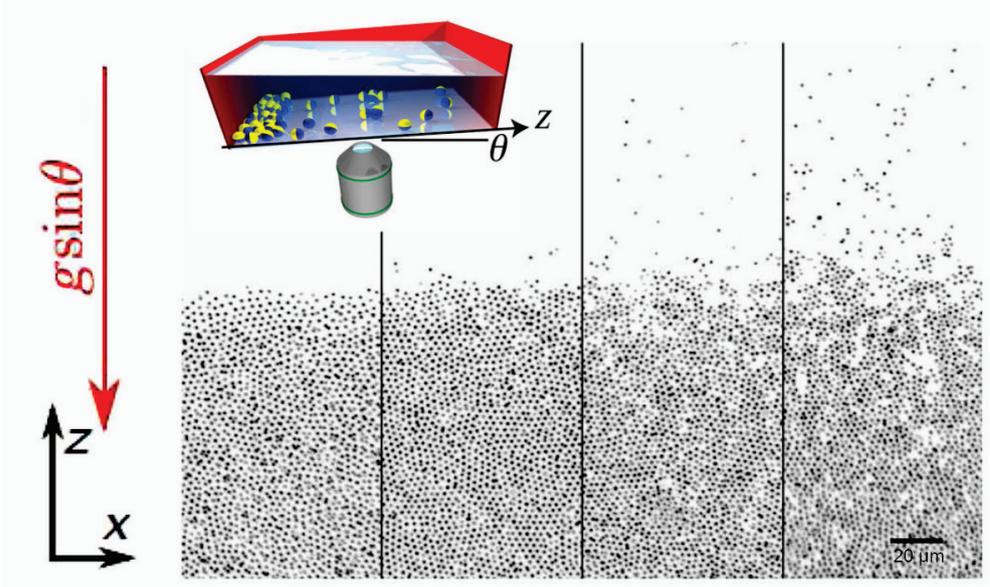


FIGURE 3.1 – Sédimentation des colloïdes au fond d'un puits d'une plaque d'imagerie. Les colloïdes sont observés au microscope optique en transmission. À gauche se trouve le cas *passif* suivi de trois cas *actifs* classés par activité croissante. Image extraite de l'article de GINOT et al. [22].

3.2.2 PROFILS DE DENSITÉ ET TEMPÉRATURE EFFECTIVE

Pour déterminer les profils de densités, la position des particules est repérée sur 2000 images en utilisant *Trackpy* [86]. L'ensemble de ces positions sont utilisées pour construire un histogramme 2D avec des cellules de $5 \mu\text{m}$ de côté. Pour obtenir les profils de densité, ils moyennent sur le nombre d'image et à l'horizontale; puis ils divisent par l'aire totale de moyennage et multiplient par la surface d'un colloïde.

Les profils de densité sont gouvernés par une longueur caractéristique : la longueur de sédimentation (Figure 3.2 (a)). L'expression analytique des profils est complexe et inconnue dans le cas général. Aux hautes altitudes, Félix a confirmé que les colloïdes *passifs* ou *actifs* ont un comportement qui tend vers celui d'un gaz parfait à très faible densité. En suivant une distribution de Boltzmann avec une longueur de sédimentation *effective* λ_{eff} ou une température *effective* T_{eff} distincte de celle du cas passif, on a pour un z ascendant :

$$\phi \propto \exp\left(-\frac{z}{\lambda_{\text{eff}}}\right) \propto \exp\left(-\frac{E_p(z)}{k_B T_{\text{eff}}}\right) \quad (3.8)$$

où $E_p(z) = \Delta m g_{\text{app}} z$ pour un colloïde de masse $\Delta m = m_{\text{colloïdes}} - m_{\text{solvant}}$ déplacé soumis à une gravité apparente g_{app} .

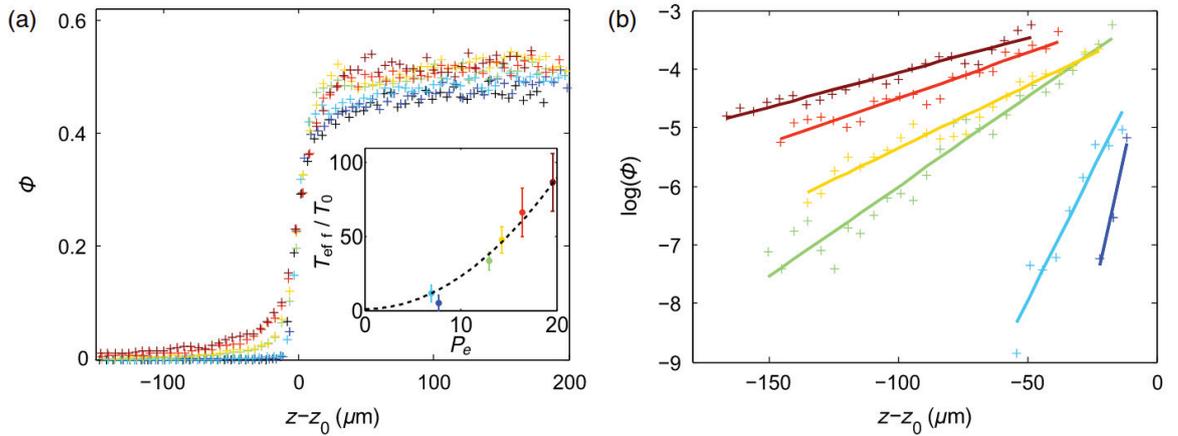


FIGURE 3.2 – **Profils de sédimentation des colloïdes.** À gauche (a), sont présentés les profils complets en échelle linéaire ; à droite (b) les profils à très faible densité en échelle semi-logarithmique. Les courbes correspondent à différentes activités. Image extraite de l'article de GINOT et al. [22].

La détermination des températures effectives n'est pas directe car l'énergie potentielle de pesanteur d'une particule $E_p(z)$ n'est pas vraiment connue puisque la gravité apparente n'est pas mesurable expérimentalement et qu'il existe une légère polydispersité des colloïdes. Sachant que cette énergie est une fonction affine de l'altitude, on peut s'affranchir de la pente en normalisant par la longueur de sédimentation λ_0 et la température ambiante T_0 dans le cas passif. En effet, le seul paramètre variant au cours d'une série d'expériences est l'activité ce qui permet de comparer au cas *passif*. On a alors :

$$\frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_0} = \frac{T_{\text{eff}}}{T_0} \quad (3.9)$$

Le tracé du logarithme des profils de densités permet de mettre en évidence une région linéaire aux faibles densité où les colloïdes ont un comportement de gaz parfait (Figure 3.2 (b)). On obtient alors les longueurs de sédimentations qui sont une quantification de l'activité. On peut donner la température *effective* par comparaison avec le cas *passif* ce qui permet de comparer avec d'autres expériences en particulier sans gravité apparente.

3.2.3 MESURE DU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ

Pour un système thermodynamique à l'équilibre, le profil de sédimentation est déterminé par une équation d'état en présence d'une gravité qui contraint les particules à s'organiser sous leur propre poids. Félix a utilisé le modèle de Baxter à notre système *actif* afin d'en

extraire une adhésion *effective*. La procédure est alors la suivante : il faut déterminer la pression P puis calculer le facteur de compressibilité Z et enfin en utiliser la décomposition en coefficients du Viriel du modèle de Baxter.

3.2.3.1 Pression hydrostatique 2D des colloïdes Π

Dans ce qui va suivre, la longueur de sédimentation λ et la température T peut aussi bien désigner le cas *passif* ou *actif*. Je placerais un indice s'il faut désigner explicitement le cas : « 0 » pour le cas *passif* et « eff » pour les cas *actifs*.

À L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE Sachant que les colloïdes sédimentent sous leurs propre poids et connaissant la densité surfacique des colloïdes $\rho = \frac{N}{S}$ en fonction de la profondeur z , il semble naturel de vouloir définir une pression hydrostatique 2D, notée $\Pi(z)$, à partir de la loi d'hydrostatique [108-110]. On a alors :

$$\frac{d\Pi}{dz} = \Delta m \cdot \rho \cdot g_{\text{app}} \quad (3.10)$$

Par définition de la distribution de Boltzmann (équation 3.8), on a $\Delta m \cdot g_{\text{app}} = \frac{k_B T}{\lambda}$. Ce résultat est vrai dans le cas *passif* avec la température ambiante tout comme pour les cas *actifs* avec les grandeurs effectives. Ainsi :

$$\frac{d\Pi}{dz} = \frac{k_B T}{\lambda} \rho \quad (3.11)$$

soit :

$$\Pi(z) = k_B T \frac{1}{\lambda} \int_0^z \rho(z') dz' + \Pi(z=0) \quad (3.12)$$

On remarquera que si la densité suit une distribution de Boltzmann alors la pression hydrostatique Π coïncide avec la loi des gaz parfait.

En prenant, la fraction surfacique $\phi = \pi R^2 \rho$, l'équation 3.12 devient :

$$\Pi(z) = \frac{k_B T}{\pi R^2 \lambda} \int_0^z \phi(z') dz' + \Pi(z=0) \quad (3.13)$$

GÉNÉRALISATION AUX ABPs Comme vu dans l'introduction (partie 1.4.2.2), la pression n'est *a priori* pas un paramètre d'état dans le cas des colloïdes Janus. Néanmoins, nous avons vu que pour notre système, on pouvait confondre la pression hydrodynamique et thermodynamique [39, 60]. On peut donc généraliser les équations d'états des systèmes *passif* mais en prenant des paramètres *effectifs* pour la pression hydrostatique des systèmes *actifs*.

3.2.3.2 Lien entre la pression hydrostatique 2D Π et la pression thermodynamique 2D P

Les travaux précédents ont montré que les colloïdes ont un comportement de gaz parfait à faibles densités à la température *effective* [39]. Dans cette limite, la pression thermodynamique 2D P suit la loi des gaz parfaits :

$$P = k_B T \rho = \frac{k_B T}{\pi R^2} \phi \quad (3.14)$$

Cependant, la pression hydrostatique Π mesurée expérimentalement n'est pas nulle lorsque la densité tend vers 0 mais elle tend vers une valeur finie $\Pi(\phi = 0)$ obtenue par extrapolation lorsque ϕ tend vers 0, tel que :

$$\Pi(\phi = 0) = \lim_{\phi \rightarrow 0} \Pi(\phi) \quad (3.15)$$

Ainsi nous exprimons la pression thermodynamique P en fonction de ϕ en corrigeant Π , telle que :

$$P(\phi) = \Pi(\phi) - \Pi(\phi = 0) \quad (3.16)$$

L'observation de la pression hydrostatique $\Pi(z)$ (via l'intégrale de ϕ) mesurée expérimentalement montre que pour des faibles fractions surfaciques, le système a bien un comportement de gaz parfait (Figure 3.3 (a) insert) ; et que pour les fortes densités, le sédiment a un comportement de fluide incompressible.

Les équations d'état sont données pour la pression thermodynamique P . Par conséquent, cette équation est importante puisque les données expérimentales nous permettent d'accéder aisément à $\Pi(\phi)$ à partir de $\Pi(z)$ en connaissant $\phi(z)$. Néanmoins la détermination de $\Pi(\phi = 0)$ n'est pas aisée dû à un bruit important des données à faible densité. Cela va induire un écart au modèle qu'il faudra corriger.

Dans la partie suivante, nous allons appliquer le modèle de Baxter (voir partie 3.1.5) à notre système *actif* en introduisant un paramètre d'adhésion *effectif*.

3.2.4 DÉTERMINATION PAR FÉLIX GINOT DU PARAMÈTRE D'ADHÉSION PAR CONFRONTATION AU MODÈLE DE BAXTER AU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ Z

Félix a commencé par déterminer l'intégrale de la fraction surfacique (éq. 3.13) puis en retranchant la constante à dilution infinie (éq. 3.16) et en divisant par la longueur de sédimentation du cas *passif*, il obtient $P/k_B T_0$ dont il peut faire la régression suivante pour obtenir le paramètre d'adhésion :

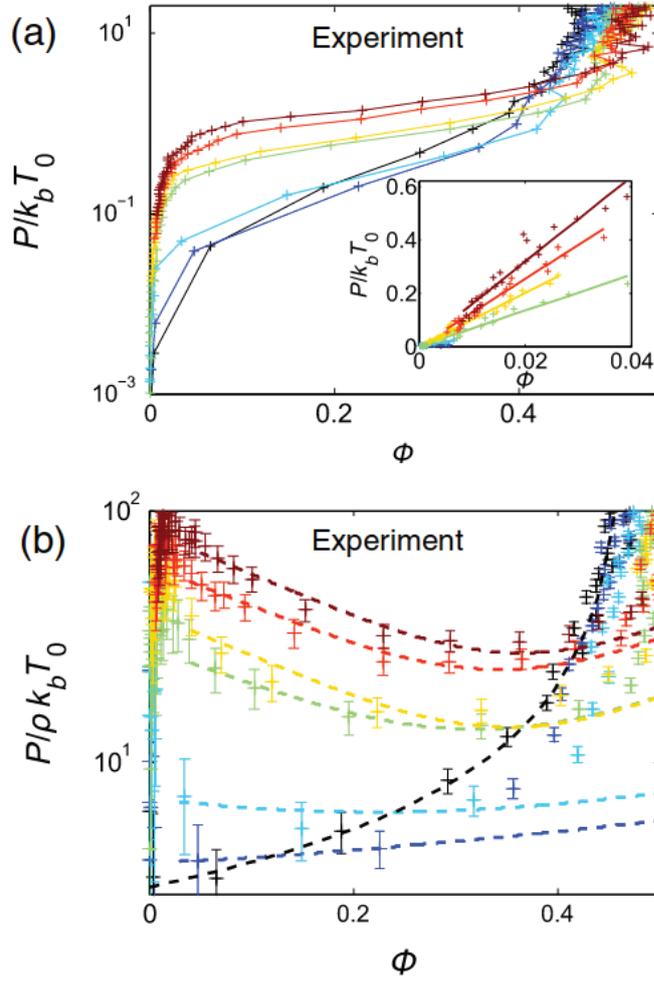


FIGURE 3.3 – **Évolution de la pression en fonction de la fraction surfacique** En haut (a), sont présentés les profils complets en échelle linéaire. L’insert montre la vérification de la loi des gaz parfaits à dilution infinie; en bas (b) les profils à très faible densité en échelle semi-logarithmique. Image extraite de l’article de GINOT et al. [22].

$$\frac{P}{k_B T_0 \rho} = \alpha \left[1 + (2 - A)\phi + \left(\frac{25}{8}(1 - A) + \frac{4}{3}A^2 - 0.122A^3 \right) \phi^2 \right] \quad (3.17)$$

Comme évoqué précédemment, A est le paramètre d’adhésion. Cependant α est un paramètre qui semble inattendu. Rappelons que les colloïdes, à une activité donnée pour des

fractions surfaciques très faibles, ont un comportement de gaz parfait à la température T_{eff} . En faisant le choix dans l'équation (3.17), de normaliser l'intégrale de ϕ par λ_0 , longueur de sédimentation du cas *passif* proportionnelle à la température de l'expérience T_0 , on se retrouve dans l'impossibilité de faire tendre le facteur de compressibilité vers 1. Félix Ginot a montré que le coefficient α coïncide, aux incertitudes près, au rapport T_{eff}/T_0 en accord avec la mesure à dilution infinie [39].

En faisant une régression sur une gamme large $\phi \in [0; 0,5]$ (Figure 3.3 (b)), Félix montre que $A \propto \sqrt{T_{\text{eff}}/T_0}$ mais que ce paramètre d'adhésion stagne vers une valeur autour de 6 dans sa mesure. Ce fait n'est pas observé dans les simulations réalisées Demian Levis et Ludovic Berthier dans le cadre de la collaboration [22]. En effet, pour chaque activité les numériciens avaient accès aux fonctions de corrélation de paires ce qui permet de déterminer le paramètre A sans régression *a posteriori* sur le facteur de compressibilité [105, 111]. C'est donc bien la procédure de régression à partir du modèle de Baxter qui pose problème pour $A > 6$. Je reviendrais sur ce point en section 3.2.5.4.

3.2.5 DÉTERMINATION DANS MES EXPÉRIENCES DU PARAMÈTRE D'ADHÉSION PAR CONFRONTATION AU MODÈLE DE BAXTER AU FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ Z

3.2.5.1 Détermination des profils de densité

Tout comme Félix, je réalise des expériences de sédimentation en faisant varier l'activité dans une série mais en conservant la gravité apparente identique. Pour déterminer les profils de densité, j'utilise également *Trackpy* pour relever les positions des colloïdes sur chaque image et mais je construis un histogramme en fonction de l'altitude à la résolution de 1 pixel (= 0,273 μm) correspondant à celui des images de départ, soit 18 fois plus résolu que dans le cas de Félix. Après moyennage sur le nombre d'images (ici 3000 images), je convertis cette densité en fraction surfacique $\phi(z)$ en multipliant par l'aire d'un disque occupé par le colloïde ($R = 0,8 \mu\text{m}$) divisée par l'aire équivalente au pixel de côté 0,273 μm . Comme vue en section 3.2.2, dans la limite de la dilution infinie aux hautes altitudes, je peux en extraire la longueur de sédimentation *effective* λ_{eff} et la température *effective* T_{eff} .

3.2.5.2 Choix des paramètres pour la modélisation graphique

D'après les équations (3.13), (3.15) et (3.7), on a :

$$Z = \frac{\frac{1}{\lambda} \int_0^z \phi(z') dz' + C}{\phi} \quad (3.18)$$

où C est une constante qui prends en compte $\Pi(\phi = 0)$ aux facteurs de normalisation près. La résolution plus fine se traduit par une moins bonne statistique et donc un mauvais rapport signal sur bruit aux très faibles densités. Plutôt que de mesurer la constante avant de construire le facteur de compressibilité, j'ai donc préféré introduire un terme supplémentaire

dans la régression. Je confronte le modèle de Baxter à l'expression suivante où α , β et A sont trois paramètres de régression :

$$\frac{\frac{1}{\lambda_0} \int_0^z \phi(z') dz'}{\phi} = \alpha [1 + (2 - A)\phi + (\frac{25}{8}(1 - A) + \frac{4}{3}A^2 - 0.122A^3)\phi^2] + \frac{\beta}{\phi} \quad (3.19)$$

Comme évoqué précédemment, A est le paramètre d'adhésion et α est assimilé au rapport T_{eff}/T_0 . β permet de corriger la pression à dilution infinie.

3.2.5.3 Paramètre d'adhésion effectif

La figure 3.4 représente l'intégrale de ϕ normalisée par la température ambiante divisée par ϕ pour chaque activité. La zone pour $\phi \in [0; 2 \cdot 10^{-3}]$ correspond à celle du gaz parfait, elle est cependant inexploitable à cause de son mauvais rapport signal/bruit lorsque $\phi \rightarrow 0$. Le modèle de Baxter a été appliqué dans la gamme de $\phi \in [2 \cdot 10^{-2}; 0,145]$. En dessous, la divergence en $1/\phi$ est trop importante et conduit à des écarts de modélisation. Au dessus, le système devient trop dense pour être vu comme un gaz et le modèle ne le décrit plus suffisamment.

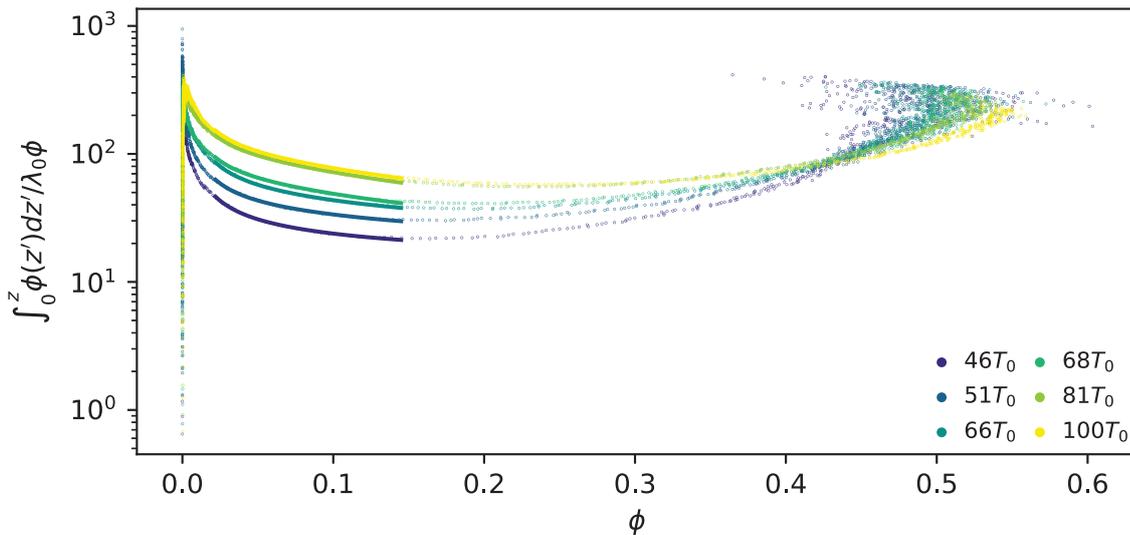


FIGURE 3.4 – **Facteur de compressibilité en fonction de la fraction surfacique ϕ .** Intégrale de ϕ normalisée par la température ambiante divisée par ϕ pour chaque activité. Les traits pleins représentent les modélisations suivant le modèle de Baxter sur la gamme $\phi \in [2 \cdot 10^{-2}; 0,145]$ selon l'équation 3.19.

Le paramètre d'adhésion a pu être déterminé (Figure 3.5). Il sera à comparer au paramètre d'adhésion au mur au chapitre suivant (voir section 4.3.4.1). Tout comme Félix je retrouve que $A \propto \sqrt{T_{\text{eff}}/T_0}$, c'est à dire A linéaire en vitesse de propulsion v_0 lorsque $T_{\text{eff}} \gg T_0$.

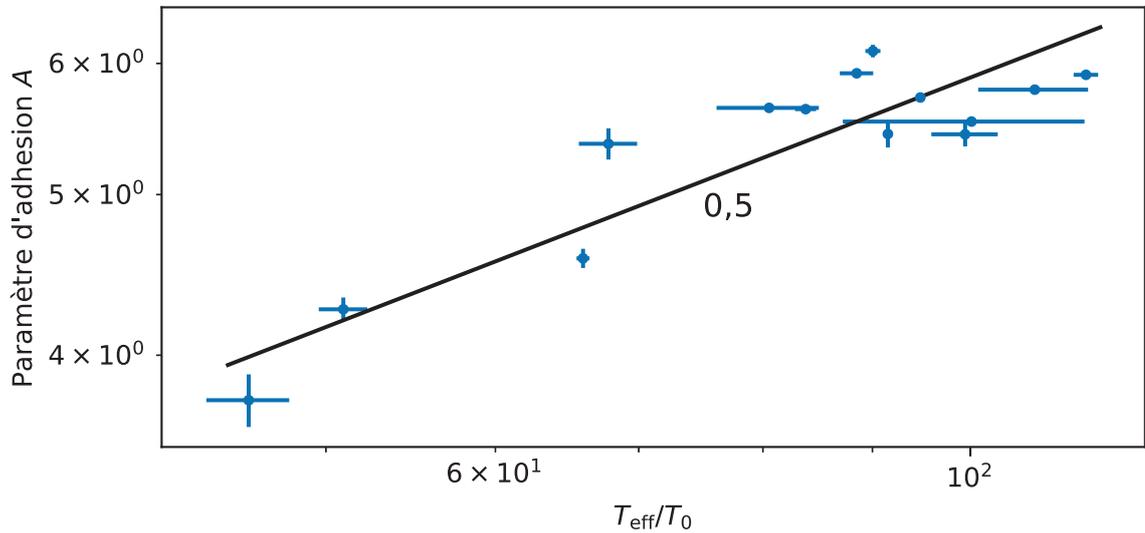


FIGURE 3.5 – Paramètre d'adhésion A en fonction de la température effective obtenu selon l'équation 3.19. La régression montre un bon accord avec une loi de puissance de 1/2.

3.2.5.4 Limites du développement du facteur de compressibilité selon le modèle de Baxter

On peut déjà constater qu'avec plus de résolution, le modèle de Baxter ne s'étend pas aussi loin que ce que Félix avait montré. D'autre part, la comparaison des termes d'ordre 1 et 2 de la décomposition du viriel montre que le terme d'ordre 2 a une contribution négligeable pour les fractions surfaciques inférieures à environ 0,2 (valeur dépendante de A). Il en résulte que la modélisation du facteur de compressibilité Z par le développement du viriel est essentiellement linéaire dans la région de densités que j'ai choisi. Lorsque la fraction surfacique devient importante, le facteur de compressibilité croît et est convexe pour l'ensemble des fractions surfaciques. Cela impose nécessairement que le coefficient B_3 du viriel doive être positif, cela n'étant possible que pour $A < 8,18$ (Figure 3.6). Aussi, la forte convexité de la courbe, implique que si on cherche à confronter le développement du viriel aux données, le coefficient B_3 doit être le plus grand possible. Il va faire tendre A vers 5,81 où B_3 est maximal expliquant ainsi la stagnation du paramètre A dans les travaux de Félix et les miens.

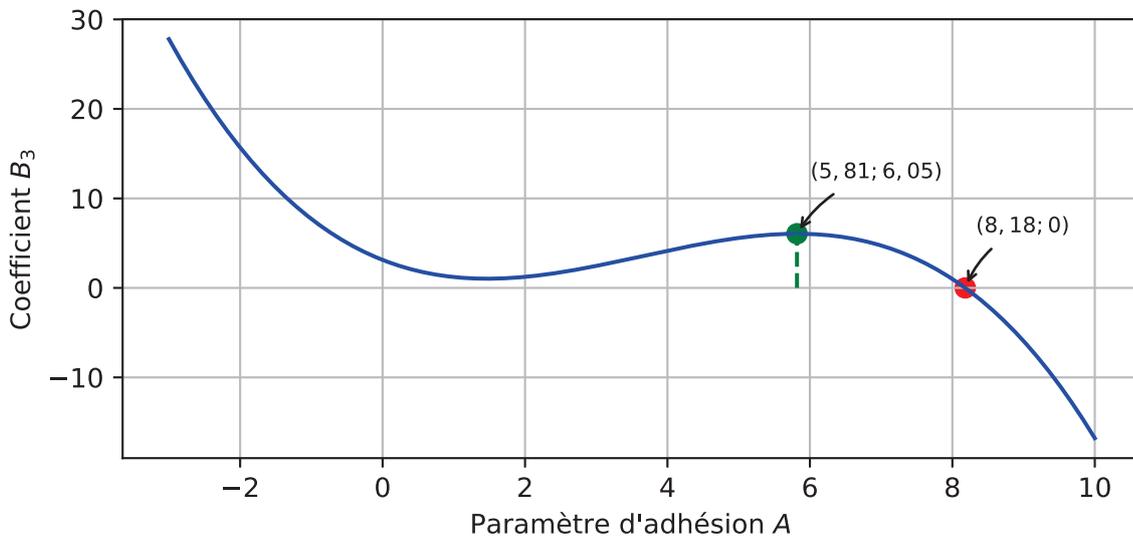


FIGURE 3.6 – Variation du coefficient B_3 du Viriel du modèle de Baxter en fonction du paramètre d'adhésion A . Le point vert indique le maximum local du coefficient B_3 . Le point rouge indique où il s'annule.

Pour palier à ce problème et étendre la gamme de densité modélisable, il faudrait avoir à disposition les ordres supérieurs du viriel que je n'ai pas trouvé dans la littérature pour les systèmes 2D. Bien qu'aujourd'hui, les coefficients du Viriel d'ordre supérieur pourraient être calculés numériquement à partir des fonctions de distribution radiales $g(r)$, le modèle de Baxter étant athermique et ne donnant pas une solution complète analytique, il n'y a pas eu plus de développement sur le sujet. Je ne peux pas non plus passer par la détermination du $g(r)$ car sa détermination expérimentale est très difficile dans un sédiment. De toute façon, le modèle de Baxter n'ayant pas été conçu pour les systèmes *actifs*, au delà de la mesure d'un paramètre d'adhésion *effectif* qui sera à comparer au chapitre suivant, il ne nous apprendra pas beaucoup plus sur les propriétés d'un système *actif*. Il n'y a donc pas de raisons de s'attarder plus sur ce modèle.

Afin de mieux comprendre l'évolution de la pression en fonction de la fraction surfacique, je vais me focaliser plus en détail sur des modèles d'« équation d'état ».

3.3 MODÈLES D'« ÉQUATION D'ÉTAT » POUR LES ABPs

Dans toute cette partie, l'intégrale de la fraction surfacique sera assimilée à la pression P comme définie dans la partie précédente. L'intégrale est définie à une constante d'inté-

gration près qui sera toujours un paramètre de régression. La longueur de sédimentation λ caractéristique de l'intégrale n'est rien d'autre qu'une mesure de T_{eff} qui sera également un paramètre de régression systématique.

POSITIONNEMENT DU PROBLÈME : Lors de l'étude du facteur de compressibilité, je me suis aperçu en traçant la pression en échelle log-log $\phi \in [5,5 \times 10^{-3}; 0,12]$ que la pression a une dépendance particulière à la fraction surfacique ϕ (Figure 3.7). Alors que les colloïdes *passifs* suivent une loi de puissance de 1, signature du gaz parfait; les colloïdes *actifs* suivent une loi de puissance dont la valeur est voisine de 0,5 selon les expériences. En réanalysant les expériences de Natsuda Klongvessa qui a exploré des activités plus faibles que les miennes, on constate que l'exposant passe progressivement de 1 à 0,5 sur la gamme $T_{\text{eff}} \in [0, 10]T_0$. Au delà il ne varie plus, signe que le gaz passe progressivement du *passif* à l'*actif* de haute activité dont les propriétés sont alors asymptotiques.

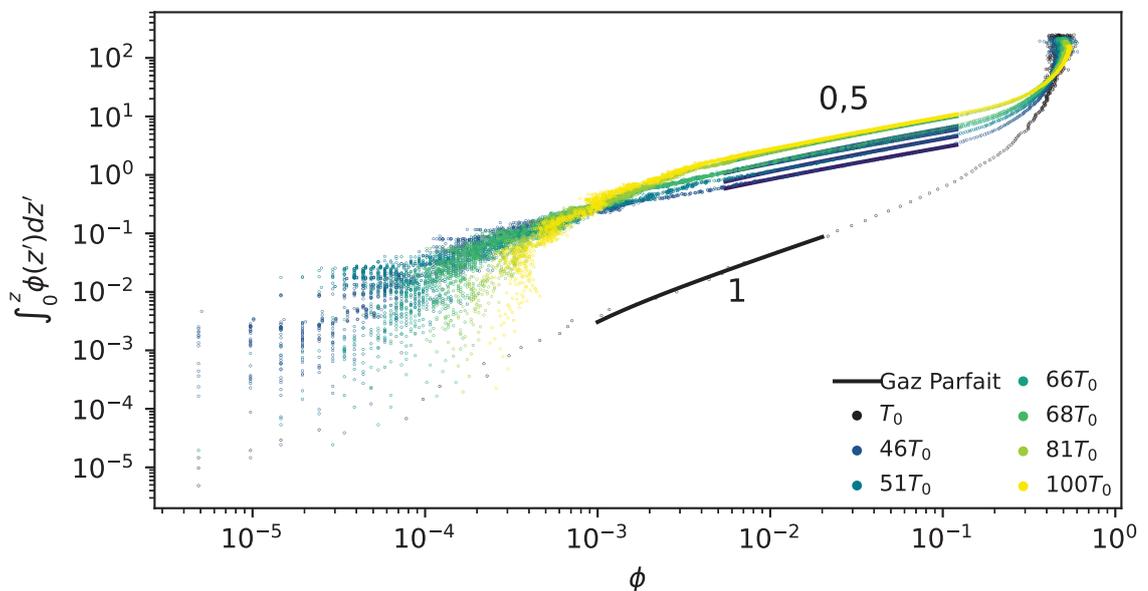


FIGURE 3.7 – Intégrale de la fraction surfacique en fonction de la fraction surfacique ϕ . Les lois de puissance ont été rajoutées en trait plein.

La loi de puissance $P \propto \phi^{1/2}$ est inattendue et ne correspond en thermodynamique classique qu'à la loi de Laplace pour une détente adiabatique. Or jusqu'à maintenant, nous avons fait l'hypothèse d'un gaz de colloïdes isotherme à dilution infinie et supposé cela pour tout le reste du sédiment. En effet, la température *effective* n'est dépendante que de la vitesse de propulsion v_0 et donc de la concentration en eau oxygénée. Comme notre monocouche est

en contact avec le volume du puits (quelques millimètre d'épaisseur contre les 2 μm d'épaisseur de la monocouche), nous avons supposé cette concentration constante et homogène dans l'espace. Par conséquent la déviation de la loi des gaz parfait peut être expliquée de deux façons : il existe des interactions entre colloïdes et le gaz n'est plus parfait (cas classique), ou bien, il existe des processus chimiques d'associations entre colloïdes qui changent le profil de pression à une densité finie et le gaz est encore parfait comme dans le cas de l'atmosphère.

Dans cette partie, je propose de comprendre l'évolution de la pression en fonction de la fraction surfacique. D'un modèle simple de dimérisation, j'irai ensuite vers des modèles spécialement démontrés pour les systèmes *actifs* dont les ABPs.

Remarque : On pourra remarquer que le modèle de Baxter modélisait déjà la région où on observe l'exposant 0,5 cependant, il ne permet pas de l'expliquer.

3.3.1 MODÈLE D'AGRÉGATION DE GAZ PARFAIT

En tant que chimiste de formation, la première approche que j'ai eu, a été de considérer un modèle d'agrégation des colloïdes entre eux en utilisant les outils de la thermochimie dans les mélanges idéaux. Les colloïdes isolés et les oligomères sont ici considérés comme des gaz parfaits mais sont capables de s'associer entre eux grâce à des transformations chimiques réversibles. Ceci a pour effet de faire croître la pression moins rapidement lorsque la densité augmente, ce qui va dans le sens de l'effet que nous voulons décrire.

Pour modéliser et obtenir une solution analytique permettant une confrontation aux données expérimentales, je vais considérer que le système de colloïdes est constitué uniquement de monomères, notés X_1 , et de dimères, notés X_2 , à l'état gazeux dont il existe un équilibre d'association de constante thermodynamique K_2 , tel que :

$$K_2 = \frac{a(X_2)}{a(X_1)^2} = \frac{x_2 P^\circ}{x_1^2 P} \quad (3.20)$$

en utilisant les expressions classiques de la thermodynamique pour l'activité du gaz X_i , $a(X_i) = \frac{x_i P}{P^\circ}$ où x_i est la fraction molaire du gaz X_i dans un mélange de gaz parfait et $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est la pression standard.

Par conservation de matière, on a :

$$1 = x_1 + x_2 = x_1 + x_1^2 K_2 \frac{P}{P^\circ} \quad (3.21)$$

En résolvant le polynôme du second degré et en ne gardant que la racine positive, on obtient :

$$x_1 = \frac{\sqrt{1 + 4K_2 \frac{P}{P^\circ}} - 1}{2K_2 \frac{P}{P^\circ}} \quad (3.22)$$

et :

$$x_2 = \frac{2K_2 \frac{P}{P^\circ} + 1 - \sqrt{1 + 4K_2 \frac{P}{P^\circ}}}{2K_2 \frac{P}{P^\circ}} \quad (3.23)$$

Pour la suite, il est important de distinguer la définition de la densité. Jusqu'à présent nous avons toujours utilisé la densité ρ qui désigne la densité de colloïdes indépendamment de l'état d'agrégation. On posera ρ_E la densité d'entités distinctes en prenant en compte l'état d'agrégation. En notant, N_i le nombre d'entités à i colloïdes, on a la relation suivante :

$$\rho = \frac{N_{\text{Colloïdes}}}{\Omega} = \frac{N_1 + 2N_2}{\Omega} = \frac{(x_1 + 2x_2)N_{\text{Entités}}}{\Omega} = (x_1 + 2x_2)\rho_E \quad (3.24)$$

soit :

$$\rho = (1 + x_2)\rho_E \quad (3.25)$$

Ω désigne l'étendu spatiale du système, c'est à dire le volume V en 3D ou la surface S en 2D. La dimension n'a pas d'importance ici pour la résolution du problème car on travaille avec les densités qui portent la dimension dans le choix des unités.

On appliquant rigoureusement la loi des gaz parfaits aux entités libres, on a :

$$P = k_B T \rho_E = \frac{k_B T \rho}{1 + x_2} \quad (3.26)$$

En posant $Y = \sqrt{1 + 4K_2 \frac{P}{P^\circ}}$, on peut résoudre le polynôme du second degré en Y issu de la réécriture de l'équation 3.23 et en gardant la solution positive, on obtient la pression $P(\rho)$ telle que :

$$P(\rho) = \frac{1}{2}k_B T \rho + \frac{P^\circ}{8K_2} \left[\sqrt{1 + \frac{8K_2 k_B T \rho}{P^\circ}} - 1 \right] \quad (3.27)$$

On retrouve bien les deux comportements extrêmes où à faible densité le système n'est composé que de monomères et la pression est celle d'un gaz parfait à la densité ρ ; et où, à forte densité, le système converge progressivement vers un gaz parfait de densité $\frac{\rho}{2}$ où tous les colloïdes sont dimérisés.

L'équation précédente revient à confronter les données expérimentales à l'équation en fraction surfacique ϕ suivante :

$$\int_0^z \phi(z') dz' = \frac{1}{2} \lambda \phi + \lambda \phi_2 \left[\sqrt{1 + \frac{\phi}{\phi_2}} - 1 \right] + cte \quad (3.28)$$

où λ est la longueur de sédimentation des colloïdes à dilution infinie (c'est à dire des monomères) et $\phi_2 = \frac{P^\circ \pi R^2}{8K_2 k_B T}$ est une fraction surfacique caractéristique qui indique la difficulté à dimériser les colloïdes. La constante est due à l'écart entre la pression hydrostatique Π et la pression thermodynamique P à dilution infinie comme déjà évoqué.

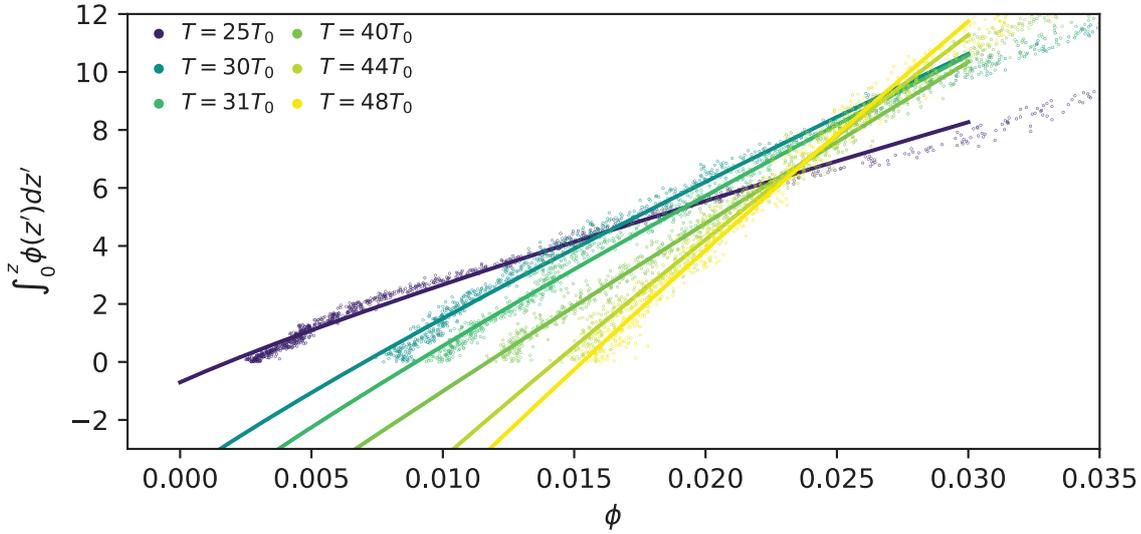


FIGURE 3.8 – **Intégrale de la fraction surfacique en fonction de la fraction surfacique ϕ .** Le modèle de dimérisation selon l'équation 3.28 est en trait plein.

L'expression obtenue semble très encourageante car on a une évolution moins grande de la pression avec la densité qu'à dilution infinie et qu'elle fait apparaître une fonction racine qui semble coïncider avec l'exposant constaté pour la pression. Cependant, cette équation ne modélise que les très faibles densités ($\phi \leq 3 \cdot 10^{-3}$) où les colloïdes ont effectivement un comportement de gaz parfait (Figure 3.8). Une modélisation directe de la densité pourrait conduire à des meilleurs résultats (que nous ne ferons pas ici). En effet, si on applique le modèle de dimérisation à la loi d'hydrostatique, on obtient :

$$\frac{dP}{dz} = m\rho g_{app} = m(1 + x_2)\rho_E g_{app} = \frac{1 + x_2}{\lambda} P \quad (3.29)$$

où λ est la longueur de sédimentation des colloïdes à dilution infinie (c'est à dire des monomères).

En posant le changement de variable $Y = \sqrt{1 + 4K_2 \frac{P}{P^\circ}}$, on peut intégrer l'équation différentielle pour obtenir la pression $P(z)$ telle que :

$$P(z) = \frac{P^\circ}{4K_2} \left[2C e^{\frac{z}{\lambda}} + C^2 e^{\frac{2z}{\lambda}} \right] \quad (3.30)$$

où C est une constante d'intégration qui dépend du nombre d'entités numériques du système.

L'équation 3.30 montre deux termes facilement reconnaissables par les longueurs de sédimentation associées. Le premier correspondant aux monomères qui sous leur propre poids donnent naissance au deuxième profil de sédimentation par association en dimères auquel le profil des monomères se superpose. On constate bien évidemment que ce profil de sédimentation n'est pas en mesure d'expliquer la loi de puissance car les profils sont uniquement de nature exponentielle.

La modélisation par le modèle de $P(\rho)$ aux faibles densités ne donne pas des résultats très concluants car les très faibles densités ne sont pas toujours accessibles dû à la fenêtre d'acquisition. La longueur de sédimentation λ est en accord avec celle déterminée par les densités à dilution infinie mais légèrement surestimée par un facteur d'environ 1,1. La constante d'association $K_2 \propto \frac{1}{\lambda \phi_2}$ (en prenant T_{eff} pour la température du gaz) semble décroître suggérant que le processus de dimérisation est défavorisé en augmentant la température effective. On peut comprendre cela par le fait que les dimères sont peu stables et le système va plutôt favoriser les oligomères de taille supérieure dont ceux de taille 3 comme l'avait observé Félix Ginot dans son étude des agrégations de colloïdes [18]. On pourra remarquer que l'équation 3.28 peut être développée à l'ordre 2 et donner une forme approchée dont le facteur de compressibilité montre un terme $B_2 \propto K_2$ signe d'une adhésion qui croît avec K_2 ce qui est cohérent avec le modèle. En effet :

$$Z = \frac{P(\rho)}{k_B T \rho} \simeq 1 - \frac{2K_2 k_B T}{P^\circ} \rho + o(\rho) \quad (3.31)$$

Pour aller plus loin, il faudrait affiner la description du modèle par des associations successives en oligomères de taille supérieure à 2 mais cela est fastidieux, ne conduit pas à une solution analytique, et, en plus, ne décrira jamais la densité car la solution sera une somme d'exponentielles. La description par la thermodynamique classique purement colligative d'association de gaz parfaits ne permet donc pas de décrire ce système *actif* aux plus grandes densités.

Le système ne peut clairement pas être décrit par un modèle de gaz parfaits. Il faut considérer d'autres modèles développés pour les systèmes *actifs* que je vais présenter par la suite.

3.3.2 EXTENSION DE L'ÉQUATION DE PRESSION POUR LES ABPs

Les systèmes *actifs*, dont les ABPs, sont connus pour l'apparition d'une séparation de phase causée par la propulsion des colloïdes : la MIPS (mobility induced phase separation) [28]. La MIPS n'a cependant jamais été observé dans notre système. Toutefois, la présence d'agrégats de diverses tailles aux densités intermédiaires entre gaz et sédiment dense pourrait être la manifestation de la proximité d'un point critique [18, 19]. De ce fait, nous avons tenté de vérifier s'il existait deux densités prédominantes qui indiqueraient la coexistence de deux phases en équilibre. Au lieu de ça, l'analyse a montré que toutes les densités étaient présentes en raison de la multitude de taille des clusters visibles dans les images. L'évolution en loi de puissance du facteur de compressibilité ne peut donc pas être expliquée par une coexistence ou la proximité d'un point supercritique.

L'objectif de cette partie est de confronter la mesure de la pression expérimentale aux modèles théoriques récents qui sont développées essentiellement en milieu sec et sans interaction d'attraction.

3.3.2.1 Découpage de la pression en trois termes pour les ABPs

L'expérience et la théorie ayant montré que les sphères *actives* de type ABPs diluées ont un comportement de gaz parfait à la température *effective* T_{eff} [57, 58]. C'est la première brique de construction de la pression des systèmes *actifs*. En 2015, deux courants aboutissent à une généralisation d'« équation d'état » pour les systèmes *actifs* de type ABPs qui prend en compte la propulsion des colloïdes. Alors que les équipes de TAKATORI et BRADY [30] et WINKLER et al. [64] construisent l'équation par une approche mécanistique ; l'équipe de SOLON et al. [24] construisent cette équation par une approche de physique statistique hors équilibre. Cependant, bien que les deux approches soient différentes, les deux arrivent à des formes parfaitement analogues d'« équation d'état ». Par ces approches, les ABPs en milieu « sec », ont leur pression $P = P(\rho, T_0, v_0)$ qui ne dépend alors que de la densité ρ et de la vitesse de propulsion des colloïdes à dilution infinie v_0 (i.e. de la température *effective* T_{eff}).

La pression $P(\rho, T_0, T_{\text{eff}})$ peut se décomposer en trois termes que nous renommerons ici par rapport aux articles initiaux pour plus de clarté quant à leur signification physique. Les trois contributions sont :

- $P_{\text{GPP}}(\rho, T_0) = k_B T_0 \rho$, la pression du gaz parfait *passif* à la température T_0 ;
- $P_{\text{Propulsion}}(\rho, T_0, T_{\text{eff}})$, la pression du gaz *ponctuel, sans interactions et actif*. Ce terme prend en compte la propulsion des colloïdes et les chocs qu'ils subissent entre eux ;
- Et $P_{\text{interactions}}(\rho, T_0, T_{\text{eff}})$, la composante de la pression qui prend en compte l'interaction entre les particules.

3.3.2.2 Pression de propulsion $P_{\text{Propulsion}}$

L'ensemble des auteurs s'accordent sur le fait que $P_{\text{Propulsion}}(\rho, T_0, T_{\text{eff}})$ se décompose en produit de trois facteurs : La pression du gaz parfait, un facteur d'activité adimensionné et un facteur adimensionné ne dépendant que de la densité. SOLON et al. [24] et WINKLER et al. [64] démontrent que la pression de propulsion $P_{\text{Propulsion}}$ s'écrit à l'aide de la vitesse de propulsion $v(\rho)$ telle que :

$$P_{\text{Propulsion}}(\rho, T_0, T_{\text{eff}}) = k_B T_0 \rho \frac{v_0 \tau_r v(\rho)}{2D_0} = k_B T_0 \rho \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right) \frac{v(\rho)}{v_0} \quad (3.32)$$

où τ_r est le temps caractéristique de diffusion rotationnelle, D_0 le coefficient de diffusion translationnel dans le cas *passif* et v_0 la vitesse de propulsion à dilution infinie. On utilise le fait que $T_{\text{eff}} = T_0 \left(1 + \frac{v_0^2 \tau_r}{2D_0} \right)$ en 2D [16, 59].

Bien que la démonstration de $P_{\text{Propulsion}}$ en donne une forme analytique, l'expression de $v(\rho)$ est une grandeur fictive dont l'expression est surtout heuristique. Il s'agit de la vitesse de propulsion apparente des colloïdes à la densité ρ . La discussion sur le choix de l'expression de $v(\rho)$ pour la modélisation de nos données sera faite dans les parties suivantes. Cependant, la physique nous donne quelques conditions sur cette fonction :

- $\lim_{\rho \rightarrow 0} v(\rho) = v_0$, la vitesse de propulsion v_0 est celle mesurée à dilution infinie ;
- $v(\rho) \leq v_0$, les chocs ralentissent les particules ;
- $v(\rho)$ tend vers 0 à forte densité.

Remarquons que la pression du gaz parfait *actif* P_{GPA} est telle que :

$$P_{\text{GPA}} = P_{\text{GPP}} + \lim_{\rho \rightarrow 0} P_{\text{Propulsion}} = k_B T_{\text{eff}} \rho \quad (3.33)$$

En pratique, on travaillera souvent dans le cadre où $T_{\text{eff}} \gg T_0$, où le terme P_{GPP} est négligeable, ainsi :

$$P_{\text{GPP}} + P_{\text{Propulsion}} \simeq k_B T_{\text{eff}} \rho \frac{v(\rho)}{v_0} \quad (3.34)$$

3.3.2.3 Pression d'interactions $P_{\text{interactions}}$

Dans le cas *passif*, ce terme est choisi de façon heuristique pour tenter de prendre en compte au mieux les interactions au sein du fluide d'étude. Le terme *passif* de $P_{\text{interactions}}$ prend la forme de $k_B T_0 \rho Y(\rho)$ où $Y(\rho)$ est la partie du facteur de compressibilité prenant en compte des interactions. Elle ne dépend que de ρ .

Dans le cas *actif*, TAKATORI et BRADY [30] précisent que la fonction de corrélation de paires est inchangée pour des sphères dures car ce qui change c'est l'exploration du paysage énergétique qui est impactée par la vitesse de propulsion. L'ensemble des auteurs s'accordent sur la dépendance linéaire en vitesse de propulsion v_0 en ρ . En réécrivant l'expression des auteurs en fonction de T_{eff} , on aboutit à la forme suivante :

$$k_B T_0 \rho \cdot \kappa \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} Y(\rho) \quad (3.35)$$

où κ est un facteur numérique qui dépend de la dimension. En 2D, le facteur numérique est $\kappa = \frac{\sqrt{6}}{\pi}$. Ainsi :

$$P_{\text{interactions}}(\rho, T_0, T_{\text{eff}}) = k_B T_0 \rho \left[1 + \kappa \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right] Y(\rho) \quad (3.36)$$

YAN [63] souligne bien dans sa thèse que cette équation n'est qu'une tentative de réconcilier le cas *passif* et *actif* en une expression unifiée. Par construction, l'équation décrit parfaitement le cas extrêmes : *passif* ($T_{\text{eff}} \simeq T_0$) et *actif* aux fortes activités où le terme *passif* est négligeable. Elle reste probablement une bonne approximation pour les activités intermédiaires sachant qu'il y a également une autre approximation dans le choix de $v(\rho)$.

Remarque importante : La justification a été réalisée dans le cas des sphères dures sans interactions. Bien que dans la construction $Y(\rho)$ puisse aussi prendre des interactions d'attraction, ce point n'a jamais été vérifié par les auteurs.

3.3.2.4 Échelle de densité

Nous verrons par la suite que les deux modèles proposés sont dépendants de la température *effective* mais aussi d'une densité caractéristique qui est commune à $v(\rho)$ et $Y(\rho)$. La construction de $v(\rho)$ est telle qu'il existe une densité limite au delà de laquelle $v(\rho)$ est identiquement nulle. La densité d'annulation dans ces modèles est inférieure à la compaction maximale et marque la densité limite au dessus de laquelle la MIPS peut exister. En effet, la vitesse ne pouvant être négative, le système se scinde en deux phases dont la plus dense a une vitesse de propulsion nulle.

Par la suite, je vais utiliser le formalisme décrit pour présenter les modèles de pressions proposés dans la littérature que je confronterai aux données expérimentales. Je vais nommer les expressions de $v(\rho)$ et $Y(\rho)$ à partir des noms des chercheurs qui ont proposé ces expressions.

3.3.3 MODÈLE SEMI-EMPIRIQUE DE TAKATORI-BRADY-YAN

3.3.3.1 Modèle

Comme décrit dans le formalisme précédent, connaître l'« équation d'état » c'est donner l'expression de $v(\rho)$ et de $Y(\rho)$. Nous savons que les colloïdes Janus se comportent comme des sphères dures dans le cas *passif* avec un rayon *effectif* $R_{\text{eff}} \simeq 0,95 \mu\text{m}$ supérieur à leur rayon R . TAKATORI et BRADY [30], proposent de prendre $Y(\rho) = \frac{\rho}{\rho_c - \rho}$ où ρ_c est la compaction maximale au rayon effectif. Cependant cette forme n'est pas celle qui modélise le mieux les sphères dures et nous avons opté pour la forme proposée dans la thèse de YAN [63] qui est la suivante :

$$Y_{\text{HS}}(\rho) = \frac{\rho(2\rho_c - \rho)}{(\rho_c - \rho)^2} \quad (3.37)$$

Dans l'article de TAKATORI et BRADY [30], la pression de propulsion est appelée la pression de nage (*swim pressure*). Dans leur expression, il n'est pas fait explicitement mention de vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ mais il est clair qu'avec le formalisme proposé cela revient à prendre :

$$v(\rho) = v_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_c} - \frac{1}{5} \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^2 \right) \quad (3.38)$$

Remarquons que ce choix de $v(\rho)$ conduit à une annulation de la vitesse vers environ $0,85\rho_c$. Pour rappel, la compaction maximale en 2D pour des disques durs est $\phi_{\text{cp}} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \simeq 90,7\%$.

3.3.3.2 Confrontation aux données expérimentales

Par rapport aux lots d'activités disponibles dans mes expériences, je vais commencer par analyser le cas *passif* pour en extraire ρ_c afin de l'injecter comme paramètre fixe dans le cas *actif* ($T_{\text{eff}} \gg T_0$).

ANALYSE DU CAS PASSIF : En combinant les équations 3.36 et 3.37, on modélise le cas *passif* par l'équation suivante :

$$\int_0^z \phi(z') dz' = \lambda_0 \phi \left[1 + \frac{\phi(2\phi_c - \phi)}{(\phi_c - \phi)^2} \right] + cte \quad (3.39)$$

On ajuste par une méthode des moindres carrés le logarithme de cette formule au logarithme des données afin de prendre en compte correctement les faibles densités où le fluide

a un comportement de gaz parfait. L'insert de la figure 3.9 (A) montre que le modèle proposé est très satisfaisant sur la gamme $\phi \in [1.10^{-4}; 0,55]$. On en extrait les paramètres suivants : $\lambda_0 = (3,2 \pm 0,2) \mu\text{m}$ et $\phi_c = (0,646 \pm 0,004)$ soit un rayon effectif $R_{\text{eff}} = \sqrt{\pi/(2\sqrt{3}\phi_c)}R = 0,95 \mu\text{m}$, valeur correspondant à la distance d'équilibre L entre particules énoncée en partie 4.3.2).

ANALYSE DES CAS ACTIFS Les cas *actifs* dans l'approximation $T_{\text{eff}} \gg T_0$ sont modélisés par :

$$\int_0^z \phi(z') dz' = \begin{cases} \lambda \phi \left[1 - \frac{\phi}{\phi_c} - \frac{1}{5} \left(\frac{\phi}{\phi_c} \right)^2 + \frac{\sqrt{6}}{\pi} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi(2\phi_c - \phi)}{(\phi_c - \phi)^2} \right] + cte & \text{si } 1 - \frac{\phi}{\phi_c} - \frac{1}{5} \left(\frac{\phi}{\phi_c} \right)^2 \geq 0, \\ \lambda \phi \left[\frac{\sqrt{6}}{\pi} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi(2\phi_c - \phi)}{(\phi_c - \phi)^2} \right] + cte & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.40)$$

où λ est la longueur de sédimentation effective. Ici aussi l'ajustement est réalisé en échelle logarithmique, en conservant λ_0 et ϕ_c du cas passif. La figure 3.9 (A) montre un très mauvais accord avec le modèle sur la gamme $\phi \in [0; 0,55]$. Il apparaît clairement qu'on ne peut pas conserver le même ϕ_c pour toutes les activités. C'est cohérent avec l'observation que les colloïdes ont tendance à se compacter lorsque l'activité augmente [16]. Cet effet est d'ailleurs visible sur nos courbes avec les cas *actifs* qui se trouvent plus denses que la divergence apparente du cas *passif*.

La première correction qu'on peut apporter est de considérer donc que ϕ_c est dépendant de l'activité, c'est à dire considérer $Y_{\text{HS}}(\rho, \rho_c(T_{\text{eff}}))$ comme dépendant de l'activité. La figure 3.9 (B) montre un meilleur accord entre les données expérimentales et la modélisation sur la gamme $\phi \in [5.10^{-3}; 0,55]$. La répulsion stérique des sphères dures doit par conséquent être adaptée pour mieux rendre compte de la compaction avec l'activité. En revanche, le modèle n'est pas convenable pour les faibles densités, où la pression de propulsion y est mal décrite. On constate que la longueur de sédimentation λ est sous estimée par un facteur 0,80. En effet, une trop grande longueur de sédimentation donnerait trop d'importance au terme de propulsion qui entraînerait une pression pouvant devenir décroissante dans la régression (explication analogue à la figure 3.10 (B)).

3.3.4 MODÈLE SEMI-EMPIRIQUE DE SOLON-SPECK

Ce deuxième modèle est basé sur une vitesse de propulsion similaire mais un terme d'interaction différent. Je vais exposer ce modèle par souci de présentation des deux courants de la littérature et pour montrer l'impact d'un autre choix de répulsion dans le cas *actif*. Ce modèle n'est cependant pas « unifié » avec le cas *passif* tel qu'il est présenté dans la littérature [24, 27]. Les derniers travaux datent de 2021 et c'est pour cela que nous avons décidé d'explorer de nouveau le sujet de la pression depuis la thèse de Félix Ginot.

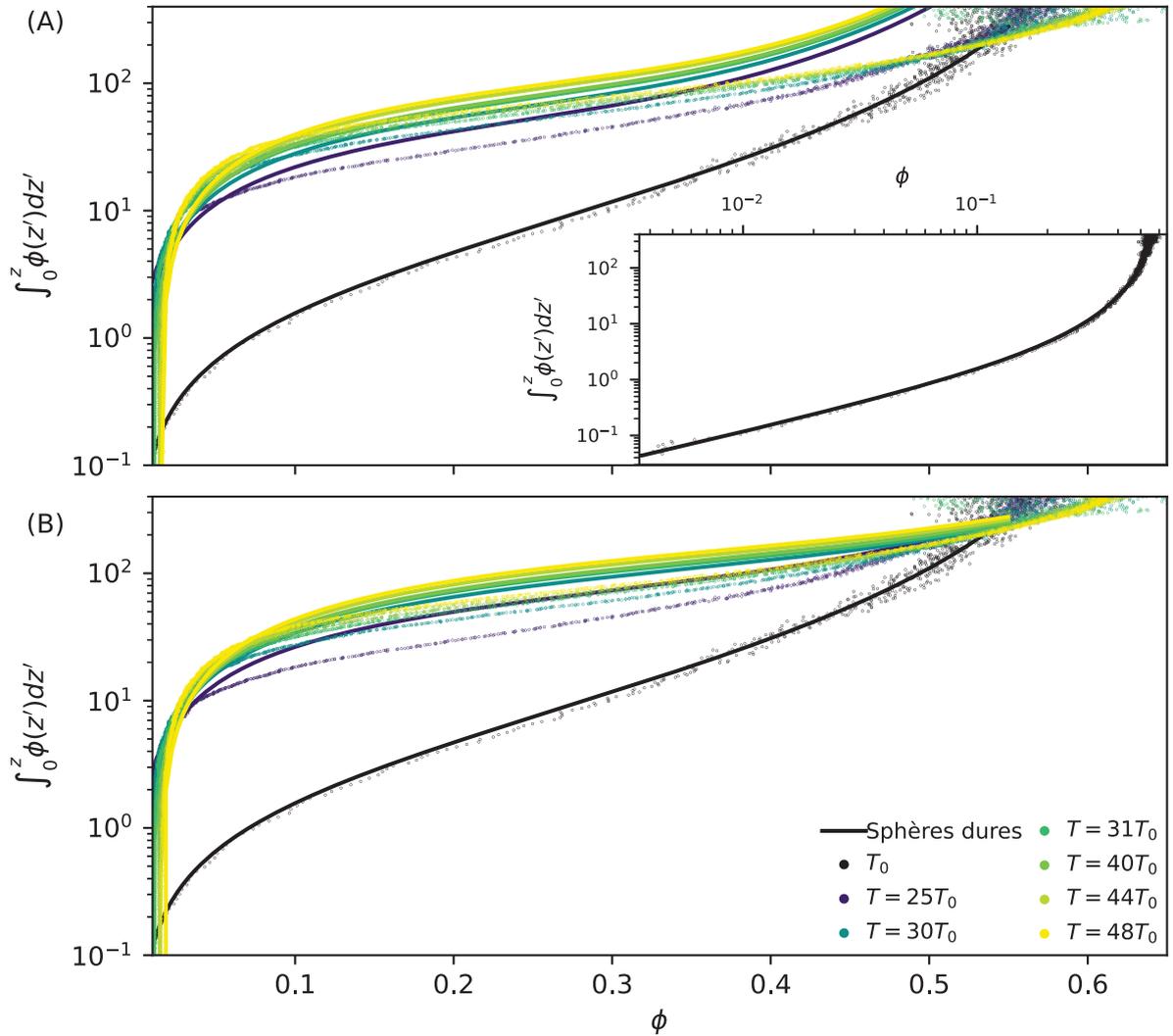


FIGURE 3.9 – **Modèle de pression de Takatori-Brady-Yan.** (A) Modèle de pression selon l'équation 3.40 à ϕ_c imposé par le cas *passif*. L'insert montre le modèle de sphères dures pour le cas *passif* selon l'équation 3.39 en échelle log-log. (B) Modèle pression selon l'équation 3.40 à ϕ_c dépendant de l'activité. Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes pleines aux régressions.

3.3.4.1 Modèle

L'expression de la vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ utilisée dans le modèle de Solon-Speck est celle couramment présentée dans la littérature pour la plupart des systèmes *actifs*. Il s'agit d'un développement limité au premier ordre de la vitesse de propulsion $v(\rho)$. Cette relation $v(\rho)$ reste valide sur toute la gamme de densités dans les simulations de SOLON et al. [24] et STENHAMMAR et al. [26] ce qui en fait une expression assez robuste jusqu'à la compaction maximale pour les simulations des systèmes *actifs*. Elle est choisie généralement comme expression de référence pour prendre en compte l'influence de la densité. L'expression peut également être obtenue à partir de la résolution du problème à multi-corps en dimension infinie qui donne une solution exacte [25]. Ainsi :

$$v(\rho) = v_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_l}\right) \quad (3.41)$$

où ρ_l est la densité où la vitesse s'annule. Au delà la vitesse est prise comme identiquement nulle. ρ_l est inférieur mais assez proche de la compacité maximale en 2D ($\phi_l = \pi R^2 \rho_l \simeq 0.85$).

Concernant le terme d'interaction $Y(\rho)$, SPECK [27] est revenu en 2021 sur les travaux de pression active de SOLON et al. [24] mais les présente de façon plus claire en complétant de façon empirique la pression en rajoutant le terme d'interaction sur la base des conjectures dans ses simulations et des travaux antérieurs. Enfin, le terme de pression d'interaction se ramène uniquement à un terme stérique $P_{\text{stérique}}$ qui est construit en partie selon les dépendances nécessaires en terme de dimensions de la pression mais dont la forme est conjecturée par les simulations. SPECK [27] nous donne l'expression suivante :

$$P_{\text{stérique}} = 2\alpha k_B T_0 \rho \frac{Rv_0}{D_0} e^{\xi(\frac{\rho}{\rho_l}-1)} \quad (3.42)$$

où $\alpha \simeq 2,72$ et $\xi \simeq 4,20$ sont deux paramètres obtenus numériquement indépendants de l'activité des colloïdes.

En utilisant la relation de Stokes-Einstein pour le temps caractéristique de la diffusion rotatoire, on a $\tau_r = \frac{4R^2}{3D_0}$. On a ainsi $T_{\text{eff}} = T_0 \left(1 + \frac{2R^2 v_0^2}{3D_0^2}\right)$, ce qui donne :

$$P_{\text{stérique}} = k_B T_0 \rho \cdot \sqrt{6\alpha} \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1\right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi(\frac{\rho}{\rho_l}-1)} \quad (3.43)$$

Cela revient à prendre $Y(\rho) = \frac{\sqrt{6\alpha}}{\kappa} e^{\xi(\frac{\rho}{\rho_l}-1)}$ dans le formalisme de la section 3.3.2.3. Comme le souligne SOLON et al. [24], l'expression de $P_{\text{stérique}}$ n'intègre pas le cas *passif*. L'expression énoncée n'est valable que lorsque $T_{\text{eff}} \gg T_0$. Dans ces conditions, l'équation de pression $P(\rho, T_{\text{eff}})$ s'écrit :

$$P(\rho, T_{\text{eff}}) = k_B T_{\text{eff}} \rho \left[\frac{v(\rho)}{v_0} + \sqrt{6} \alpha \left(\frac{T_0}{T_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi \left(\frac{\rho}{\rho_l} - 1 \right)} \right] = k_B T_{\text{eff}} \rho \left[1 - \frac{\rho}{\rho_l} + \sqrt{6} \alpha \left(\frac{T_0}{T_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi \left(\frac{\rho}{\rho_l} - 1 \right)} \right] \quad (3.44)$$

SPECK [27] précise que ϕ_l ne dépend pas de l'activité pour les sphères dures et donne dans son article une expression analogue à celle-ci en factorisant la pression $P(\rho, T_{\text{eff}})$ par $P(\rho_l, T_{\text{eff}})$. Elle permet de faire coïncider les courbes dans le tracé $\frac{P(\frac{\rho}{\rho_l}, T_{\text{eff}})}{P(\rho_l, T_{\text{eff}})}$ en fonction d'un paramètre d'activité adimensionné $\sqrt{T_{\text{eff}}/T_0}$ qui permet de discerner le caractère supercritique ou non du fluide *actif*, et par conséquent, l'existence d'une MIPS. On comprend aisément que si T_{eff} devient trop important, alors le terme de répulsion stérique va devenir moins important par rapport à celui de propulsion permettant d'obtenir des compressibilités négatives et ainsi expliquer la MIPS mathématiquement. La MIPS peut être vu comme une démixion à chaud (similaire au mélange nicotine/eau par exemple).

3.3.4.2 Interlude : Est-ce une loi de van der Waals généralisée ?

SPECK [27] voit dans cette « équation d'état » une extension de la théorie de van der Waals mais est-ce vraiment une équation de van der Waals ?

Je vais comparer dans cette partie l'équation obtenue précédemment à la pression d'un gaz de van der Waals à la température T_{eff} . D'après la partie 3.1.4, on a alors l'expression $P_{\text{VDWA}}(\rho, T_{\text{eff}})$ suivante :

$$P_{\text{VDWA}}(\rho, T_{\text{eff}}) = k_B T_{\text{eff}} \rho \left[1 - \frac{\rho}{\rho_a} + \frac{\rho}{\rho_{\text{cp}} - \rho} \right] \quad (3.45)$$

Pour rappel, la loi de van der Waals modélise des sphères dures adhésives tandis que la pression de Solon-Speck modélise des sphères dures sans attraction mais avec propulsion. Le tableau 3.1 compare la loi de van der Waals à l'équation de Solon-Speck normalisée par $k_B T_{\text{eff}} \rho$ (facteur de compressibilité).

On remarquera que les équation 3.44 et 3.45 de la pression sont extrêmement similaires, c'est pour cela qu'on peut trouver dans la littérature que l'expression de la pression est de type van der Waals. De plus, ces deux équations permettent de justifier l'existence d'une séparation de phase pour une certaine gamme de températures. Néanmoins, l'interprétation physique en est très différente. Alors que pour le gaz de van der Waals T_{eff} est la température du système, pour le gaz *actif* c'est une température *effective* qui indique que le système infiniment dilué se comporte tout comme le gaz parfait chaud à la température T_{eff} alors qu'il est à T_0 . Comme décrit pour le modèle de Baxter (partie 3.2.4), le deuxième terme est apparenté aux second terme du Viriel qui quantifie une attraction. Ce terme entraîne une diminution de la pression par rapport au gaz parfait. Pour le gaz de van der Waals, il s'agit d'une véritable attraction

Terme de pression	Loi de van der Waals	Pression de Solon-Speck
Gaz parfait à T_{eff} : $P_{\text{GPP}}(T_{\text{eff}})$	1	0
Gaz <i>actif</i> infiniment dilué : P_{GPA}	0	1
Influence de la densité sur $v(\rho)$ pour le gaz <i>actif</i> : $P_{\text{Propulsion}} - P_{\text{GPA}}$	0	$-\frac{\rho}{\rho_l}$
Interaction d'attraction	$-\frac{\rho}{\rho_a}$	0
Interaction de répulsion	$\frac{\rho}{\rho_{\text{cp}} - \rho}$	$\sqrt{6}\alpha \left(\frac{T_0}{T_{\text{eff}}}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi\left(\frac{\rho}{\rho_l} - 1\right)}$

TABLEAU 3.1 – Comparaison des termes de pression du modèle de van der Waals et de Solon-Speck.

entre particules ; tandis que pour le modèle *actif*, il s'agit d'une diminution de la vitesse de propulsion à cause des chocs qui se manifeste comme une adhésion *effective*. Le troisième terme des équations de pression est une prise en compte des répulsions entre particules. Ce terme est positif car le volume d'exclusion entraîne une diminution du volume total faisant augmenter la pression. Pour le gaz de van der Waals, la forme est celle de l'équation d'état approchée des sphères dures (éq. 3.3).

Au cours de la thèse, nous avons sollicité Thierry Biben afin de comprendre l'évolution de la pression avec la densité dans notre système et comprendre la nature de la transition entre la phase gaz et dense. Il nous a proposé une approche basée sur une minimisation du potentiel chimique dépendant de certains paramètres pour faire coïncider le profil de densité du modèle à nos données expérimentales. Le modèle choisi avait été celui de van der Waals qui n'avait pas abouti à une bonne modélisation. Comme déjà mentionné, nous savons aujourd'hui que la répulsion stérique des sphères dure en $1/(\phi_c - \phi)$ du gaz de van der Waals n'est pas optimale ; et comme nous allons le voir dans ce qui suit, qu'une attraction en $-\rho/\rho_a$ ne décrit pas bien le système. C'est pour cela que la modélisation n'avait pas aboutit. Néanmoins, avec les résultats de cette partie, le modèle pourra être affiné à l'avenir.

3.3.4.3 Confrontation du modèle de Solon-Speck aux données expérimentales

Les cas *actifs* dans l'approximation $T_{\text{eff}} \gg T_0$ sont modélisés par :

$$\int_0^z \phi(z') dz' = \begin{cases} \lambda \phi \left[1 - \frac{\phi}{\phi_l} + \alpha \sqrt{6} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi \left(\frac{\phi}{\phi_l} - 1 \right)} \right] + cte & \text{si } \phi \leq \phi_l, \\ \lambda \phi \left[\alpha \sqrt{6} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\xi \left(\frac{\phi}{\phi_l} - 1 \right)} \right] + cte & \text{sinon.} \end{cases} \quad (3.46)$$

où λ est la longueur de sédimentation effective. La modélisation est réalisée en prenant

les paramètres numériques α et ξ proposés dans l'article de SPECK [27], mais en prenant ϕ_l variable puisque nous déjà avons vu que la compaction maximale changeait avec l'activité. La figure 3.10 (A) montre un mauvais accord avec le modèle sur la gamme $\phi \in [0; 0,55]$. Alors que les très petites et très grandes densités sont assez bien modélisées, les densités intermédiaires sont mal décrites par ce modèle.

En observant en détail les termes de pression, on s'aperçoit que le terme de propulsion est mal approprié pour décrire les données expérimentales (Figure 3.10 (B)). Au premier regard, on voudrait que le terme parabolique dû à la propulsion soit moins important, ce qui revient à diminuer la longueur de sédimentation. Pourtant, la mesure de la longueur de sédimentation par ce modèle montre que la longueur de sédimentation est déjà systématiquement sous estimée d'un facteur 0,88 montrant que la régression a déjà minimisé le terme de propulsion pour ne pas avoir une pression décroissante. Ce point nous amène à chercher par la suite une autre expression de la vitesse de propulsion $v(\rho)$. La vitesse doit décroître plus vite que le modèle linéaire aux faibles densités mais décroître plus lentement aux densités intermédiaires.

3.3.4.4 Limites du modèle de vitesse de propulsion

Julien Tailleur, dont les travaux ont contribué à l'expression de la pression selon le modèle de Solon-Speck, m'a précisé que la polydispersité des colloïdes en taille et vitesse mais aussi la présence d'oligomères peuvent être une source de désaccord avec le modèle théorique. La pression est alors impactée par la nature du mélange conduisant à des écart par rapport au cas de colloïdes purs monodisperses.

Par ailleurs, CATES et TAILLEUR [59] ont démontré que le coefficient de diffusion translationnel *effectif* dépendait de la vitesse de propulsion $v(\rho)$ et donc de la densité. Dans le cas 2D pour les ABPs, on a :

$$D_{\text{eff}}(\rho) = D_0 \left(1 + \frac{v(\rho)^2 \tau_r}{2D_0} \right) \quad (3.47)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion translationnel à dilution infinie dans le cas *passif*.

Cette expression reste assez valable dans les simulations pour un modèle de vitesse linéaire de paramètre ϕ_l jusqu'à des valeurs d'environ $\phi_l/2$. Au delà, bien que la vitesse conserve une dépendance linéaire dans les simulations, le coefficient de diffusion *effectif* s'écarte de ce modèle [26]. Cela montre bien que dans tous les cas, par cette approche, on ne pourra pas décrire correctement le système au delà de $\phi_l/2$.

3.3.5 VERS UNE PRISE EN COMPTE EMPIRIQUE DES EFFETS DU FLUIDE PORTEUR

Les deux modèles précédents nous ont appris que la répulsion est assez bien décrite et libre de choix pour la modélisation quitte à prendre une répulsion dépendante de l'activité pour mieux décrire les expériences. En revanche, c'est clairement le choix de la vitesse de

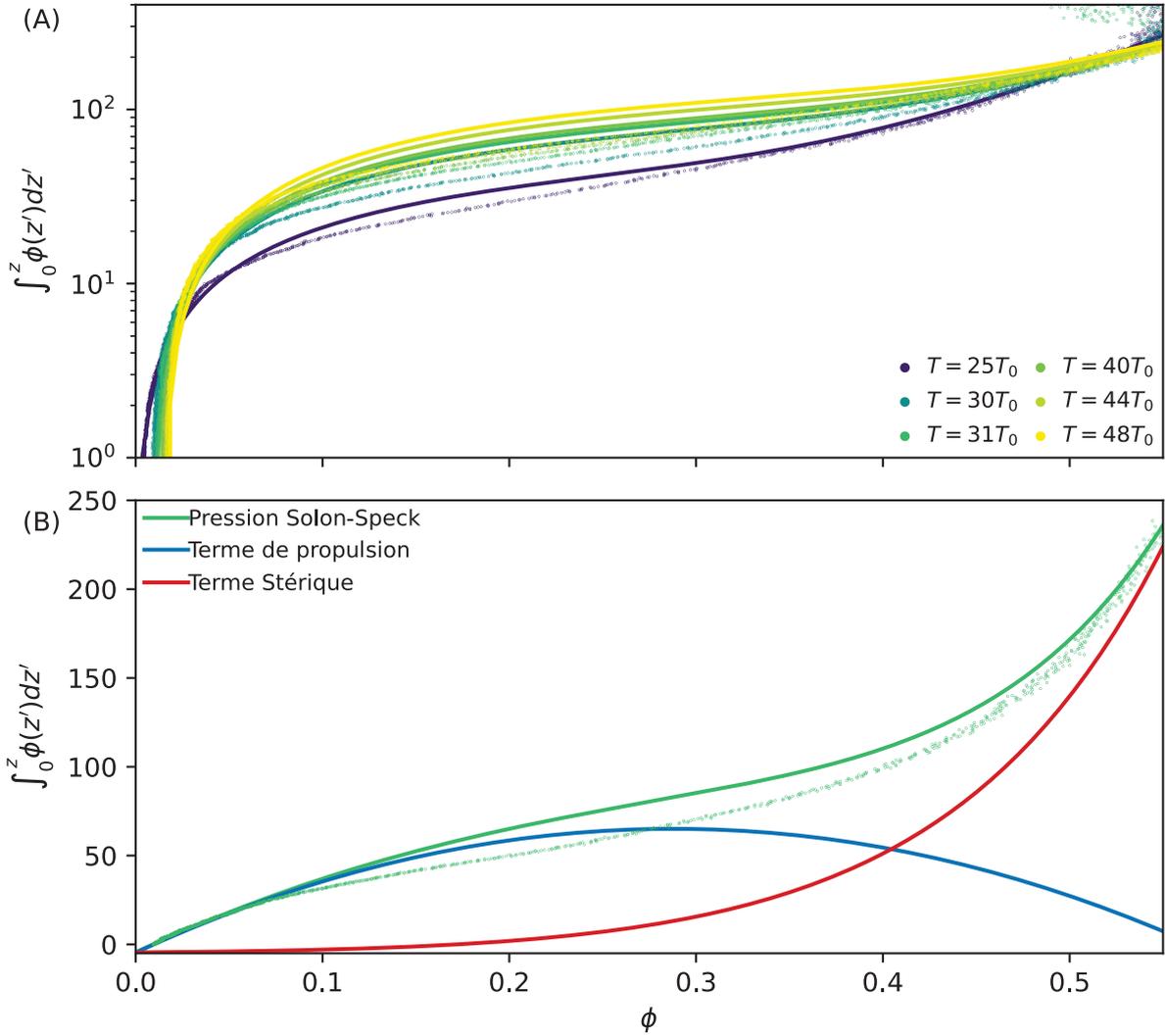


FIGURE 3.10 – **Modèle de pression de Solon-Speck selon l'équation 3.46 à ϕ_l dépendant de l'activité.** (A) Confrontation aux données expérimentales. (B) Détail des deux termes de pression pour $T_{\text{eff}} = 38T_0$. Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes pleines aux régressions.

propulsion qui pose problème dans la modélisation. Lorsque les colloïdes Janus sont *actifs*, il existe des interactions hydrodynamiques et phorétiques dues à la propulsion des colloïdes dans l'eau par la dismutation de l'eau oxygénée [48, 112]. Cet aspect n'est pas du tout pris en compte dans les modèles énoncés en partie 3.3.3 et 3.3.4 qui ont été établis en milieu « sec » pour des sphères dures.

Dans cette partie, je vais tenter de rendre compte de manière empirique l'influence de l'hydrodynamique sur la pression notre système par rapport aux modèles établis pour les sphères dures en milieu « sec ».

3.3.5.1 Vitesse de propulsion et chocs entre particules

Afin de mieux prendre en compte les faibles densités dans les modèles de pression, la vitesse de propulsion $v(\rho)$ employée ne doit pas décroître aussi rapidement aux densités intermédiaires. Nous allons suivre le raisonnement de STENHAMMAR et al. [26] qui démontre une expression de $v(\rho)$ par la théorie de collision adaptée aux systèmes *actifs*.

Durant le temps caractéristique de la diffusion rotationnelle τ_r , une particule seule parcourt une longueur de persistance $l_0 \propto v_0 \tau_r$. Dans le cas d'une densité finie, les particules peuvent entrer en collision et se retrouver temporairement emprisonnés durant une durée caractéristique τ_c , le temps de choc, qui est le temps moyen pour que les particules coulissent les unes par rapport aux autres (Figure 3.11). Au cours d'un parcours de temps τ_r , une particule *active* peut subir n_c chocs sur sa voie sans pour autant changer de direction. Il en résulte que sa distance de parcours $l(\rho)$ est réduite par rapport au cas isolé à cause du temps total des chocs, ainsi $l(\rho) \propto v(\rho) \tau_r = v_0(\tau_r - n_c \tau_c)$ donc $v(\rho) = v_0(1 - n_c \frac{\tau_c}{\tau_r})$. D'autre part la durée moyenne entre deux chocs est la somme du temps de libre parcours moyen τ_{LPM} et du temps d'un choc τ_c . On peut donc estimer le nombre de chocs par :

$$n_c = \frac{\tau_r}{\tau_{LPM} + \tau_c} \quad (3.48)$$

conduisant à :

$$v(\rho) = v_0 \left(\frac{\tau_{LPM}}{\tau_{LPM} + \tau_c} \right) \quad (3.49)$$

En utilisant l'expression classique du libre parcours moyen, on a $\tau_{LPM} = (v_0 \rho \sigma_s)^{-1}$ où σ_s est la section efficace (en 2D la « longueur » efficace). On obtient alors en posant :

$$\rho_{1/2} = (v_0 \tau_c \sigma_s)^{-1} \quad (3.50)$$

la densité caractéristique d'amortissement de la vitesse de propulsion, on obtient alors :

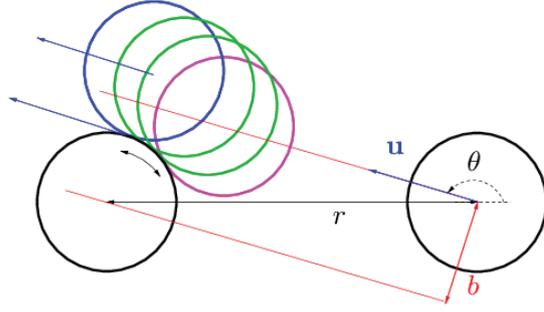


FIGURE 3.11 – *Choc entre une particule active dure et une particule fixe servant d'obstacle.* La position magenta correspond à la position initiale en début de choc et la fin du choc correspond à la position bleue où la vitesse \vec{u} est alors orthogonale à l'axe qui relie les deux centres. Le choc aura duré τ_c le temps que la particule glisse autour de l'obstacle. L'image est extraite de l'article de ARNOULX DE PIREY et al. [25].

$$v(\rho) = \frac{v_0}{1 + \frac{\rho}{\rho_{1/2}}} \quad (3.51)$$

On pourra souligner que si la densité devient trop importante, la démonstration peut devenir fautive. C'est pour cela que dans l'article, les auteurs se servent de cette expression pour justifier les modèles de vitesse proposés antérieurement dont en particulier le modèle linéaire l'équation 3.41. ARNOULX DE PIREY et al. [25] se sont principalement focalisés dans leurs études sur la forme que prend la vitesse de propulsions apparente pour les systèmes *actifs*. Ils démontrent rigoureusement qu'en dimension infinie, elle a une forme linéaire mais que toute troncature de dimensions conduit à la forme hyperbolique similaire au cas Brownien (éq. 3.51). Cet aspect sera rediscuté plus en détail en partie 3.3.5.4 mais on peut retenir que la présence d'un fluide newtonien où se propulsent les colloïdes pourrait conduire à la forme hyperbolique comme celle démontrée à cause de l'interaction hydrodynamique.

Par la suite, on notera cette vitesse de propulsion $v_{IS}(\rho)$ pour *interactions supplémentaires* et celle des modèles précédents $v_{HSD}(\rho)$ pour *hard spheres dry*.

3.3.5.2 Influence des interactions supplémentaires

À ce stade l'équation de pression complète selon le formalisme proposé s'écrit :

$$P(\rho, T_0, T_{\text{eff}}) = k_B T_0 \rho \left[1 + \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right) \frac{v_{IS}(\rho)}{v_0} + \left(1 + \kappa \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) Y_{HS}(\rho, T_{\text{eff}}) \right] \quad (3.52)$$

Je vois alors déjà les numériciens se raidir et rétorquer que cette expressions ne décrit alors plus du tout le cas de la dynamique à sec ; ce à quoi je répondrai qu'il ne s'agit qu'une question d'apparences. En effet, si je définis le facteur d'influence d'interactions supplémentaires $I_{IS}(\rho, T_{\text{eff}})$ comme :

$$I_{IS}(\rho, T_{\text{eff}}) = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \frac{v_{IS}(\rho) - v_{\text{HSD}}(\rho)}{v_0} \quad (3.53)$$

Ainsi l'équation 3.52 peut se récrire comme :

$$P(\rho, T_0, T_{\text{eff}}) = k_B T_0 \rho \left[1 + \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right) \frac{v_{\text{HSD}}(\rho)}{v_0} + \left(1 + \kappa \left(\frac{T_{\text{eff}}}{T_0} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right) [I_{IS}(\rho, T_{\text{eff}}) + Y_{\text{HS}}(\rho, T_{\text{eff}})] \right] \quad (3.54)$$

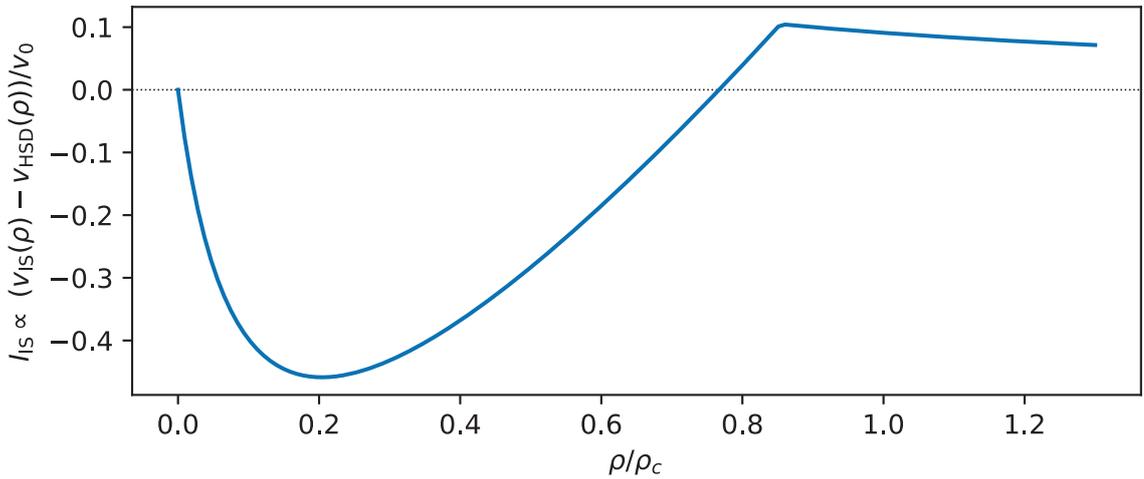


FIGURE 3.12 – **Facteur d'influence d'interactions supplémentaires.** Représentation du rapport $\frac{v_{IS}(\rho) - v_{\text{HSD}}(\rho)}{v_0}$ pour $\rho_{1/2} = 0.1\rho_c$. Le facteur est négatif pour les densités petites et intermédiaires ce qui conduit à une attraction. Le point anguleux anguleux vient de la définition de la définition de $v_{\text{HSD}}(\rho)$ (éq. 3.41).

Ce nouveau facteur $I_{IS}(\rho, T_{\text{eff}})$ est un facteur de compressibilité qui quantifie les interactions autres que la répulsion stérique des sphères dures et l'adhésion *effective* due aux chocs entre particules. Si $\rho_{1/2}$ est petit par rapport à ρ_c , alors d'après les équations 3.41, 3.51 et 3.53, $v_{IS}(\rho)$ décroît bien plus vite aux basses densités que $v_{\text{HSD}}(\rho)$ donc $I_{IS}(\rho, T_{\text{eff}})$ sera négatifs pour

les basses densités et représente une attraction entre colloïdes (Figure 3.12). Cela est cohérent avec les interactions hydrodynamiques et phorétiques qui sont également attractives à longue portée. En résumé connaître l'expression de $v_{IS}(\rho)$ reviendrait à quantifier les interactions dont celles hydrodynamiques et phorétiques pour notre système par rapport au cas des sphères dures sèches.

3.3.5.3 Confrontation de ce modèle aux données expérimentales

En combinant les équations 3.37, 3.51 et 3.52 dans l'approximation $T_{\text{eff}} \gg T_0$, on modélise les cas actifs par :

$$\int_0^z \phi(z') dz' = \lambda \phi \left[\frac{1}{1 + \frac{\phi}{\phi_{1/2}}} + \frac{\sqrt{6}}{\pi} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\phi(2\phi_c - \phi)}{(\phi_c - \phi)^2} \right] + cte \quad (3.55)$$

où λ est la longueur de sédimentation effective. L'ajustement est réalisé en échelle logarithmique en prenant la plus large gamme de densité et en laissant $\phi_{1/2}$ (paramètre d'attraction) et ϕ_c (paramètre de répulsion) dépendant de l'activité. La figure 3.13 (A) montre un assez bon accord entre le modèle de vitesse de propulsion $v_{HP}(\rho)$ proposé et les données expérimentales. En réalité, l'observation en échelle linéaire (Figure 3.13 (B)), montre que le modèle est loin d'être optimal bien que le plus satisfaisant de tout ceux proposés jusqu'à maintenant. Pour les faibles activités, le modèle décrit bien les faibles densités où la propulsion est décrite de manière adéquate. La répulsion est en revanche moins bien décrite à plus haute densité. Pour les hautes activités, on constate une légère divergence aux faibles densités mais un meilleur accord aux hautes densités pour la répulsion. Néanmoins, la répulsion avec ce modèle n'est pas nécessairement bien décrite car on constate que la densité de compaction dépasse la compaction maximale en 2D $\phi_{cp} \simeq 90,7\%$ (Inserts de la figure 3.13 (A)).

Le modèle de répulsion pourrait être affiné à l'aide d'expression d'équations d'état des disques durs qui modélisent mieux les fortes densités. En effet, la propulsion peut amener les colloïdes à se rapprocher bien plus que l'agitation thermique seule le permettrait. Il n'est pas du tout évident que l'argument de TAKATORI et BRADY [30] sur la généralisation de la répulsion stérique du cas *passif* à l'*actif* soit valide. Il est possible que le cas *actif* nécessite une répulsion différente comme la forme exponentielle proposée par SPECK [27].

Concernant $\phi_{1/2}$, l'insert de la figure 3.13 (A) semble montrer qu'il n'est pas dépendant de l'activité et représente environ $0.1\phi_c$. Rappelons que d'après la démonstration de la partie 3.3.5.1, $\rho_{1/2} = 1/v_0\tau_c\sigma_s$. Son indépendance suggère que la durée des chocs τ_c décroît inversement avec v_0 , ce qui paraît bien vraisemblable. En effet, si la vitesse de propulsion augmente, la force de nage le fait également d'après la loi de Stokes. Si deux colloïdes se percutent, ils vont alors se dévier plus facilement et la durée du choc sera plus petite.

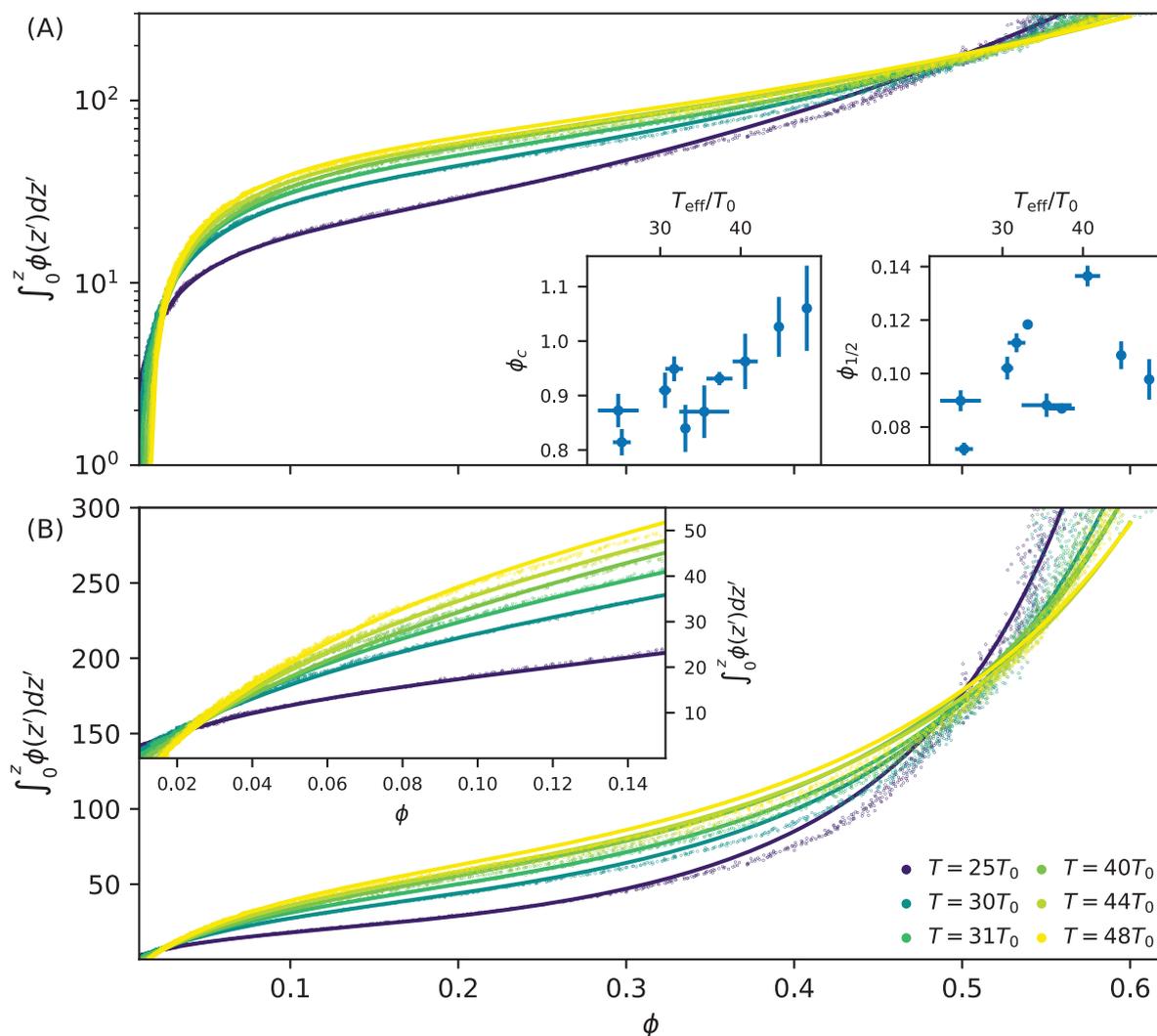


FIGURE 3.13 – **Modèle de pression selon l'équation 3.55 à $\phi_{1/2}$ et ϕ_c dépendant de l'activité**
 (A) Représentation de l'intégrale de la fraction surfacique en fonction de la fraction surfacique en échelle semi-logarithmique. Les inserts représentent ϕ_c et $\phi_{1/2}$ en fonction de la température effective T_{eff} . (B) Représentation de l'intégrale de la fraction surfacique en fonction de la fraction surfacique en échelle linéaire. L'insert est un agrandissement sur les petites densités où le cas *passif* a un comportement de gaz parfait. Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes pleines aux régressions.

Cette approche en prenant en compte l'existence d'interactions supplémentaires, bien que n'étant pas complètement satisfaisante, est pour l'instant la plus proche des données expérimentales. La prise ne compte des interactions engendre une description de la vitesse sous forme hyperbolique. Nous allons maintenant voir quelles peuvent en être les conséquences.

3.3.5.4 Y a-t-il suppression de la MIPS par la prise en compte de ces interactions ?

Avec l'expression de $v_{IS}(\rho)$ proposée à l'équation 3.51, on observe de façon évidente que la pression n'est que la somme de termes positifs et, par conséquent, la MIPS ne peut exister si l'expression de la vitesse de propulsion est identique pour toutes les températures effectives. Pour les numériens, la MIPS a lieu pour des températures effectives très grandes ($T_{\text{eff}} \geq 270T_0$ [113]) qui sont en pratique non accessibles pour nous en milieu dense à cause du bullage du dioxygène. Il est ainsi possible que la MIPS n'existe pas pour notre système. En effet, la MIPS a lieu pour de fortes activités avec une adhésion (hors propulsion) faible pour ne pas gêner la trajectoire balistique des particules ; tandis qu'une séparation de phase classique a lieu lorsque l'adhésion devient forte et généralement la propulsion est faible car la propulsion tend à déstabiliser les interactions d'attraction [114]. Il est donc possible que notre système de colloïdes Janus navigue entre ces deux domaines de séparation de phase dont les deux influences jouent de façon contradictoire.

De plus, l'expression de vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ hyperbolique (éq. 3.51) peut être également démontrée par l'approximation de Kirkwood pour les fonctions de distributions radiales multi-corps à dimension finie, c'est à dire, pour les systèmes à l'équilibre thermodynamique [25]. Cette forme décrivant mieux notre système, pourrait suggérer que, bien que par définition hors équilibre, il pourrait relaxer vers l'équilibre plus rapidement grâce aux interactions comme semble suggérer notre analyse.

Par ailleurs, cette suppression de la MIPS a été observée dans les travaux numériques de MATAS-NAVARRO et al. [23] prenant en compte les interactions hydrodynamiques. Je détaille ici et discute un peu plus certains de leurs résultats. En reprenant le formalisme de la partie 3.3.5.1, la MIPS est observé lorsque le temps entre deux collisions assimilable à $\tau_{LPM} + \tau_c$ est bien plus petit que le temps de corrélation de l'orientation qui est, à un facteur près, le temps de diffusion rotationnelle τ_r ; autrement dit, lorsque dans son parcours la particule subit beaucoup de collisions avant de se réorienter. Or, en milieu « humide », les interactions hydrodynamiques conduisent à des réorientations plus rapides et donc à une diminution du nombre de collisions avant réorientation. Dans les cas simulés par MATAS-NAVARRO et al. [23], le nombre collisions avant réorientation était proche de 1 et la MIPS était totalement supprimé. Dans notre système expérimental, peut-on relier notre mesure de $v(\rho)$ à ce nombre de collision avant réorientation ?

En milieu « humide », le temps de réorientation est inférieur au temps de diffusion rotatoire τ_r et donc l'équation 3.48 devient une inégalité :

$$n_c \leq \frac{\tau_r}{\tau_{LPM} + \tau_c} \quad (3.56)$$

En prenant une section efficace 2D $\sigma_s = 2R$ et en combinant successivement avec les équations 3.49 et 3.50, on obtient :

$$n_c \leq \frac{\tau_r}{\tau_{LPM}} \frac{v(\rho)}{v_0} = \tau_r 2R \rho v_0 \frac{\rho_{1/2}}{\rho + \rho_{1/2}} = \frac{2\tau_r v_0 \phi_{1/2}}{\pi R} \frac{\phi}{\phi + \phi_{1/2}} \quad (3.57)$$

Nos mesures expérimentales suggèrent que $\phi_{1/2}$ est constant avec l'activité. Dans ce cas, la borne supérieure de n_c va croître avec v_0 . Pour nos plus hautes activités, on a $v_0 \simeq 10 \mu\text{m/s}$ et $\phi_{1/2} \simeq 0,1$. Avec $R = 0,8 \mu\text{m}$, $\tau_r = 2 \text{ s}$ et $\phi = 0,6$, on a $n_c \leq 1,4$, ce qui suggère que l'hydrodynamique a encore beaucoup d'importance face à la persistance de l'orientation de la propulsion. On ne s'attend donc pas à observer de la MIPS ce qui est le cas en pratique.

Je discute maintenant d'une possibilité de se rapprocher et d'observer une MIPS sur des colloïdes Janus en jouant sur le rayon des colloïdes. Les travaux de EBBENS et al. [115] montrent que, dans une certaine gamme de taille qui est celle que nous utilisons, la vitesse de propulsion décroît avec la taille des colloïdes telle que $v_0 \propto 1/R$ à concentration de carburant égale. Comme on a $\tau_r \propto R^3$, la borne supérieure de n_c obtenue par l'équation 3.57 évolue linéairement avec R . Il pourrait ainsi devenir possible d'observer la MIPS avec des particules 5 à 10 fois plus grandes que les nôtres. Il faudra probablement travailler avec moins de colloïdes au risque de produire trop de dioxygène dans le milieu ce qui est déjà le facteur limitant dans le choix de la vitesse de propulsion.

Dans cet article paru cette année, NIKOLA et al. [116] ont montré qu'une forte inertie des particules conduisait à une suppression de la MIPS. En effet, nous utilisons des colloïdes Janus Au/Pt qui sont très denses ce qui pourrait inhiber la MIPS.

3.3.5.5 Conclusions et perspectives

L'objectif majeur de ce chapitre était de comprendre l'évolution de la pression en fonction de la densité. Nous sommes parti du constat que la pression suivait une loi de puissance aux densités intermédiaires (Figure 3.7). Après cette étude, nous pouvons conclure qu'il ne s'agit finalement que de la manifestation du point d'inflexion du passage du régime dominé par la propulsion à celui de la répulsion stérique et non d'une loi mathématique particulière.

La thermodynamique classique ne peut s'appliquer directement aux systèmes *actifs* avec des grandeurs *effectives* même si les équations pour les systèmes *passifs* et *actifs* sont très similaires. Elles n'en ont pas du tout le même sens physique. Les modèles développés par SPECK [27], TAKATORI et BRADY [30] et SOLON et al. [60], ont été développés pour des disques durs en milieu « sec » en absence donc d'interactions via un fluide porteur. Dans leur cas, l'interaction stérique n'est pas du tout impactée par la propulsion. J'ai montré que cela ne pouvait être possible pour notre système en milieu aqueux et qu'il fallait prendre une répulsion stérique dont la densité caractéristique ρ_c dépende de l'activité. Le formalisme proposé par YAN [63] ouvre la possibilité d'utiliser n'importe quel type d'interactions, ce que j'ai effectivement fait pour mieux décrire l'évolution de la pression avec la densité. J'ai donné ici une expression analytique empirique pour les interactions supplémentaires qui pourraient être,

entre autres, d'origine hydrodynamique et phorétique pour notre système dont je n'ai pas eu besoin d'invoquer la véritable nature.

Pour aller plus loin, il serait maintenant nécessaire de décrire plus précisément et quantitativement ces effets. Christophe Ybert a commencé à se pencher sur la question au cours de ma thèse en développant des modèles étendus aux ABPs basés sur les équations de Keller-Segel qui prennent en compte la diffusiophorèse [117-119]. L'objectif est de rendre compte si la forme de vitesse de propulsion $v_{IS}(\rho)$ conjecturée est justifiable par un modèle physique. Ce modèle permettra surtout de discriminer si cette vitesse est uniquement apparente ou s'il existe un impact de la densité sur la consommation locale de carburant et donc sur la vitesse de propulsion individuelle des colloïdes qui sera inférieure à celle à dilution infinie v_0 . Dans le cas de notre système 2D nous avons toujours négligé les effets diffusiophorétiques mais nous savons qu'ils existent et peuvent expliquer la présence de clusters [48] bien que GINOT et al. [18] n'ont jamais eu besoin d'évoquer cette hypothèse pour justifier leur formation.

Le modèle permettra aussi d'explorer plus facilement les gammes de températures effectives et d'autres paramètres physiques (rayon, friction, temps de diffusion rotationnelle, constante de cinétique chimique...) et de vérifier, à titre d'exemple, si la MIPS est possible avec les caractéristiques physiques de notre système. Ces travaux sont encore en cours.

En ouverture, l'expression de la vitesse de propulsion apparente $v(\rho)$ conditionne directement le coefficient de diffusion dont il dépend (équation 3.47). Dans le cas des systèmes prenant en compte l'hydrodynamique, l'expression de Stokes-Einstein peut être écrite, mais la bonne manière de prendre en compte l'effet de la densité reste à clarifier. Si, dans une approche thermodynamique, celle-ci modifie la température *effective*, l'hypothèse isotherme est alors mise en défaut. Au contraire, dans une approche mécanique, il est possible qu'elle doive être prise en compte dans la viscosité *effective* η_{eff} . Dans le cas de nos recherches dans l'équipe, nous allons explorer le point de vue mécanique d'où la volonté de réaliser des expériences de microrhéologie sur les systèmes *actifs* (chapitre 5).

3.4 À LA RECHERCHE D'UNE « TENSION DE SURFACE » D'UNE ASSEMBLÉE DE COLLOÏDES JANUS EN PRÉSENCE DE GRAVITÉ

À l'équilibre, un système dont les particules s'attirent est capable d'exister sous plusieurs phases en fonction de l'état du système et de présenter des interfaces caractérisées par une tension de surface. Par exemple, AARTS [68] a montré qu'une suspension de colloïdes passifs interagissant via une attraction réversible de déplétion est capable de présenter une interface véritable entre une phase riche en particules analogue à un liquide et une phase pauvre en particules analogue à un gaz. L'étude du ménisque mais aussi des fluctuations thermiques à l'échelle microscopique lui a permis de mesurer une tension de surface.

Comme déjà évoqué, la pression et la température sont des grandeurs complexes pour les systèmes *actifs* dont il a été trouvé des expressions analytiques dans le cas des ABPs. Les ABPs

exhibent une adhésion *effective* due à la propulsion. Il va donc de soi de se demander si une « tension de surface » peut exister pour de tels systèmes. Plusieurs théoriciens se sont penchés sur le sujet et l'ensemble semble converger vers l'existence d'une « tension de surface » mesurable lorsqu'il y a, par exemple, une MIPS [76, 80]. Il semblerait que la tension de surface puisse devenir négative à de très hautes activités conduisant à l'accroissement des interfaces [72, 82, 120].

Nous cherchons à savoir dans cette partie de savoir s'il est possible pour nos colloïdes *actifs*, hors équilibre et présentant une adhésion *effective*, de définir par analogie avec les travaux réalisés dans le cas *passif* adhésif une « tension de surface ». Il faut souligner que ces travaux restent préliminaires.

3.4.1 DESCRIPTION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES FLUCTUATIONS D'INTERFACE

Dans cette partie, je décris la définition que j'ai choisie pour l'interface et les outils qui permettent d'analyser une interface sur la base d'un critère de référence.

3.4.1.1 Choix de l'interface de référence

La difficulté de la méthode consiste à définir ce qu'est véritablement une interface dans le système d'étude. Lorsque qu'un système présente un profil de densité en tangente hyperbolique entre deux régions de l'espace, il est aisé de définir deux phases avec leurs densités respectives et de prendre par exemple pour interface l'ensemble des points où la densité est la moyenne des densités des deux phases.

Pour les colloïdes Janus *actifs*, le profil de densité n'est pas une tangente hyperbolique. De plus, bien que la densité de la phase *dense* soit constante à une profondeur suffisante, ce n'est pas le cas de la phase *gaz* qui connaît une décroissance exponentielle à cause de la gravité. Néanmoins, cela ne signifie pas pour autant qu'une interface ne pourrait pas exister puisque la gravité rend la distribution de densité nécessairement asymétrique. De plus, si la zone des *clusters* peut être vue comme phase intermédiaire de large extension spatiale, alors les deux interfaces (*gaz/cluster* et *cluster/dense*) seraient difficilement visibles [67]. En effet, pour les systèmes dont la hauteur de sédimentation est plus grande qu'une certaine longueur critique caractéristique du système, alors le système peut basculer dans un état supercritique et il n'y a plus d'interface nette [121]. Lorsqu'on travaille à proximité d'un point critique, cela se manifeste par l'apparition d'agrégats lors des fluctuations qui présentent quelques caractéristiques de surface. Nous faisons l'hypothèse que la phase *cluster* est une manifestation de la proximité d'un point critique, ce qui motive cette étude. Le choix exact de l'interface de référence sera décrit en partie 3.4.2.1.

3.4.1.2 Détermination du facteur de structure

Une fois le critère d'interface défini, on mesure la hauteur de l'interface $h(x, t)$ au cours du temps et en fonction des dimensions horizontales. On peut déterminer le facteur de structure

$S(k) = \langle |\mathcal{F}_x(h(x,t) - \langle h(x,t) \rangle_t)|^2 \rangle_t$ qui mesure les perturbations de l'interface en fonction du nombre d'onde k dont la transformée de Fourier suivant x est définie par :

$$\mathcal{F}_x(h(x,t)) = \sum_{x=1}^L h(x,t) e^{ikx} \quad (3.58)$$

où L est la longueur d'intégration et i le nombre imaginaire tel que $i^2 = -1$.

Pour les ondes gravito-capillaire, plusieurs expressions ont déjà été établies [122]. Bien que les expressions puissent différer d'un facteur numérique en fonction des définitions, elles ont une physique similaire montrant deux régimes : un à faible nombre d'onde (grandes échelles) où le système est dominé par la gravité et dont le facteur de structure est constant; et un régime aux faibles longueur d'onde (petites échelles) où le système est dominé par la tension de surface et dont le facteur de structure évolue en k^{-2} . D. Aarts démontre dans sa thèse l'expression du facteur de structure en 3D [67]. En adaptant au cas d'une interface pour un système 2D, on a :

$$S(k) = \frac{k_B T}{L} \frac{1}{m \Delta \rho g + \sigma k^2} = \frac{l_r}{L} \frac{1}{k^2 + l_c^{-2}} \quad (3.59)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du système, L est l'extension spatiale (utilisée dans la transformée de Fourier), m la masse d'un colloïde, $\Delta \rho$ la différence de densité surfacique entre les deux phases, g l'intensité du champ de pesanteur apparent et σ la tension de surface du système 2D. On peut définir deux paramètres intéressants : la longueur capillaire $l_c = \sqrt{\frac{\sigma}{m \Delta \rho g}}$ qui mesure la taille limite en dessous de laquelle les effets de la tension de surface sont dominants face à la gravité; et, la rugosité de l'interface $l_r = \frac{k_B T}{\sigma}$ qui représente l'allongement de l'interface étirée par l'agitation thermique mais qui subit un rappel par la tension de surface.

Nous allons appliquer cette approche dans le cas des colloïdes *actifs* dans ce qui va suivre.

3.4.2 DESCRIPTION DES RÉSULTATS ET PERSPECTIVES

3.4.2.1 Détermination de l'interface de référence à partir d'un critère de densité de colloïdes

À un instant donné, les colloïdes sont repérés dans l'espace et une carte de densités est construite en utilisant l'algorithme de Voronoi dont chaque polygone est affecté de la valeur de l'inverse de son aire. En se fixant un critère de densité, $\phi = 0,08$ (commune pour l'étude des phénomènes de mouillage au chapitre suivant), on peut alors relever deux hauteurs : la hauteur supérieure obtenue en regardant l'altitude la plus haute où la densité de consigne

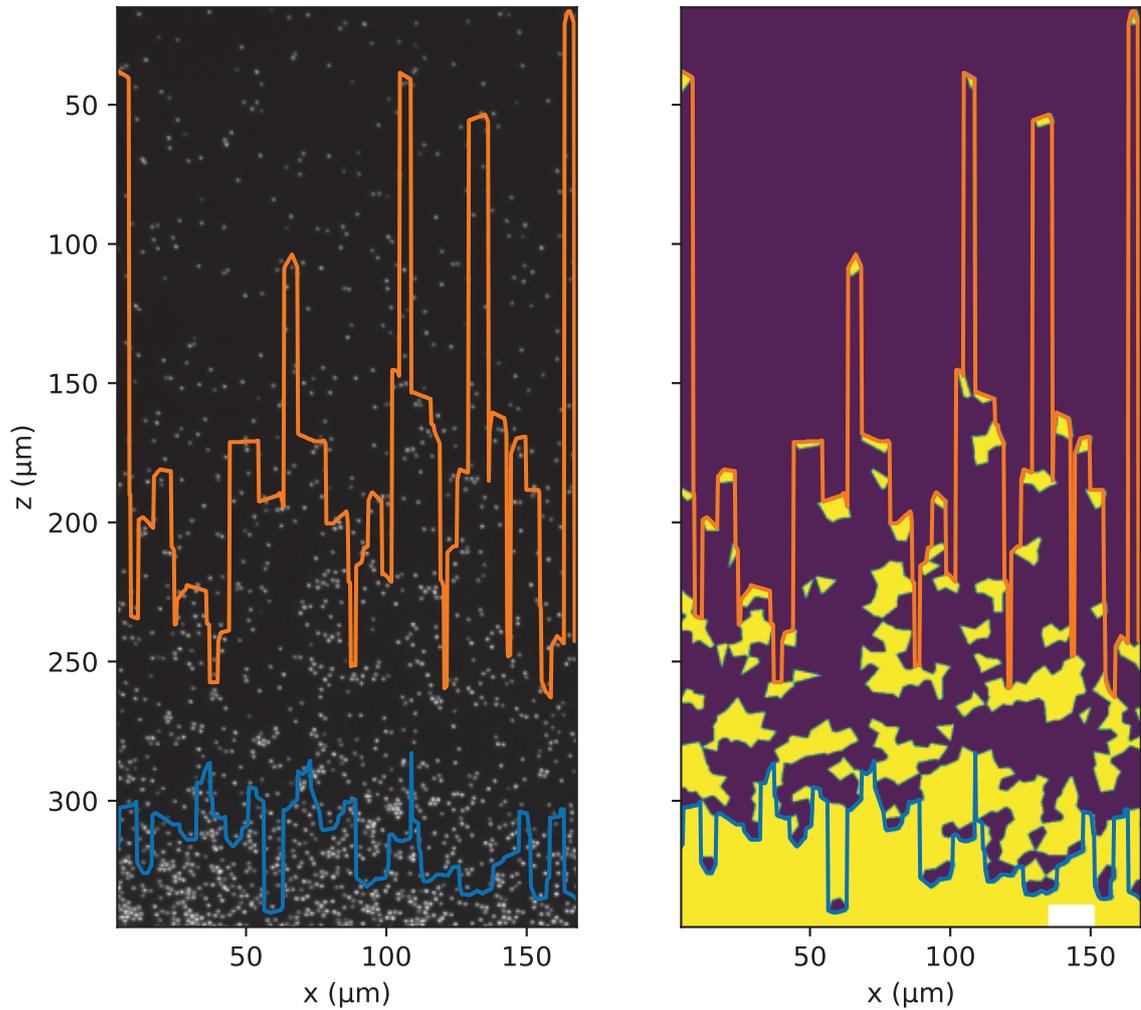


FIGURE 3.14 – **Hauteurs des interfaces de références.** À gauche les hauteurs sont superposées sur une image et à droite sur la carte de densité obtenue par la méthode de Voronoï. La carte de densité montre en jaune les régions telles que la fraction surfacique $\phi > 0.08$. La hauteur supérieure est en orange et l'inférieure en bleue. Le rectangle blanc sur la carte de densité est un masque qui permet d'ignorer des colloïdes fixés au fond du puits pour ne pas les prendre en compte dans la détermination des hauteurs.

est rencontrée; et la hauteur inférieure obtenue en regardant la hauteur la plus basse où la densité de consigne est rencontrée (Figure 3.14).

Pour corriger les facteurs de structure de la faible convection des colloïdes qui incline la surface et pour ramener la hauteur moyenne à zéro, on retranche la moyenne temporelle à chaque abscisse des hauteurs mesurées. Cela améliore la qualité à petit nombre d'onde du facteur de structure $S(k)$. Les grands nombres d'onde peuvent être affectés par la taille des colloïdes. Un flou gaussien de 3 pixels (équivalente au rayon des colloïdes) sur les cartes de densité permet de gommer les sous structures sans changer significativement les données. Les résultats seront donnés avec ces deux corrections.

Remarques : On peut remarquer que si les hauteurs décrivent bien la carte de densité, le lien avec l'image est moins trivial. Ici, nous avons tout d'abord regardé un critère de densité mais on aurait également pu choisir un critère de coordination comme dans ROYALL et al. [109].

3.4.2.2 Résultats et interprétations pour la hauteur supérieure

La figure 3.15 montre le facteur de structure $S(k)$ pour l'interface supérieure. Les valeurs de $2Rk > 1$ ne sont pas à prendre en compte car elles désignent des tailles inférieures au diamètre du colloïde et ne sont donc pas interprétables. La modélisation des courbes selon l'équation (3.59) des ondes gravito-capillaires est représentée en trait plein. La modélisation n'est pas optimale dans la région des faibles longueur où il y a une déviation à la pente de -2 en échelle logarithmique pour les cas *actifs*. Le cas *passif* s'en éloigne en revanche encore plus. Cela indique clairement que ce critère d'interface n'est pas adapté au cas *passif* et probablement également aux cas *actifs*.

La longueur capillaire l_c mesurée est de l'ordre de 3 fois le diamètre de colloïdes et elle est peu sensible à la température *effective* T_{eff} mais semble décroître. Cette faible taille explique pourquoi il est difficile d'observer en pratique un phénomène de mouillage car l_c est très proche de la taille des particules. Le cas *passif* n'est pas du tout décrit par la forme Lorentzienne ce qui est attendu des sphères dures répulsives sans attraction.

Concernant la longueur de rugosité l_r , on constate qu'elle croit avec l'activité. Cependant, l'évolution est inversée dans les simulations de DEL JUNCO et VAIKUNTANATHAN [77] où lorsqu'il y a une MIPS, l'activité tend à faire décroître la rugosité et à lisser les interfaces. D'autre part, dans les expériences à l'équilibre de AARTS et al. [67] sur des colloïdes de PMMA en présence de dépletant, un ménisque macroscopique est observé pour ce système 3D et ils mesurent une tension de surface $\gamma \sim 10^{-6} \text{ J m}^{-2}$. Dans le cas 2D, la tension de surface 2D σ équivalente serait alors $\sigma = \gamma 2R \sim 10^{-18} \text{ J } \mu\text{m}^{-1}$. Cet ordre de grandeur est 10^8 fois plus grand que ce qu'on mesure à partir de la longueur de rugosité l_r pour les cas *actifs*. D'autre part, les interactions phorétiques sont beaucoup plus faibles que les interactions de déplétion ce qui est cohérent avec une tension de surface plus faible que celle mesurée par Dirk Aarts.

Concernant la transformée de Fourier temporelle $S(\omega) = \langle |\mathcal{F}_t(h(x,t) - \langle h(x,t) \rangle_t)|^2 \rangle_x$, le facteur de structure montre une chute aux hautes fréquences en passant progressivement d'une dépendance en $1/\omega$ pour le cas *passif* vers une dépendance en $1/\sqrt{\omega}$ en augmentant la

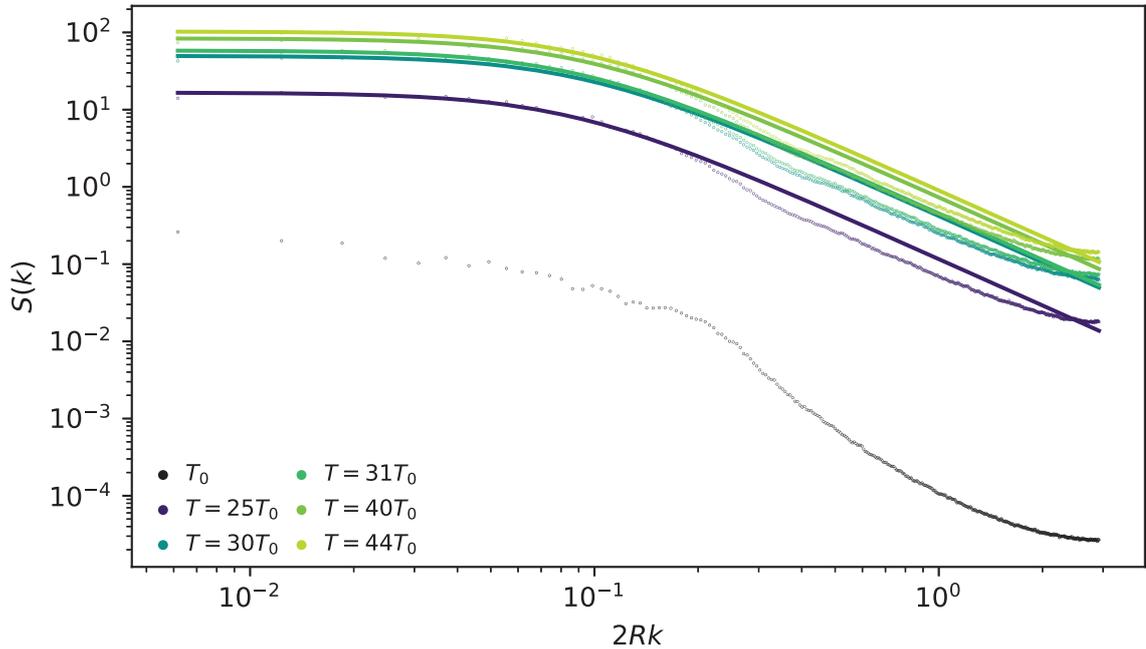


FIGURE 3.15 – **Facteur de structure $S(k)$ de la hauteur supérieure en fonction du nombre d'onde adimensionné $2Rk$.** Les courbes en trait plein désignent la modélisation des courbes par l'équation 3.59.

température effective. À ce stade nous n'avons pas d'éléments pour comprendre ce résultat.

Une transformée de Fourier spatio-temporelle n'a pas montré de figures caractéristique de dispersion à partir de laquelle une tension de surface aurait pu être extraite. L'interface inférieure présente des résultats similaires qui ne seront pas détaillés ici. A ce stade, il semble peu vraisemblable que nous puissions définir simplement une tension de surface. Nous reviendrons sur ce point au chapitre suivant.

3.4.2.3 Critiques et perspectives

Nous avons contacté Olivier Pierre-Louis qui a souligné que le critère de définition de l'interface est déterminant dans ce genre d'étude. Dans notre cas, ce critère de densité n'est pas convenable et avait été choisi naïvement comme première piste d'étude. Le deuxième point, est que la forme Lorentzienne pour le facteur de structure est assez commune sans pour autant signifier qu'il s'agisse d'une interface.

Il existe de grands débats dans la communauté de la matière active sur le signe de la « tension de surface » mais quelques simulations tendent à montrer qu'elle existe et serait de signe

négatif [82]. À l'avenir, il pourrait être intéressant d'étudier les fluctuations d'interface immédiatement à la suite de l'ajout d'eau oxygénée lorsque l'expansion du front de sédimentation pourrait être la manifestation de la tension de surface négative. L'objectif serait d'analyser la croissance des fluctuations afin de remonter à la classe d'universalité des interfaces [120]. Cependant pour cela il faut à nouveau choisir un bon critère d'interface : THORNEYWORK et al. [123] ont étudié dans le cas *passif* la zone de transition entre phases liquide et hexatique dans un sédiment; et ont montré qu'il s'agit d'une véritable interface. Comme l'ont fait CHACÓN et al. [76] dans leur simulations, je propose d'étudier la même interface en partant du cas *passif* et en allumant l'activité dans la gamme $T_{\text{eff}} \in [0; 10]T_0$ où le système est en transition entre le cas *passif* et *actif*. Comme nous l'avons vu, au delà le système est dans un régime où les propriétés du *passif* ne sont plus perceptibles.

3.5 CONCLUSIONS

L'étude des modèles d'« équations d'état » a été très instructive. Partant de formalismes uniquement construits pour les sphères dures en milieu sec, j'ai pu mettre en évidence leurs insuffisances pour notre système dont la répulsion doit être dépendante de l'activité, et dont la différence de comportement majeure s'explique par l'existence d'interactions supplémentaires qui sont en résultante des attractions. Nous savons qu'en milieu aqueux ces interactions sont principalement de nature hydrodynamique et phorétiques. L'étude du modèle de Baxter étendu à notre système *actif* a permis de montrer que cette attraction, toutes origines confondues, est proportionnelle à la vitesse de propulsion v_0 . Néanmoins, bien qu'existante, cette attraction n'est pas suffisamment forte pour provoquer une séparation de phase nette entre le gaz et la région dense et pourrait au contraire défavoriser la séparation purement active de la MIPS. Faute d'une définition propre d'une interface, les mesures de tension de surface via les fluctuations d'interface ne se sont pas révélées concluantes. Il va donc falloir raffiner les critères d'interface pour la mesure de « tension de surface » pour notre système d'étude quitte à partir d'interfaces existantes pour l'empilement de sphères dures *passives*.

4 EFFETS DE LA PRÉSENCE D'UNE PAROI PLONGÉE DANS UN SÉDIMENT DE COLLOÏDES JANUS

Comme déjà évoqué au chapitre précédent, la persistance du mouvement se manifeste comme une attraction *effective* entre colloïdes qui peut expliquer aussi la présence de petits agrégats labiles, les *clusters* [18, 25]. Bien évidemment, ce phénomène ne se restreint pas aux colloïdes entre eux. Tout obstacle, dont les parois du système étudié vont être sujettes à une accumulation des colloïdes. Cette accumulation est souvent exacerbée dans les systèmes expérimentaux à cause des interactions hydrodynamique et phorétique. ELGETI et GOMPPER [36] ont montré que pour les ABP, l'autopropulsion et la diffusion brownienne sont suffisantes pour que les particules s'accumulent à cause de la persistance de leur mouvement. Cette accumulation de colloïdes aux parois pose la question du mouillage dans les systèmes *actifs*. De la formations de *trains* (*clusters* quasi 1D) [52], en passant par la monocouche [70] jusqu'à aller à la nucléation d'une phase dense sur une paroi [69], les systèmes *actifs* de type ABP exhibent une large variété de comportement en fonction des paramètres comme l'activité, le temps caractéristique de diffusion rotationnelle et les interactions.

Plus récemment, certaines expériences et simulations ont été réalisées en présence de gravité en plongeant une paroi verticale dans un sédiment. ADKINS et al. [72] ont étudié l'interface entre deux solutions de polymères non miscibles dont la phase plus dense possède des polymères *actifs* nématiques. Cette phase dense est capables de s'étirer et de remonter la paroi. WYSOCKI et RIEGER [71] montrent dans des simulations sur réseau pour des ABP, qu'en présence d'une forte gravité dans des conditions où la MIPS existe, les colloïdes présentent aussi un ménisque dont la hauteur de remontée croit avec la longueur de sédimentation effective. Ils observent aussi une remontée capillaire entre deux parois parallèles très proches.

Ces résultats ont été très intéressants pour nous et nous ont conduit à vouloir investiguer les propriétés de mouillage d'un sédiment de colloïdes Janus en présence d'une paroi verticale. J'exposerai les effets de la paroi sur les colloïdes Janus en me focalisant en particulier dans les zones diluées où je mettrai en évidence l'existence d'une *couche d'adhésion*. Afin de comprendre mieux notre système expérimental et en particulier le rôle des interactions nous avons collaboré avec Adam Wysocki et Heiko Rieger qui avaient motivé notre étude et qui ont réalisé de nouvelles simulations mais, cette fois-ci, dans des conditions similaires à nos expériences où l'activité et la gravité sont suffisamment faibles pour ne pas observer de MIPS. Je commencerai par présenter mes résultats expérimentaux qui ont permis de nourrir le modèle numérique. Ensuite, je présenterai les résultats synthétiques qui sont le fruit de la collaboration mutuelle. L'objectif est de sonder le paysage des interactions dans les simulations afin

de comprendre quels sont les impacts des interactions individuelles sur le comportement des colloïdes au contact d'une paroi dans les expériences.

4.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans cette partie, je présente de façon générale le système, en particulier le choix de la paroi et les outils utilisés pour étudier les phénomènes. Concernant les méthodes spécifiques d'analyse, je les préciserai dans la partie concernée. Je décris ici mon montage expérimental. Les méthodes numériques utilisées par Adam Wysocki afin de modéliser mon système expérimental seront détaillées en partie 4.4.2.

4.1.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE

Dans tout ce chapitre, le système est constitué d'un sédiment de colloïdes Janus fonctionnalisés avec des thiols (voir partie 2.2.1.2) formant une monocouche bidimensionnelle en présence de gravité comme dans le chapitre précédent (voir partie ??). La nouveauté dans ce chapitre est qu'on y a plongé une paroi verticale (parallèle à la gravité). Après chaque ajout d'eau oxygénée, on attend 10 min puis on acquiert 3000 images 2048×2048 pixel² à 5 fps soit pendant 10 min avant de rajouter de l'eau oxygénée pour l'activité suivante. L'activité est mesurée *a posteriori* par la mesure de la longueur de sédimentation loin de la paroi. Les particules sont repérées et suivies à l'aide de *Trackpy* afin d'en construire les trajectoires [86].

4.1.2 CHOIX DE LA PAROI DANS LES EXPÉRIENCES

4.1.2.1 Pistes préliminaires

J'expose ici quelques choix de paroi qui n'ont pas été concluants mais pour lesquels quelques observations expérimentales peuvent avoir un intérêt pour les manipulateurs à l'avenir.

VERRE DE LAMELLE Tout d'abord, j'ai commencé par des lamelles de verre coupées à l'aide d'une pointe de diamant et collées au fond du puits des plaques d'imagerie à l'aide de paraffine fondue. Malheureusement, le découpage du verre à la pointe de diamant ne fournit pas des bords assez droit pour l'expérience. D'autre part, la paraffine est inerte chimiquement mais doit impérativement être lavée à l'acétone avant utilisation car des effets déplétant ont été constatés en présence des colloïdes. Enfin, lors de l'utilisation des anciens éclairages sans guides d'ondes où les LED étaient juste en dessous de la plaque, la chaleur produites par les diodes était suffisante pour faire fondre la paraffine ($T_{\text{fus}} = 58^\circ\text{C}$) ce qui engluait les colloïdes (voir la partie 5.4.3 pour le détail sur les éclairages).

WAFER DE SILICIUM Dans un deuxième temps, j'ai testé des carrés de *wafer* de silicium découpés à la micro-scie de diamant en salle blanche par Rémy Fulcrand. Les carrés font $4,71 \mu\text{m}$ de côté afin de s'inscrire dans les puits des plaques d'imagerie et éviter l'usage de toute substance adhésive. L'avantage est que les *wafer* sont plats inertes et très propres. Néanmoins, les puits n'étant pas parfaitement plats, les colloïdes peuvent passer dessous. Plaquer le carré à l'aide d'un micromanipulateur ne suffit pas et rend le montage très sensible aux vibrations. Il est possible de bloquer les colloïdes dans un coin mais travailler avec de l'activité peut les faire sortir du coins où ils étaient piégés et explorer le reste du puits. Cela n'est pas problématique en soi si on a assez de colloïdes mais le fait de changer la zone d'exploration des colloïdes revient à ne pas travailler à nombre de particules fixe, ce qui ajoute une variable supplémentaire qui n'est pas contrôlée de cette façon.

MICROPIPETTES FORGÉES Une troisième piste a été de fabriquer des micropipettes très longues et fines afin de les recourber en angle droit en les forgeant au chalumeau mini-flamme sous loupe binoculaire à l'aide d'un micromanipulateur. Le forgeage est toujours très aléatoire et ne donne pas quelque chose de reproductible. Néanmoins par cette technique, j'ai été capable d'obtenir des objets d'environ $300 \mu\text{m}$ de diamètre. Malheureusement, ils n'étaient pas parfaitement plats et extrêmement cassants. De plus, le forgeage à la flamme doit recouvrir le verre de pollutions chimiques qui entraînent l'adhésion des colloïdes au verre. C'est pour cela que les forgeuses commerciales sont constituées d'une bobine chauffante afin d'éviter toute pollution par la combustion.

4.1.2.2 Choix final : Utilisation de micropipettes étirées

Le bon choix de paroi s'est avéré être l'utilisation de micropipettes longues et fines. Les pointes sont souples et peuvent être courbées au fond du puits dans les plaques d'imagerie en les positionnant à l'aide d'un micromanipulateur. La pointe de la micropipette est similaire à un fil assez rigide pour rester droit mais assez souple pour suffisamment épouser le fond du puits. La pointe est un cône allant de 1 à $9 \mu\text{m}$ de diamètre sur la longueur posée à plat au fond du puits. Par conséquent, un seul côté de la pipette est aligné avec la verticale et sera analysé en pratique.

FABRICATION DES MICROPIPETTES ÉTIRÉES Les micropipettes étirées utilisées dans ce chapitre sont fabriquées à partir de capillaires borosilicates de $1,0 \text{ mm}$ de diamètres (Sutter instrument B100-50-10). Les paramètres sont donnés pour l'étireuse de pipette P-1000 (Sutter Instruments) avec le filament FB255B ($2,5 \times 2,5 \text{ mm} \times \text{mm}$). La *Ramp* correspond à la température de la transition vitreuse et est déterminées à l'aide du *Ramp test* sur l'appareil. Elle est généralement voisine de $536 \text{ }^\circ\text{C}$. Les paramètres de fabrication sont donnés dans le tableau 4.1.

Remarque : Il est recommandé de manipuler les capillaires avec des gants afin de ne pas polluer les pointes des micropipettes et de les conserver dans une boîte adhésive à pointe de AFM. La confection des micropipettes se fait en présence d'un desséchant, la *drierite*. Pour

Heat	Pull	Velocity	Time	Pressure
Ramp	30	120	200	250

TABLEAU 4.1 – Paramètres de fabrication des micropipettes étirées.

l'utilisation en microbiologie, il est impératif de travailler avec un air sec (*drierite* bleue) car cela entraîne des adhésions aux cellules à cause de l'hydroxylation de la surface du verre. En revanche dans notre cas, l'air était humide (*drierite* rose). Étant donné que les colloïdes n'adhéreraient pas au verre, nous sommes resté dans ces conditions. Une fabrication lors de l'été 2020, qui a été très sec, a montré des adhésions au verre ce qui conforte l'idée que travailler avec un air humide est préférable dans notre cas.

CONSEILS DE MANIPULATIONS Le microscope doit être équipé d'une platine XY suffisamment large pour pouvoir soutenir à la fois la plaque d'imagerie et le micromanipulateur qui tient la pipette. Ainsi, lorsqu'on déplace le champ de vision, du microscope, l'échantillon et la paroi se déplacent ensemble dans le même référentiel. C'est pourquoi j'ai préféré utiliser une platine manuelle mais large plutôt qu'une platine motorisée étroite. Je conseille l'utilisation du micromanipulateur de Narishige M-152 qui permet de régler minutieusement la position selon les trois axes. Ce micromanipulateur vient également avec un accessoire en option qui permet de porter les micropipettes pour la microfluidique mais aussi de prendre n'importe quelle direction dans l'espace¹. En effet, il est préférable de se placer entre 10 à 20° par rapport à la verticale pour manipuler plus facilement la micropipette sans la casser tout en pouvant toucher le bord du puits grâce à l'inclinaison de la pipette (Figure 4.1). La pose de la micropipette sur le fond se fait déjà en milieu aqueux dans le puits qui possède le sédiments de colloïdes.

Pour placer la paroi, il faut relever macroscopiquement la position attendue de la pointe de la micropipette et placer l'ouverture de l'objectif en dessous. On fait ensuite descendre la micropipette doucement en cherchant à repérer son ombre en observant au microscope. Une fois proche du fond ou tout juste au contact, on peut se rapprocher du sédiment et commencer à enfoncer la micropipette en la faisant descendre doucement. La bouger de gauche à droite selon son axe peut aider à la faire glisser plus facilement afin de la positionner. Il ne faut surtout pas faire avancer brutalement la pipette en direction de la pointe lorsqu'elle est déjà positionnée au risque de la casser à cause de la friction sur le fond. Le positionnement incliné par rapport à la verticale permet de limiter grandement le risque de brisure.

1. Ceci n'est pas un placement de produit ! Nous avons acheté un nouveau micromanipulateur qui est plus encombrant et lourd ce qui le rend moins adéquat pour notre montage.

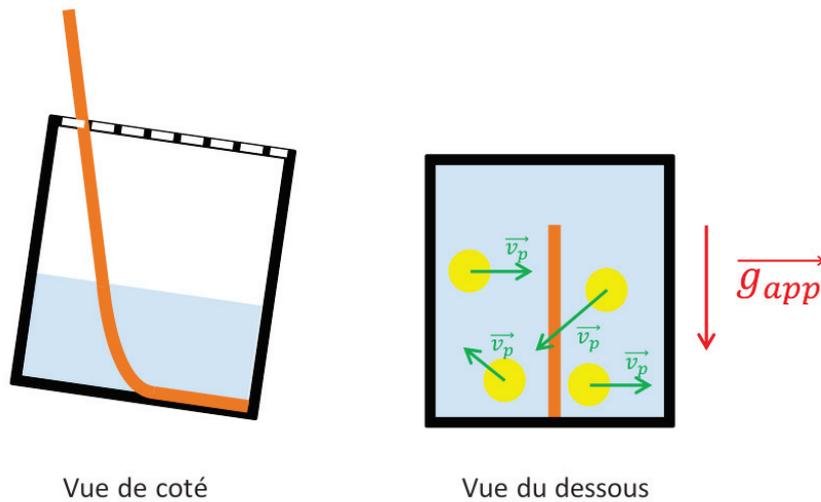


FIGURE 4.1 – Schéma du positionnement de la micropipette dans un puits. La pointe de la micropipette est représentée en orange.

4.1.3 CARTES DE DENSITÉ 2D

Les expériences en présence de la paroi ont été réalisées en même temps que celles dans le *bulk* du chapitre précédent que nous avons traitées loin de la paroi. Contrairement au profil de densité du *bulk* qui étaient moyennées directement à l'horizontale, dans ce chapitre, nous avons utilisé des histogrammes avec un découpage de 2048×2048 , comme les images de départ, moyennant le nombre d'occupation par les centres sur le nombre d'images total. Chaque pixel a été ensuite reconverti en fraction surfacique en multipliant par l'aire d'un disque occupé par le colloïde ($R = 0,8 \mu\text{m}$) et en divisant par l'aire d'un pixel de coté $0,273 \mu\text{m}$.

À ce stade, les valeurs de chaque pixel n'ont pas véritablement le sens de fraction surfacique car il reste à les moyenner sur une taille convenable. Par la suite on verra que pour les plus petites tailles, il faut moyenner sur une longueur multiple de 7 pixels dans les zones de fort *layering* en particulier proche de la paroi. Le nombre 7 correspond à la distance d'équilibre entre colloïdes au pixel près. Dans les zones, non cristallines, le moyennage est fait sur grande distance ($\gg 7$ pixels) sans précautions particulières comme fait dans le chapitre précédent.

4.2 OBSERVATION DES IMAGES

Lorsqu'on regarde les images pour le cas *passif* (Figure 4.2 (A) et (B)), on constate que plonger une paroi n'a pas d'effet particulier sur le sédiment à l'exception de les déplacer du volume propre à la paroi. C'est le comportement attendu de colloïdes purement répulsifs. On constate une légère asymétrie gauche/droite du sédiment qui est due à de lents mouvements

de convection thermique à cause de à l'éclairage. En revanche, lorsque les colloïdes sont *actifs* (Figure 4.2 (C) et (D)), on n'observe pas d'interface nette dans le sédiment comme déjà évoqué au chapitre précédent et donc pas de ménisque à la paroi pour les mêmes raisons. En revanche, on observe des *clusters* majoritairement 1D qu'on appellera *trains*, tout comme l'ont fait avant nous KETZETZI et al. [52], qui se forment ou se dissolvent en transitant le long de la paroi. Nous discuterons plus en détail des trains dans la partie 4.3.3 en discutant en particulier de la potentielle existence d'une nouvelle phase à la paroi; et en partie 4.6.2 qui relate la statistique des trains. Comme les images instantanées nous apportent peu d'information, je vais me focaliser dans la partie suivante sur l'étude des cartes de densité 2D pour laquelle les positions des colloïdes sont moyennées dans le temps.

4.3 ANALYSE DES CARTES DE DENSITÉ

Je vais ici m'inspirer des analyses de WYSOCKI et RIEGER [71] effectuées à partir de cartes de densité 2D. Il s'agit d'une approche statique et moyennée dans le temps par conséquent on n'aura aucune information quand au mouvement des colloïdes mais uniquement sur leur occupation statistique dans l'espace. Je vais pouvoir mettre en évidence l'existence d'une couche de colloïdes au contact direct de la paroi, la *couche d'adhésion* dont les propriétés sont nettement différentes de celles du *bulk*.

4.3.1 ISODENSITÉS À PROXIMITÉ DE LA PAROI

À partir des cartes de densité, je peux extraire des courbes d'isodensité. Pour les déterminer, j'utilise les cartes de densités 2D auxquelles j'applique au préalable un flou gaussien sur 5 cellules dans le but de « moyennner » les cartes afin obtenir une représentation plus continue de $\phi(x, z)$. Les isodensités, courbes $\phi(x, z) = cte$ sont déterminées en cherchant les points de densité sur les cartes dans un intervalle de fraction surfacique de 0,004 autour de la valeur de fractions surfacique désirée.

Pour le cas *passif* (Figure 4.2 (B)), on constate qu'elles sont toutes parallèles et que la paroi n'a aucun effet sur la densité (hors accumulation ou dispersion par la convection). En revanche dans les cas *actifs* (Figure 4.2 (C) et (D)), on constate loin de la paroi que les isodensités sont parallèles entre elles mais elles s'écartent les unes des autres. Comme vu dans le chapitre précédent, la longueur de sédimentation augmente avec l'activité ce qui explique la remontée et l'étalement de la densité des colloïdes avec l'altitude. En revanche, ce qui est étonnant, c'est que sur une distance très courte d'environ 3 diamètres de colloïdes, on observe une remontée brutale des isodensités à la paroi. Cette remontée est d'autant plus importante que la valeur de l'isodensité décroît, mais aussi très amplifiée par l'augmentation de l'activité. On pourra également remarquer en allant du *bulk* vers la paroi, une descente de l'isodensité juste avant la remontée à la paroi.

On voit d'ores et déjà que le comportement des colloïdes *actifs* diffère complètement du cas *passif* à l'équilibre thermodynamique, comme par exemple dans le cas du mouillage d'une

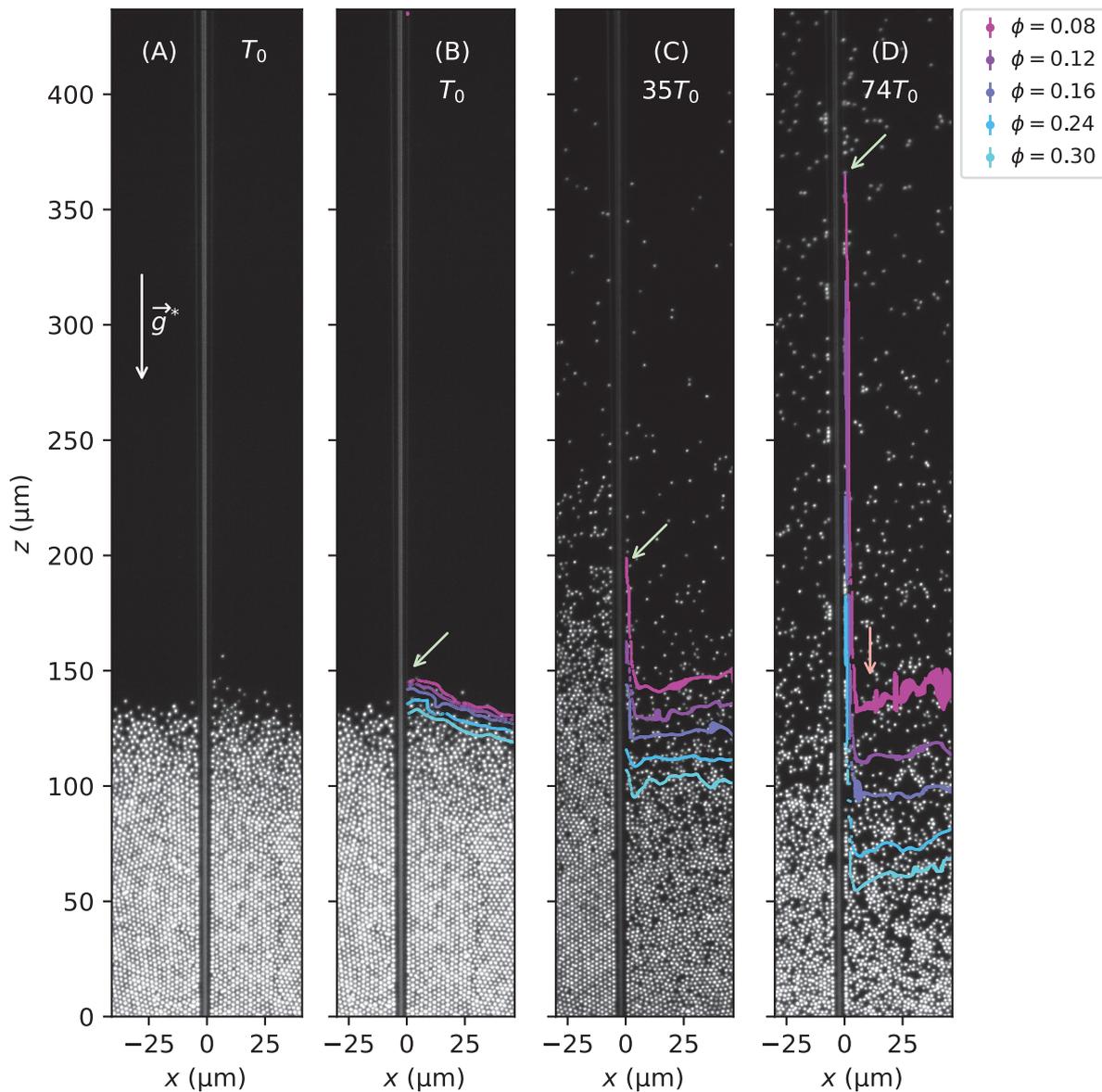


FIGURE 4.2 – **Sédiment de colloïdes au contact d’une paroi de verre verticale.** (A) représente le cas *passif*. (B), (C) et (D) représentent 5 courbes d’isodensité superposées aux images pour les températures prises dans cet ordre T_0 (cas *passif*), $25T_0$ et $48T_0$ (cas *actifs*). Les isodensités sont prises de haut en bas de valeurs 0,08, 0,12, 0,16, 0,24 et 0,30. Les flèches vertes indiquent la hauteur maximale de remontée pour l’isodensité $\phi = 0,08$. La flèche rouge indique la petite descente de l’isodensité juste avant la remontée brutale à la paroi. La différence de densité de part et d’autre de la paroi est due à de lents mouvements de convection qui accumulent les colloïdes d’un côté et les dispersent de l’autre côté.

paroi par un liquide, où les courbes d'isodensités ont toute la même remontée à la paroi justifiant l'existence et l'unicité d'une tension de surface [124]. Cependant, une courbe d'isodensité qui devient parallèle à la paroi est plutôt indicateur de prémouillage ou d'adsorption de particules à la paroi; ce qui suggère l'existence d'une adhésion entre les colloïdes et la paroi.

Dans ce qui va suivre, je vais me concentrer sur la couche adsorbée à la paroi, son extension et la mesure de l'adhésion entre les colloïdes et la paroi. Pour cela je vais commencer par décrire la réorganisation des colloïdes à la paroi.

4.3.2 LAYERING À LA PAROI ET FONCTIONS DE CORRÉLATION DE PAIRES

L'observation des cartes de densité brutes, montre une organisation accrue des colloïdes en couches dans la phase dense (Figure 4.3 (C)). Ce phénomène, qu'on appelle *layering*, est connu dans les systèmes à l'équilibre et est connu pour favoriser une organisation cristalline des particules [125-127]. La présence de cet empilement à la paroi nous permet d'utiliser les cartes de densité brutes comme des pseudo-fonctions de corrélation de paires $g_{1D}(x)$ à proximité de la paroi. Pour ce faire, on moyenne à la verticale sur 100 cellules centrées autour de l'altitude désirée. Attention : À ce stade ce ne sont pas de véritables fonctions de corrélation de paire dans la mesure où elles ne sont pas normalisées à 1 à l'infini.

Commençons par le cas *passif* (Figure 4.3 (D)), dans la région dense, $g_{1D}(x)$ présente des pics régulier d'environ 7 cellules ($\approx 1,9\mu\text{m}$) avec des annulations qui sont caractéristiques d'une cristallisation. Cette distance correspond à la distance d'équilibre entre colloïdes. Plus on monte en altitude et plus les maxima locaux vont s'atténuer à distance de la paroi sans jamais revenir à zéro selon une allure d'oscillateur amorti caractéristique d'une phase hexatique [123]. Pour le gaz, on n'observe plus qu'un pic dû aux particules au contact direct de la paroi.

Pour les cas *actifs*, on n'observe pas de cristal statique dans les régions les plus denses (Figure 4.3 (E) à (G)). En effet, l'activité accentue l'agitation des particules ce qui désorganise le sédiment. La courbe $g_{1D}(x)$ a une pseudo-période qui tend, après environ 7 oscillations, vers une densité constante qui correspond à celle du *bulk*. C'est en regardant cette courbe qu'on peut déterminer à partir de quelle distance la paroi n'a plus d'effet sur la densité du système. La période des oscillations va de environ 7,5 pixels pour les très faibles activités à environ 6,5 pixels pour les plus hautes. Il y a une légère compaction avec l'activité comme déjà évoqué dans le chapitre précédent (voir partie 3.3.3). À mesure que l'activité augmente ou que l'altitude augmente, les oscillations ont une amplitude moins importante et le nombre d'oscillations diminue. Ce qui est étonnant c'est que pour des altitudes très hautes on peut distinguer toujours une (voire deux) oscillation(s) à proximité de la paroi dans la région du gaz. Cette oscillation est indicatrice de la présence d'une couche d'adsorption très particulière à la paroi que je vais décrire et analyser dans les parties suivantes.

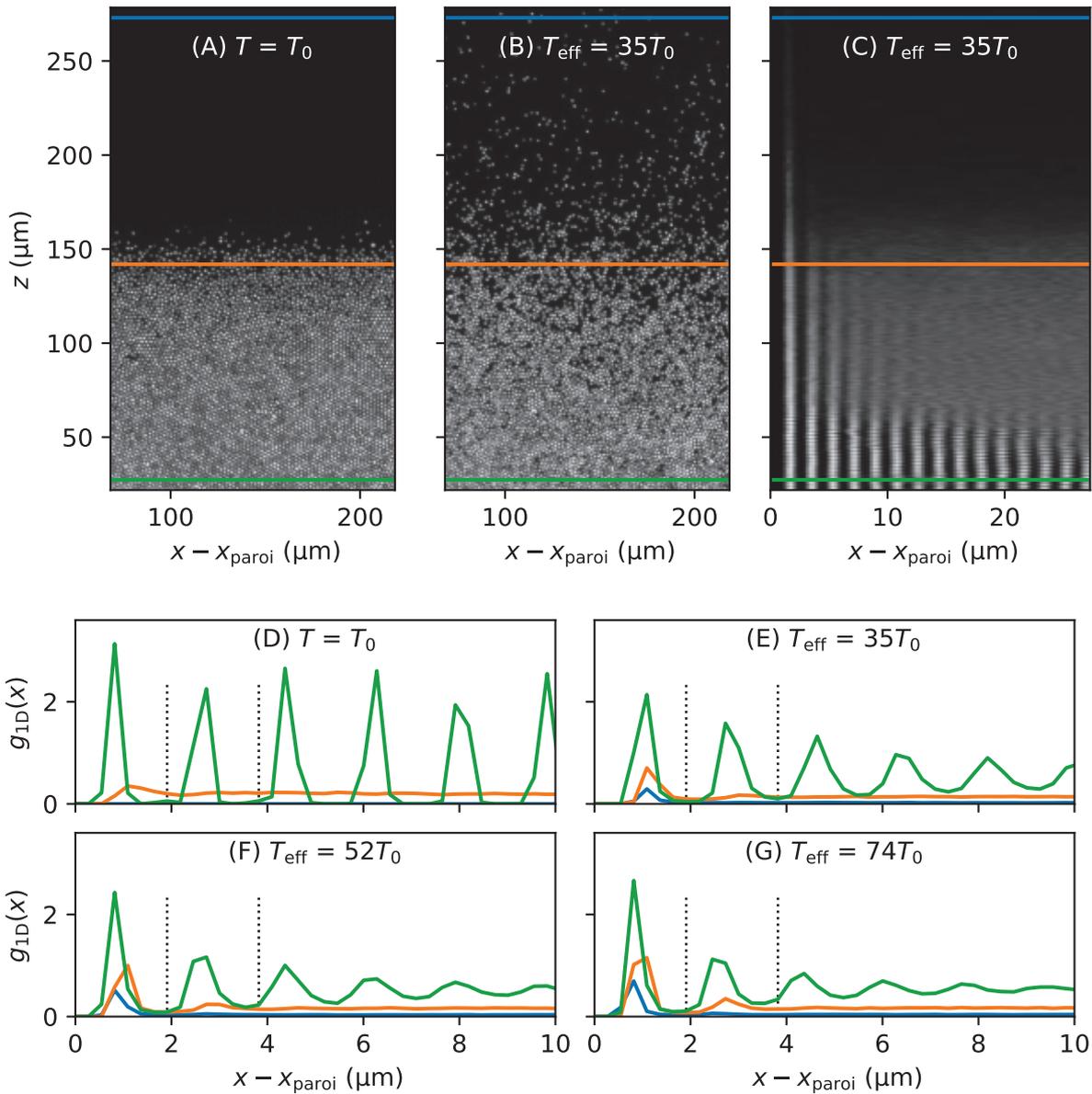


FIGURE 4.3 – **Layering des colloïdes en présence d’une paroi.** (A) Image d’un sédiment *passif* à l’équilibre. (B) Image d’un sédiment *actif* à $T_{\text{eff}} = 35T_0$. (C) Carte de densité brute pour $T_{\text{eff}} = 35T_0$ avec un flou gaussien sur une cellule d’écart type. L’échelle horizontale est dilatée. (D) à (G) pseudo-fonctions de corrélation de paires pour différentes températures effectives. Les trois couleurs désignent trois altitudes correspondant à trois densités différentes : verte pour dense, orange pour une densité intermédiaire (gaz pour le cas *passif* et *cluster* pour les cas *actifs*) et bleu pour diluée (gaz pour les cas *actifs*). Les deux verticales en pointillés indiquent les limites des deux premières couches.

4.3.3 LA COUCHE D'ADHÉSION

Je vais définir et décrire dans cette partie la *couche d'adhésion* à la paroi que je viens de mettre en évidence selon des critères de densité.

DÉFINITIONS Je définis la *couche d'adhésion* comme étant la première couche adsorbée à la paroi. Comme la résolution des cartes de densité est au pixel prêt, et que l'épaisseur de la *couche d'adhésion* est peu dépendante de l'activité, on la prendra systématiquement de 7 cellules (= 1,91 μm). La couche est centrée sur le maximum local de $g_{1D}(x)$, il y a donc 3 cellules de part et d'autre du maximum. Les couches suivantes sont déterminées à la suite de la *couche d'adhésion* en prenant systématiquement 7 cellules par couche. La paroi est donc définie comme la limite gauche de la *couche d'adhésion* soit à 4 cellules avant le pic de densité.

Remarques : La très grande majorité des colloïdes se trouvent autour du maximum local à plus ou moins 1 cellule. Il existe donc peu d'erreur sur la densité mesurée au sein d'une couche.

PROFILS DE DENSITÉ DES COUCHES L'avantage de définir une couche sur une pseudo-période de $g_{1D}(x)$, est qu'en moyennant à l'horizontale sur cette pseudo-période de 7 cellules (proche de la distance d'équilibre entre colloïdes), on peut définir un profil de densité pour chaque couche. La figure 4.4 montre les profils de densité pour les 4 premières couches. On constate que la première couche, la *couche d'adhésion*, se distingue clairement des autres couches et du *bulk* où la densité dans les régions diluées est 10 fois plus grande et converge vers une valeur finie dans la fenêtre de vue. On peut également discerner une deuxième couche qui a un peu plus de densité que *bulk* également. Néanmoins elle ne sera pas caractérisée par la suite car elle est à peine mesurable et que son origine n'est pas uniquement due à la fixation de colloïdes sur la première couche mais à la présence de quelques dimères qui se seraient positionnés orthogonalement dans un train donnant un étage supplémentaire.

COMPARAISON D'UN PROFIL DE LA COUCHE D'ADHÉSION ET DU BULK La comparaison des profils de densité du *bulk* et de la *couche d'adhésion* montre que pour les régions plus diluées, la couche est en excès de densité par rapport au *bulk* aux mêmes altitudes (Figure 4.5. Cela suggère l'existence d'une interaction d'attraction. Nous reviendrons sur ce point dans la partie 4.3.4.1. Si maintenant on regarde à une densité donnée par exemple pour $\phi \in [0, 1; 0, 3]$, on peut interpréter cet excès par une remontée de la densité. La remontée de la densité sera détaillée dans la partie 4.4.4.

Rappelons que dans le *bulk*, le profil de densité est un front de sédimentation qui n'est pas une transition de phase entre un gaz et une phase dense. En revanche pour la *couche d'adhésion*, il a été possible de modéliser convenablement le profil de densité dans les cas *actifs* par une tangente hyperbolique de la forme :

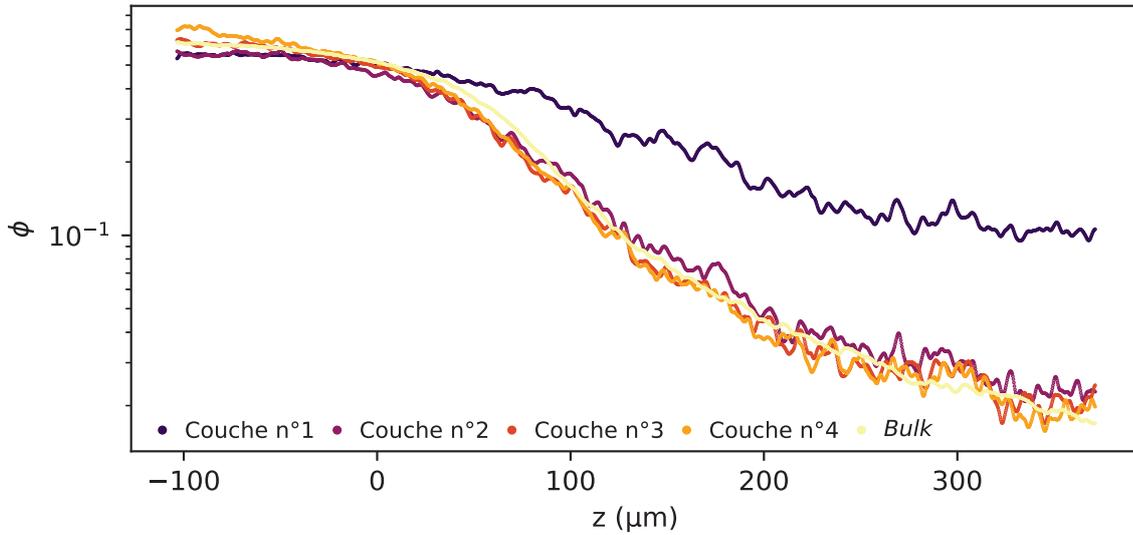


FIGURE 4.4 – **Profils de densité pour chaque couches** Évolution de la fraction surfacique en fonction de l'altitude pour les 4 premières couches en représentation semi-logarithmique. Le profil de densité loin de la paroi, du *bulk*, est mis comme courbe de référence.

$$\phi_{couche}(z) = \frac{\phi_{dense} - \phi_{adsorbé}}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{z - z_0}{L}\right) \right] + \phi_{adsorbé} \quad (4.1)$$

où ϕ_{dense} représente la fraction surfacique dans la région dense, $\phi_{adsorbé}$ celle en haut de la paroi dans les régions diluées, L est la longueur caractéristique de l'interphase et z_0 la position de l'interphase. Bien que la *couche d'adhésion* présente cette allure de tangente hyperbolique comme une interphase classique à l'équilibre, ce n'est plus le cas des couches suivantes. On ne peut donc pas définir d'interphase 2D et donc de ménisque pour notre système.

Remarque : Bien expérimentalement le profil de la couche tend vers une valeur finie dans la fenêtre d'étude, les simulations montrent que le plateau décroît beaucoup plus lentement vers 0 aux très hautes altitudes avec une longueur de sédimentations qui est bien plus grande que celle du *bulk*. La longueur de l'interphase L croît expérimentalement avec l'activité ce qui est en accord avec ce résultat numérique.

EXISTE-T-IL UNE NOUVELLE PHASE DANS NOTRE SYSTÈME? L'existence de l'allure de tangente hyperbolique pour le profil dans la *couche d'adhésion* pose naturellement la question de l'existence d'une nouvelle phase 1D qui serait constituée de *trains*. En effet, ϕ_{dense} est légèrement

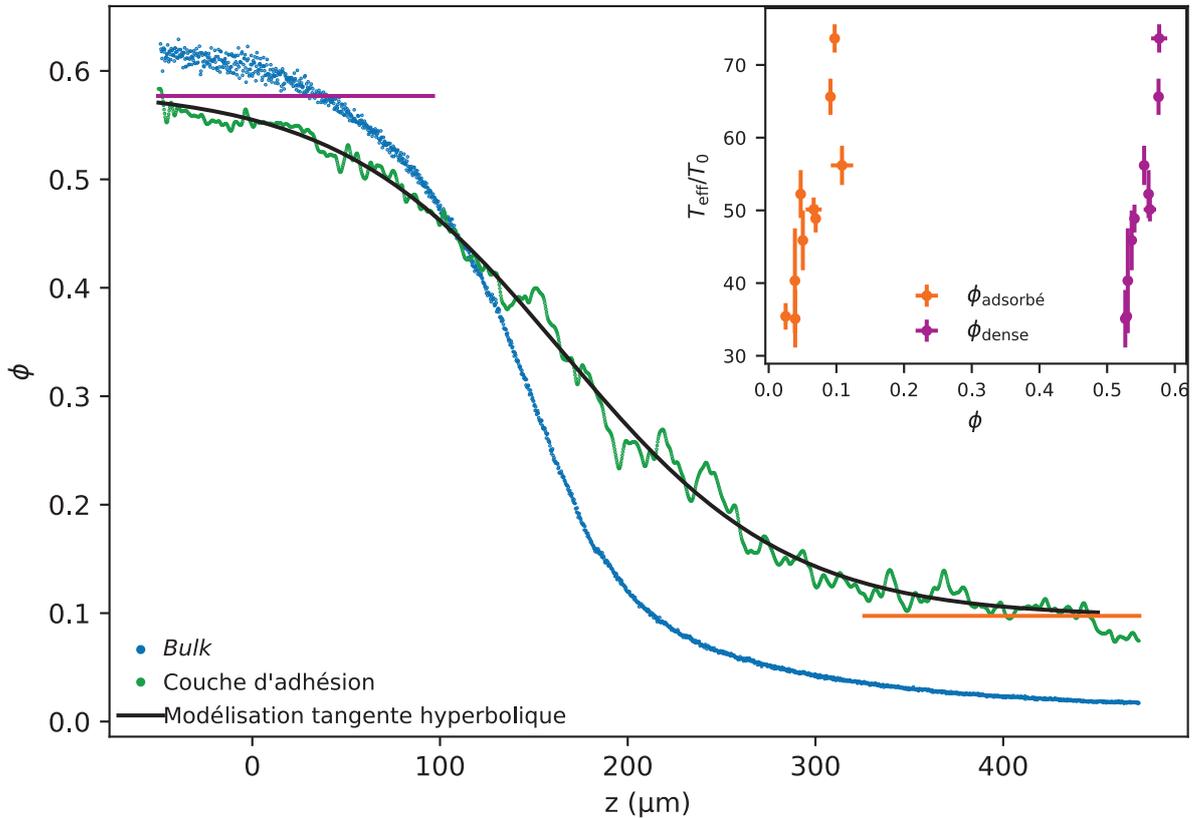


FIGURE 4.5 – Profils de densité comparés entre la *couche d'adhésion* et le *bulk* pour $T_{\text{eff}} = 74T_0$. Les profils de densité de la *couche d'adhésion* ont été modélisés par une tangente hyperbolique selon l'équation 4.1 qui permet de fournir les densités caractéristiques ϕ_{dense} et $\phi_{\text{adsorbé}}$ représentées dans l'insert en fonction de la température effective.

inférieure mais quasiment identique à celui de la région dense dans le *bulk* suggérant qu'il n'y a pas de différence de nature. En revanche, la densité adsorbée $\phi_{\text{adsorbée}}$ dans les régions diluées est très différente du gaz loin de la paroi et croît avec l'activité. La représentation de ces deux densités caractéristiques à la paroi en fonction de la température effective (Insert de la figure 4.5) peut faire penser à une courbe de démixion classique. La présence des murs dans les systèmes *actifs* conduit à des arrangements particuliers dans les systèmes colloïdaux comme le *layering* déjà évoqué, cela peut avoir un impact sur le diagramme de phase des systèmes *actifs* [17].

Lorsqu'un profil de densité est en tangente hyperbolique, si on connaissait le potentiel d'interaction, on pourrait formellement remonter à une tension de surface à partir des densités

limites et de la longueur L de l'interphase [128]. Dans le cas d'une existence d'un équilibre de phase à la paroi, pourrait-on définir une tension de surface? Quel sens a cette grandeur pour un système 1D? Cette question reste ouverte à ce jour.

4.3.4 INTERACTION D'ATTRACTION À LA PAROI

Comme évoqué précédemment, l'excès de densité dans la *couche d'adhésion* peut être expliqué par la présence d'une interaction d'adhésion. Rappelons que pour les systèmes *actifs* de type ABP, une adhésion *effective* existe à cause de la persistance des chocs [22] et que pour notre système de véritables interactions hydrodynamique et phorétique existent [45, 119]. Dans cette partie nous allons quantifier l'adhésion des colloïdes avec la paroi. La mesure de cette adhésion *effective* est présentée sur une première série d'expérience indépendante pour laquelle j'avais caractérisé un plus grand nombre d'activités que celle choisie pour l'ensemble des analyses de ce chapitre. Cependant, comme le lot de colloïdes était plus ancien, il y existe des dimères qui, comme nous le verrons, peuvent affecter l'analyse. Je donnerai également les résultats de la série choisie pour l'ensemble de ce chapitre obtenus qui présentait peu de dimères (< 10%).

4.3.4.1 Paramètre d'adhésion

Dans le chapitre précédent, j'ai mesuré l'adhésion entre les colloïdes dans le *bulk* en utilisant le modèle de Baxter (voir partie 3.2.5.3). A défaut de connaître la fonctions de corrélation de paires, j'avais déterminé le paramètre d'adhésion à partir de la compressibilité. En revanche pour la *couche d'adhésion* nous ne disposons pas de l'intégralité du profils de densité où il nous manque la limite de dilution infinie mais nous avons à disposition les pseudo-fonctions de corrélation de paires $g_{1D}(x)$ que l'on peut déterminer à haute altitude là où il n'y a qu'une seule couche. Comme nous l'avons vu la densité de la couche aux hautes altitudes est quasiment constante ce qui justifie l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour un système 1D. Dans le cas 1D, le modèle de Baxter donne le second coefficient du Viriel tel que [129] :

$$B_2 = \frac{1}{2d} \int_{\mathbb{R}^+} (1 - g_{1D}(x)) dx = 1 - A \quad (4.2)$$

où d représente donc leur extension spatiale 1D des colloïdes. On prendra $d = 2R$.

Les pseudo-fonctions de corrélation sont moyennées à la verticale les cartes de densité sur environ 100 μm dans la région diluée centrée sur l'altitude de 380 μm . En normalisant à 1 à distance de la paroi, on obtient $g_{1D}(x)$ que l'on peut injecter dans l'équation 4.2 afin de mesurer le paramètre d'adhésion *effective* entre les colloïdes et la paroi de verre. Cette mesure de A_{paroi} est reportée en fonction de la température *effective* sur la figure 4.6. Pour des températures *effectives* inférieures à environ $75T_0$, le paramètre évolue en racine de la température

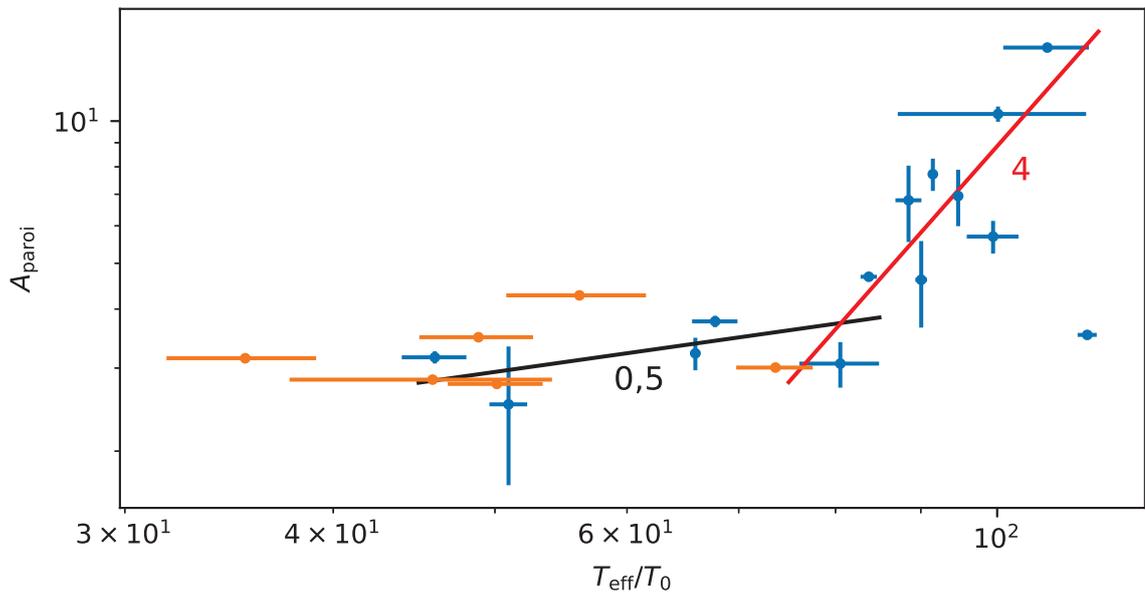


FIGURE 4.6 – Paramètre d’adhésion *effectif* entre les colloïdes et la paroi de verre A_{paroi} en fonction de la température effective T_{eff} . Les points bleus correspondent à la première série d’expériences et les points orange correspondent à la série d’expériences dont les résultats sont présentés dans l’ensemble de ce chapitre. Pour les faibles activités avec peu de dimères dans la couche on retrouve $A_{\text{paroi}} \propto \sqrt{T_{\text{eff}}/T_0}$. La pente de 4 correspond à des plus fortes activités et est très probablement une signature de la présence de dimères dans l’expérience.

effective tout comme le paramètre d’adhésion entre colloïdes mesurés dans le *bulk*. Cela signifie que le paramètre d’adhésion est proportionnel à la vitesse de propulsion v_0 pour ces températures *effectives*. Ce résultat est valable pour l’ensemble des séries d’expériences et ne dépend donc pas de la présence de dimères dans le milieu.

Remarques sur l’influence des dimères : Pour les températures effectives plus hautes, le comportement est différent car comme le système possède des dimères non labiles, ces derniers tendent à envahir la paroi et à y rester lorsque la manipulation devient trop longue et que l’activité est trop importante. En effet, en début d’expérience les dimères sont en bas du sédiment mais ils vont remonter progressivement jusqu’à la région du gaz où ils peuvent parvenir au mur. Ils s’y adsorbent beaucoup plus fortement que les monomères et y forment des structures peu labiles. La raison de cette adsorption préférentielle pourrait être l’orientation du dépôt de platine parallèlement à l’axe du dimère, ou tout simplement le facteur de forme allongé qui tend à aligner un dimère avec la paroi. Dans tous les cas, les cartes de densités sont faussées

à la paroi car les dimères vont y former des *clusters* très peu labiles sur la paroi ce qui fausse l'analyse des profils de densité et des pseudo-fonctions de corrélation de paires.

4.3.4.2 Portée de l'adhésion

A cause du *layering* à la paroi, il est difficile d'étudier la densité orthogonalement à la paroi car il faut discrétiser les cartes de densité par couche. Pour tenter de palier à cette discrétisation, nous avons construit d'autres cartes de densité basées sur les diagrammes de Voronoi.

PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE Les cartes de densité 2D sont construites en partitionnant le plan en polygones selon l'algorithme de Voronoi dont chaque polygone est affecté de la valeur de l'inverse de son aire à chaque instant. Pour s'affranchir des problèmes de bords à la paroi, les positions de départ sont juxtaposées par symétrie axiale à la position supposée de la paroi. En moyennant sur le nombre d'image puis en multipliant par l'aire d'un colloïde et en divisant l'échelle $0,273 \mu\text{m}/\text{pixel}$ au carré, on obtient des cartes de densité 2D similaires à celles obtenues par les histogrammes avec l'avantage d'être déjà moyennées localement. Les courbes d'absorptions sont obtenues en moyennant à la verticale les cartes de densité sur environ $70 \mu\text{m}$ dans la région diluée centrée sur l'altitude de $380 \mu\text{m}$.

ANALYSE EN RÉGION DILUÉE L'observation des courbes d'absorption montre un excès de densité à la paroi $\phi_{adsorbé}$ qui augmente avec l'activité (Figure 4.7). Les courbes ont une allure exponentielle hormis au contact direct avec la paroi où il y a un aplatissement qui peut être dû à la méthode de Voronoi. On définit la grandeur excès Γ qui quantifie la différence de quantité à proximité de la paroi par rapport à celle à l'infini (au delà de la portée d'interaction de la paroi). On définit ici Γ tel que :

$$\Gamma = \int_{\mathbb{R}^+} (\phi(x) - \phi_{\infty}) dx \quad (4.3)$$

Grâce à Γ on peut alors définir une longueur caractéristique L_p par :

$$L_p = \frac{\Gamma}{\phi_{adsorbé} - \phi_{\infty}} \quad (4.4)$$

On remarquera que si le profil est exponentiel :

$$\phi(x) = (\phi_{adsorbé} - \phi_{\infty}) \exp \frac{x}{L_p} + \phi_{\infty} \quad (4.5)$$

alors la définition de L_p coïncide bien avec la définition de la longueur caractéristique du profil de densité d'adsorption.

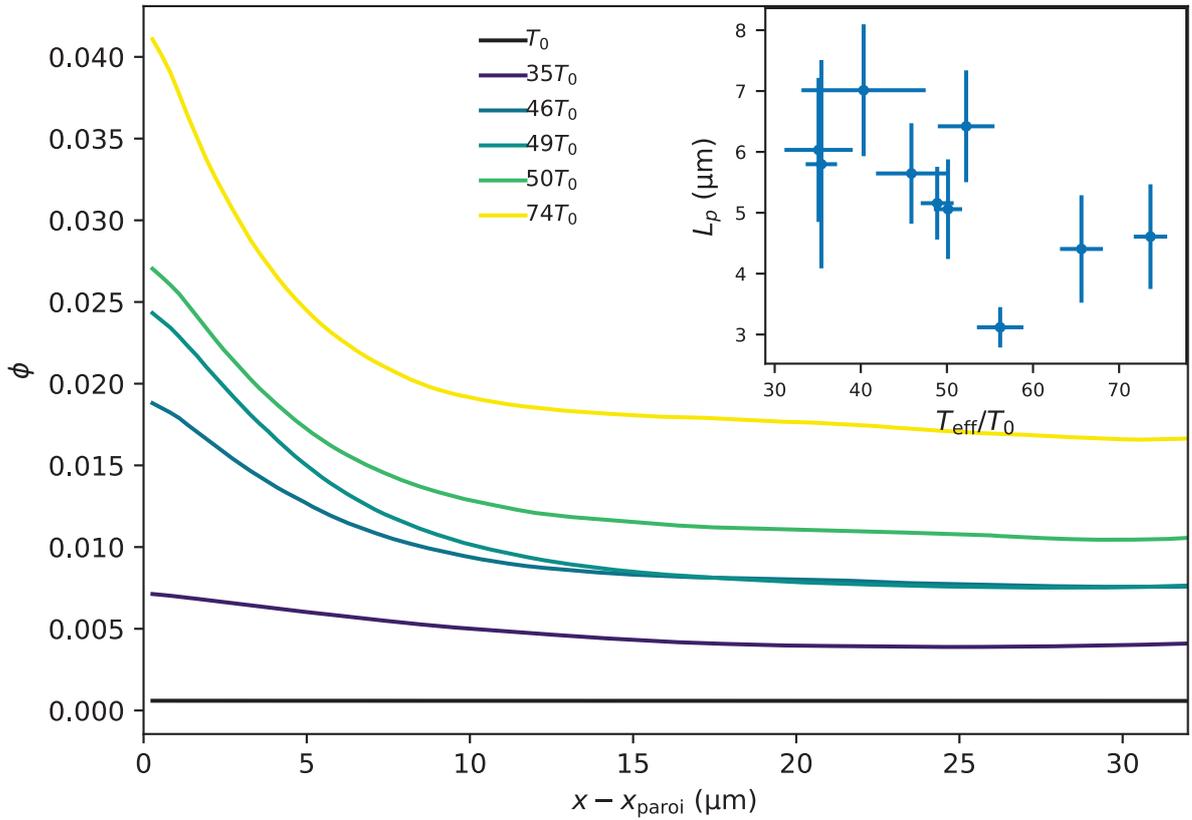


FIGURE 4.7 – Courbes d’absorptions à la paroi pour différentes activités. L’insert désigne la longueur de portée déterminée par $L_p = \Gamma/(\phi_{adsorbé} - \phi_\infty)$.

La longueur de portée L_p mesurée semble ne pas dépendre de la température effective dans la gamme d’étude (Insert de la figure 4.7). Et est voisine de 3 fois le diamètre des colloïdes comme la distance de remontée des isodensités à la paroi (Figure 4.2). Le fait que la longueur de portée devienne constante est surprenant car on si on suppose que c’est la persistance du mouvement de propulsion qui est à l’origine de l’excès alors L_p devrait croître avec l’activité comme la longueur de persistance l . En effet, si la vitesse de propulsion est v_0 avec un temps caractéristique de diffusion rotatoire τ_r , alors $l \propto v_0 \tau_r$. L_p n’est donc pas dépendante de l .

COMPRÉHENSION DE LA LONGUEUR DE PORTÉE SPECK et JAYARAM [50] ont déterminé les forces effectives qu’exercent des colloïdes *actifs* sur un solide en résolvant les équations de Focker-Planck associées pour un système 2D. La résolution des équations permet de distinguer deux longueurs caractéristiques : la longueur de persistance l et la longueur de portée d’interaction ξ . En définissant le coefficient de diffusion dans le cas passif D_0 , on a :

$$l = \sqrt{D_0 \tau_r} \left(1 + \frac{v_0^2 \tau_r}{16 D_0} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

et :

$$\xi = l \left(1 + \frac{v_0^2 \tau_r}{2 D_0} \right)^{1/2} \leq l \quad (4.7)$$

Les auteurs précisent que l'excès de densité décroît de façon exponentielle en s'écartant de la paroi tout comme dans nos expériences. Cette solution n'est cependant valable qu'à partir d'une certaine distance de la paroi car il y a une singularité à la paroi. Remarquons que l et ξ croissent avec la vitesse de propulsion et pour $v_0 \gg 4\sqrt{D_0/\tau_r}$ ($T_{\text{eff}} \gg T_0$), on obtient :

$$l = \frac{1}{4} v_0 \tau_r \quad (4.8)$$

et

$$\xi = \sqrt{D_0 \tau_r / 8} \quad (4.9)$$

On retrouve l'expression classique pour la longueur de persistance l et une longueur de portée ξ indépendante de la vitesse de propulsion. Ces deux expressions rejoignent les travaux de YAN et BRADY [130] qui décrivent plus simplement les phénomènes observés grâce à ces deux grandeurs construites par homogénéités.

Dans le cadre des expériences, on a $D_0 \simeq 5 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $\tau_r \simeq 5 \text{s}$, alors la vitesse de propulsion limite pour avoir une portée ξ constante est $v_0 \simeq 1 \mu\text{m}/\text{s}$. En pratique, cette vitesse est atteinte très facilement expliquant pourquoi la portée est rapidement constante pour les activités étudiées. En revanche, le calcul de la portée donne $\xi \simeq 2 \mu\text{m}$, valeur plus faible que celle mesurée sur les profils d'adsorption. La différence pourrait simplement venir du fait qu'il existe des interactions d'attraction de type phorétique de portée plus grande que cette force *effective* liée à la propulsion.

Remarques : Bien que le formalisme semble correspondre à nos observations, le modèle est développé en milieu « sec » et quantifie la force exercée par des particules autopropulsées sur un solide. Le modèle proposé doit être approfondi en rajoutant des interactions hydrodynamiques et phorétiques pour mieux décrire notre système.

CRITIQUE DE LA MÉTHODE DE VORONOI La comparaison des profils de densités obtenus des cartes de densités construites à partir des histogrammes des positions ou par la méthode de Voronoï, diffèrent. En effet, la méthode de Voronoï tend à étaler les densités dans l'espace. Accordant plus d'authenticité aux profils déterminées à partir des histogrammes des positions, ce sont ceux-ci qui ont été gardés pour l'ensemble des analyses à l'exception de cette partie sur la longueur de portée. Par conséquent, la longueur de portée n'est pas à prendre pour sa valeur en tant que telle mais plus pour son évolution relative entre différentes activités.

Pour tout ce qui va suivre, mes résultats expérimentaux seront présentés en les comparant systématiquement aux résultats numériques.

4.4 CONFRONTATION AUX SIMULATIONS NUMÉRIQUES

Dans cette partie, je vais introduire les outils numériques employés dans les simulations réalisées par Adam Wysocki et Heiko Rieger. Je présenterai les résultats basés sur les cartes de densité et en particulier la hauteur de remontée des isodensités et la comparerai à celle mesurée dans mes expériences.

4.4.1 LA QUESTION DES INTERACTIONS D'ALIGNEMENT

Dans notre première série d'expériences, les dimères pouvaient constituer environ 50 % des particules. De par leur forme allongée, les dimères s'alignent avec une paroi droite. En simulation, plutôt que de modéliser précisément une forme, il est plus facile d'introduire un couple d'alignement entre la polarité de particules rondes et la paroi. C'est pourquoi nous avons initialement introduit une telle interaction d'alignement. Toutefois, dans une seconde série d'expériences, j'ai mieux purifié mes colloïdes et les dimères représentent moins de 10 % des particules. On pouvait donc les négliger dans les simulations.

Néanmoins, nous avons gardé la possibilité d'un couple d'alignement des particules avec la paroi, même pour des monomères. En effet, SIMMCHEN et al. [45] ont montré que les colloïdes Janus PS/Pt sont capables de s'aligner parallèlement avec une paroi du fait d'interactions hydrodynamique et phorétiques étroitement liées à la propulsion des colloïdes. KETZETZI et al. [52] ont pu montrer qu'utiliser des modèles d'interactions d'alignement permet d'expliquer l'existence de trains stables le long de parois tels que nous les observons (voir partie 4.6.2). Inspirés par ces travaux, nous ferons le choix pour les simulations d'une interaction proportionnelle à la vitesse de propulsion, aussi bien pour l'alignement que pour une adhésion phorétique ou hydrodynamique.

4.4.2 MÉTHODES NUMÉRIQUES

Je détaille ici l'ensemble du protocole de simulation des ABPs qui régit leur dynamique et le choix des paramètres d'interaction.

Le système numérique est bidimensionnel et constitué de colloïdes *actifs* de type ABPs qui s'auto-propulsent à une vitesse v_0 constante dans une boîte rectangulaire. La position $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i)$ et l'orientation $\mathbf{e}_i = (\cos \theta_i, \sin \theta_i)$ de la $i^{\text{ème}}$ particule est régie selon les équations de Langevin suramorties suivantes :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = v_0 \mathbf{e}_i + \gamma_t^{-1} \mathbf{f}_i - v_g \mathbf{e}_y + \sqrt{2D_t} \boldsymbol{\eta}_i \quad (4.10)$$

$$\dot{\theta}_i = \gamma_r^{-1} t_i^{\text{paroi}} + \sqrt{2D_r} \xi_i. \quad (4.11)$$

Les relations d'Einstein pour la translation et la rotation sont respectivement $\gamma_t = k_B T_0 / D_t$ et $\gamma_r = k_B T_0 / D_r$, où γ_t et γ_r sont les coefficients de friction ; D_t et D_r les constantes de diffusion respectivement translationnelle et rotationnelle ; et $k_B T_0$ l'énergie thermique. $\boldsymbol{\eta}_i, \xi_i$ sont des bruits gaussiens de moyenne nulle et de variance de 1. Pour une particule sphérique brownienne, les coefficients de diffusion sont reliés par la relation $D_r = 3D_t/\sigma^2$. Dû à la gravité, les colloïdes sédimentent à la vitesse v_g selon $-\mathbf{e}_z$.

La force \mathbf{f}_i subie par la $i^{\text{ème}}$ particule a deux contributions : celle entre deux particules $\sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}$ et celle entre la particule et la paroi $\mathbf{f}_i^{\text{paroi}}$. Deux particules interagissent via un potentiel de répulsion de la forme $V(r) = \frac{k}{2}(\sigma - r)^2$ si $r \leq \sigma$, c'est à dire pour deux particules séparées d'une distance $r < \sigma = 2R$; et $V(r) = 0$ sinon [131]. L'intensité de la répulsion k est choisie de façon à ce que les colloïdes s'interpénètrent au maximum de 0.01σ lors d'une collision. La force exercée par la particule j sur la particule i s'exprime alors par $\mathbf{f}_{ij} = \mathbf{f}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$. L'adhésion avec la paroi est modélisée par un potentiel de Lennard-Jones. En considérant la paroi de gauche positionnée en $x = 0$, avec le potentiel suivant :

$$V_{\text{gauche}}^{\text{paroi}}(x) = 4\epsilon \left[\left(\frac{R}{x} \right)^{12} - \left(\frac{R}{x} \right)^6 \right], \quad (4.12)$$

où ϵ quantifie l'intensité de l'attraction. On construit de façon similaire le potentiel d'attraction pour les trois autres parois de la boîte. Les interactions d'alignement sur les particules à la paroi sont modélisées par un couple d'alignement qui dépend de la distance à la paroi et de l'orientation de la particule. Pour le mur gauche en $x = 0$, on prend :

$$t_{\text{gauche}}^{\text{paroi}} = \Gamma \sin(2\theta) \left(\frac{R}{x} \right)^3, \quad (4.13)$$

où Γ quantifie l'intensité de l'alignement. Ce couple est tel qu'il permet pour $\Gamma > 0$ d'aligner les particules parallèle à la paroi. La forme de t^{paroi} a été choisie pour modéliser les interactions hydrodynamiques d'un micronageur dipolaire [132]. En effet, il a été montré que les colloïdes Janus se comportent comme des *pushers* [83].

Quatre paramètres numériques gouvernent les simulations :

- le nombre de Péclet de nage $Pe_s = v_0/(RD_r)$ qui quantifie l'activité par rapport à l'agitation thermique (rapport de la longueur de persistance par le rayon);
- le Péclet gravitaire $Pe_g = v_g/(RD_r)$ qui quantifie l'intensité de pesanteur par rapport à l'agitation thermique. Ce paramètre est gardé fixe tel que $Pe_g = 1$ pour coïncider avec les expériences;
- l'intensité de l'adhésion $\tilde{\epsilon} = \epsilon/k_B T_0$;
- et, l'intensité du couple d'alignement $\tilde{\Gamma} = \Gamma/k_B T_0$.

Pour les études présentées les interactions seront prises comme proportionnelles à la vitesse de propulsion et donc à Pe_s .

4.4.3 REPRODUCTION DES EXPÉRIENCES

L'observation des isodensités et des profils de densité dans les simulations montre un assez bon accord avec l'observation dans les expériences (Figure 4.8). On retrouve des isodensités ayant les mêmes propriétés : une remontée brutale à la paroi avec une légère dépression juste avant la remontée; la remontée étant d'autant plus grande que l'isodensité regardée est de valeur faible. Il ne s'agit donc pas non plus d'un ménisque et il n'y a pas d'interface nette car on est en dessous de la MIPS ($Pe_s < 26$). Une différence majeure est le profil de densité de la *couche d'adhésion* qui ne présente pas du tout le plateau de densité à la paroi comme nous avons pu l'observer dans les expériences.

Pour la partie suivante, nous allons nous focaliser sur l'isodensité $\phi = 0,08$ pour analyser la hauteur de mouillage à la paroi.

4.4.4 HAUTEUR DE MOUILLAGE

Dans l'article de WYSOCKI et RIEGER [71] qui a motivé notre étude, la hauteur de remontée des isodensités avait été analysée en fonction de l'activité. Nous faisons ici de même mais en faisant varier les interactions selon une dépendance linéaire en Pe_s .

4.4.4.1 Mesure des hauteurs de mouillage

La hauteur de mouillage est mesurée en utilisant les profils de densité. Compte tenu du bruitage du profil de la *couche d'adhésion*, celui-ci est lissé dans les expériences sur 4 cellules ($\simeq R$) afin de gommer les irrégularités sans altérer la courbe globale. On mesure alors les hauteurs en relevant l'altitude correspondant à la fraction surfacique ϕ désirée centrée sur un intervalle de confiance de 0,01. Dans les expériences, $\phi = 0,08$ permettait d'avoir les plus grandes hauteurs mesurables, c'est pour cela que cette valeur a été choisie. La hauteur de

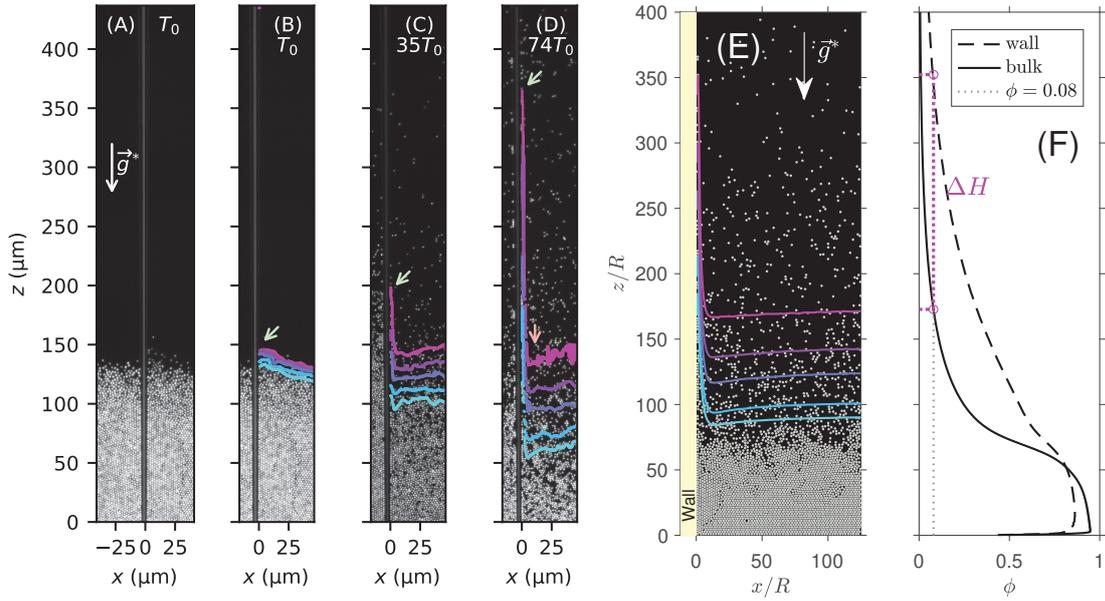


FIGURE 4.8 – **Reproduction des expériences par les simulations.** (A) représente le cas *passif* dans les expériences. (B), (C) et (D) représentent 5 courbes d'isodensité superposées aux images pour les températures prises dans cet ordre T_0 (cas *passif*), $25T_0$ et $48T_0$ (cas *actifs*) dans les expériences. Les isodensités sont prises de haut en bas de valeurs 0,08, 0,12, 0,16, 0,24 et 0,30. Les flèches vertes indiquent la hauteur maximale de remontée pour l'isodensité $\phi = 0,08$. La flèche rouge indique la petite descente de l'isodensité juste avant la remontée brutale à la paroi. (E) Représente une instantanée dans les simulations d'une assemblée de particules sous gravité avec les mêmes isodensités représentées. (F) Profils de densité dans la *couche d'adhésion* et du *bulk* dans les simulations. Dans ces figures pour les simulations : l'activité vaut $Pe_s = 17$, l'adhésion $\tilde{\epsilon} = 6,5$ et le torque $\tilde{\Gamma} = 6,5$.

le mouillage ΔH est la différence de ces deux hauteurs, celle de la *couche d'adhésion* moins celle du *bulk*.

Remarque : La mesure de la hauteur de mouillage directement à partir des isodensités présentées en figure 4.2 devrait conduire aux mêmes mesures que celles de la figure 4.9 basée sur les profils de densité lissés. En pratique, la première approche conduit à des résultats trop bruités.

4.4.4.2 Analyse des résultats

La figure 4.9 montre les hauteurs de mouillage dans différentes cas d'interactions. Commençons par le cas *passif* qui est plus trivial. En présence d'une adhésion croissante (Figure

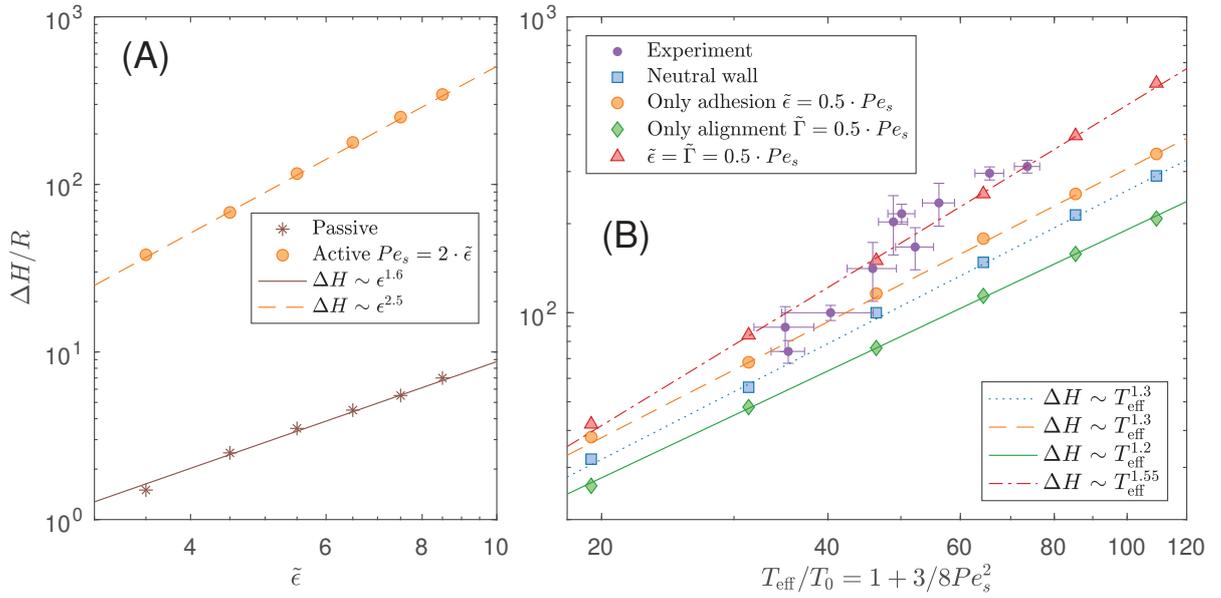


FIGURE 4.9 – Hauteurs de mouillage ΔH pour différents paramètres d’interactions en fonction de l’activité. (A) Comparaison de la hauteur de mouillage en fonction du paramètre d’adhésion $\tilde{\epsilon}$ pour le cas *passif* et le cas *actif* $Pe_s = 2\tilde{\epsilon}$. (B) Hauteurs de mouillage en fonction de la température effective dans quatre cas archétypiques : paroi neutre, adhésion seule augmentant avec l’activité, alignement seul augmentant avec l’activité ; et adhésion et alignement augmentant avec l’activité.

4.9 (A)), les colloïdes adhèrent à la paroi ce qui conduit naturellement à un mouillage dont la hauteur augmente avec l’adhésion. L’autopropulsion cumulée à l’adhésion conduit à un effet au moins un ordre de grandeur plus grand. L’activité est donc équivalente à mettre une adhésion plus grande que dans le cas *passif* purement adhésif. C’est ce qu’on a déjà vu avec l’adhésion *effective* générée par la propulsion seule des colloïdes entre eux dans le *bulk*. En effet, pour un mur neutre la hauteur de mouillage augmente avec l’activité à cause de l’adhésion *effective* due à la persistance du mouvement des colloïdes auto-propulsés (Figure 4.9 (B)). Ajouter une adhésion supplémentaire par rapport au cas d’une paroi neutre pour des colloïdes *actifs*, augmente la hauteur de mouillage comme attendu.

En revanche l’effet de l’alignement à la paroi est bien plus complexe. Avec un alignement seul dépendant de l’activité, la hauteur de mouillage est moins grande que pour le mur neutre à activité égale ; tandis que pour le cas adhésif et avec alignement simultanément, on observe des hauteurs bien plus grandes que pour une adhésion seule montrant une synergie des deux interactions sur le mouillage. Retenons ici que le cas expérimental semble coïncider avec la présence d’interactions supplémentaires d’attraction et d’alignement comme attendu.

L'explication de l'influence de l'alignement sera détaillée dans les deux parties suivantes sur les mouvement globaux 4.5 et la description individuelle des particules 4.6. Jusqu'ici nous avons eu uniquement une approche statique basée sur les cartes de densité qui comptabilisent le taux de présence des particules dans l'espace au cours du temps ce qui n'explique pas toutes les variations de hauteur de mouillage en fonction des interactions. La partie suivante prend en compte la dynamique des colloïdes dans le système.

4.5 MOUVEMENTS GLOBAUX D'UN SYSTÈME ACTIF AU CONTACT D'UNE PAROI

Dans cette partie, nous allons voir que la combinaison de la propulsion, de la gravité et des interactions avec la paroi conduit à des propriétés émergentes étonnantes dans les systèmes actifs de type ABPs. Je reviendrai sur la polarisations des colloïdes sous un champ de pesanteur [41] afin de pouvoir expliquer les mouvement globaux de colloïdes *actifs* en présence d'une paroi.

4.5.1 RETOUR SUR LA POLARISATION DES COLLOÏDES EN BULK

Comme déjà évoqué dans le chapitre introductif (voir partie 1.2.3.2). Il a été montré que les colloïdes *actifs* en régions diluées présentent une polarisation de leur propulsion opposée à la gravité [39, 41]. Au cours de sa thèse, Félix Ginot a mesuré les probabilités de déplacement instantanées, avec un pas de temps $\delta t = 40$ ms sur des trajectoires lissées pour s'affranchir des fluctuations browniennes translationnelles. Ces mesures ont montré une prédominance des vitesses vers le haut opposé à la gravité dans le *bulk* (Figure 1.5). L'effet est d'autant plus prononcé que la gravité apparente est forte.

4.5.2 CONFINEMENT DES DÉPLACEMENTS À LA PAROI ET INFLUENCE DES INTERACTIONS

Tout comme Félix, j'ai mesuré les probabilités de déplacement instantanées $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ dans la couche *couche d'adhésion* pour les comparer à ceux du *bulk*.

4.5.2.1 Mesure des probabilités de déplacement instantanées

La mesure de la probabilité des déplacements $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ a été mesurée dans la *couche d'adhésion* pour les colloïdes au départ de la couche pour un pas de temps de $\delta t = 200$ ms en région diluée. Dû au pas de temps bien plus grand que celui de Félix, aucun lissage des trajectoires n'a été fait. Le même traitement a été réalisé dans le *bulk* aux mêmes altitudes par souci de comparaison.

4.5.2.2 Analyses des diagrammes de probabilité expérimentaux

Le cas *passif* montre une répartition isotrope des déplacements (Figure 4.10) avec influence ou non de la paroi. Une analyse en échelle logarithmique, non montrée ici, montre que la dis-

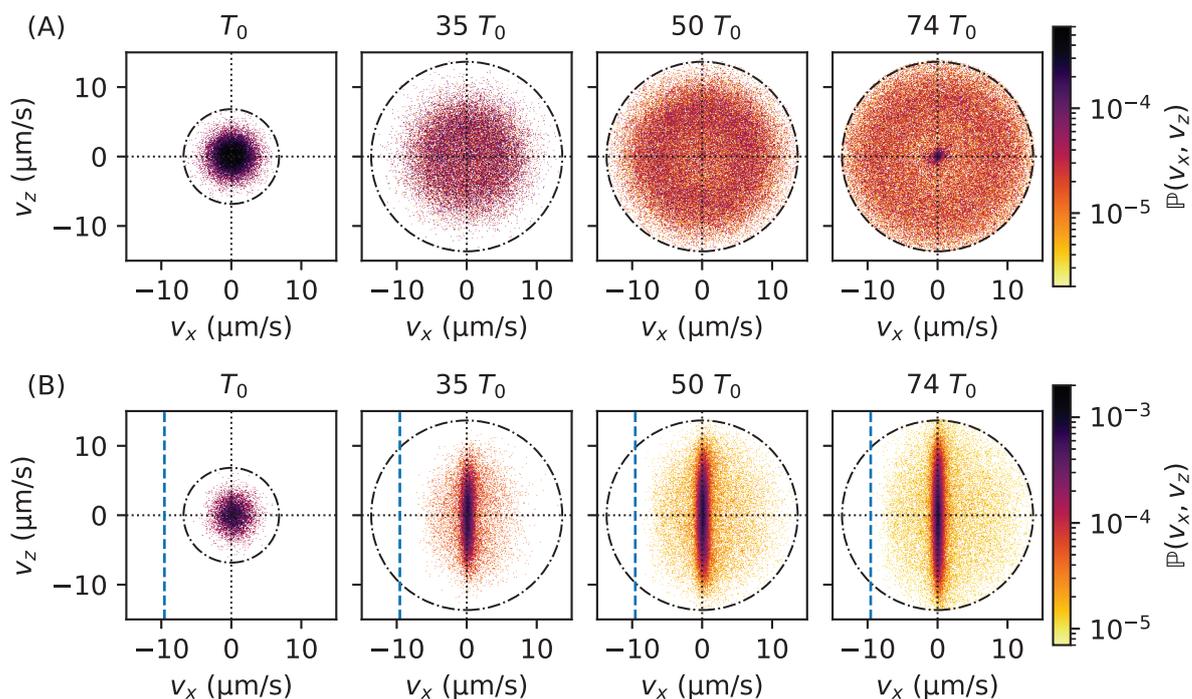


FIGURE 4.10 – **Mesure des probabilités de déplacement $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ de colloïdes soumis à une gravité apparente dans les expériences.** (A) Distributions dans le *bulk*. (B) Distribution à la *couche d'adhésion* pour des colloïdes initialement présent dans la couche. Le cercle noir en pointillés correspond à la limite de vitesse possible entre deux images séparées de $\delta t = 200$ ms avec les paramètres de *tracking* fixées soit $1,36 \mu\text{m}$ pour le cas *passif* et $2,73 \mu\text{m}$ pour les cas *actifs*. Le trait pointillé bleu correspond à la vitesse maximale que peut avoir un colloïde s'il traversait l'épaisseur de la *couche d'adhésion* soit $1,91 \mu\text{m}$ pendant $\delta t = 200$ ms en direction de la paroi.

tribution des déplacements est gaussienne, ce qui est caractéristique d'un mouvement brownien [133]. Pour les cas *actifs* dans le *bulk* (Figure 4.10 (A)), la distribution montre un anneau tout comme les résultats de Félix mais avec moins de résolution car mes expériences possédaient beaucoup moins de statistique temporelle et que ma fenêtre d'observation n'était pas dans les régions infiniment diluées. La polarisation n'est pas visible car la gravité apparente est trop faible. En effet, sur les plaques d'imagerie $D_0 \simeq 0,4 \mu\text{m}^2/\text{s}$ et $\lambda_0 \simeq 4 \mu\text{m}$ dans ces expériences. On a alors une vitesse de sédimentation $v_s = D_0/\lambda_0 \simeq 0,1 \mu\text{m/s}$. Pour la vitesse de propulsion minimale dans les séries d'expériences de $v_0 = 4 \mu\text{m/s}$, on a $v_s/v_0 = 0.025$. Cette valeur est trop faible pour pouvoir constater une polarisations sans une statistique abondante

comme on peut le voir dans les diagrammes de Félix (Figure 1.5). L'augmentation de la vitesse de propulsion ne va que faire diminuer le rapport. Les expériences que j'ai réalisées ne permettront donc pas de mettre en évidence la polarisation.

Concernant les cas *actifs* dans la *couche d'adhésion* à la paroi (Figure 4.10 (B)), on constate que les diagrammes sont complètement différents. Il apparaît clairement que la très grande majorité des déplacements sont à la verticale le long de la paroi. Les déplacements sont d'autant plus contenus à la verticale que l'activité augmente. La paroi agit comme un véritable guide qui piège les colloïdes à la paroi et les contraint à glisser le long d'elle-même.

4.5.2.3 Comparaison aux simulations

Adam Wysocki a réalisé les mêmes diagrammes pour la *couche d'adhésion* avec des paramètres temporels similaires ($\delta t = 0,1 \tau_r \simeq 200$ ms). Il est capable de simuler les résultats pour divers cas d'interactions à la paroi (Figure 4.11). Dans le cas du mur neutre, on observe des déplacements contraints fortement à la verticale qu'on peut expliquer par la persistance du mouvement qui contraint les colloïdes à glisser le long de la paroi tant que leur vitesse de propulsion pointe vers la paroi. En rajoutant de l'adhésion, on constate un resserrement des déplacements sur la verticale. En revanche, l'alignement des particules conduit à l'apparition de deux lobes disposés sur la verticale correspondant aux vitesses $+v_0$ et $-v_0$. ces lobes se resserrent à la verticale avec l'ajout d'adhésion.

En confrontant avec les expériences, on peut conclure clairement qu'une activité croissante est bien équivalente à l'ajout d'adhésion. En revanche, on aurait tendance à dire qu'il n'y a pas d'alignement à la paroi dans les expériences mais ce serait incorrect. En effet, les diagrammes de la figure 4.11 ont été obtenus en régime infiniment dilué à la paroi, et non aux densités finies des expériences. Si on construit la même distribution des déplacements proches d'un mur alignant mais à des densités plus élevées (Figure 4.12), on n'observe plus les deux lobes. Les chocs entre particules effacent les deux lobes et créent plutôt un pic de déplacement nul. À cela on peut rajouter du bruit venant de la mesure expérimentale des trajectoires par le *tracking* qui rende indistinguable les deux lobes du à l'alignement et le pic de déplacement nul. Ces diagrammes ne permettent donc pas de qualifier l'existence ou non d'un alignement avec la paroi.

Le mouvement restreint des colloïdes à la paroi conduit naturellement à s'intéresser au mouvement des colloïdes dans la *couche d'adhésion*. La partie qui suit concerne l'étude des kinémogrammes et flux sur les expériences avant d'aborder la dynamique globale dans tous le système dans les simulations.

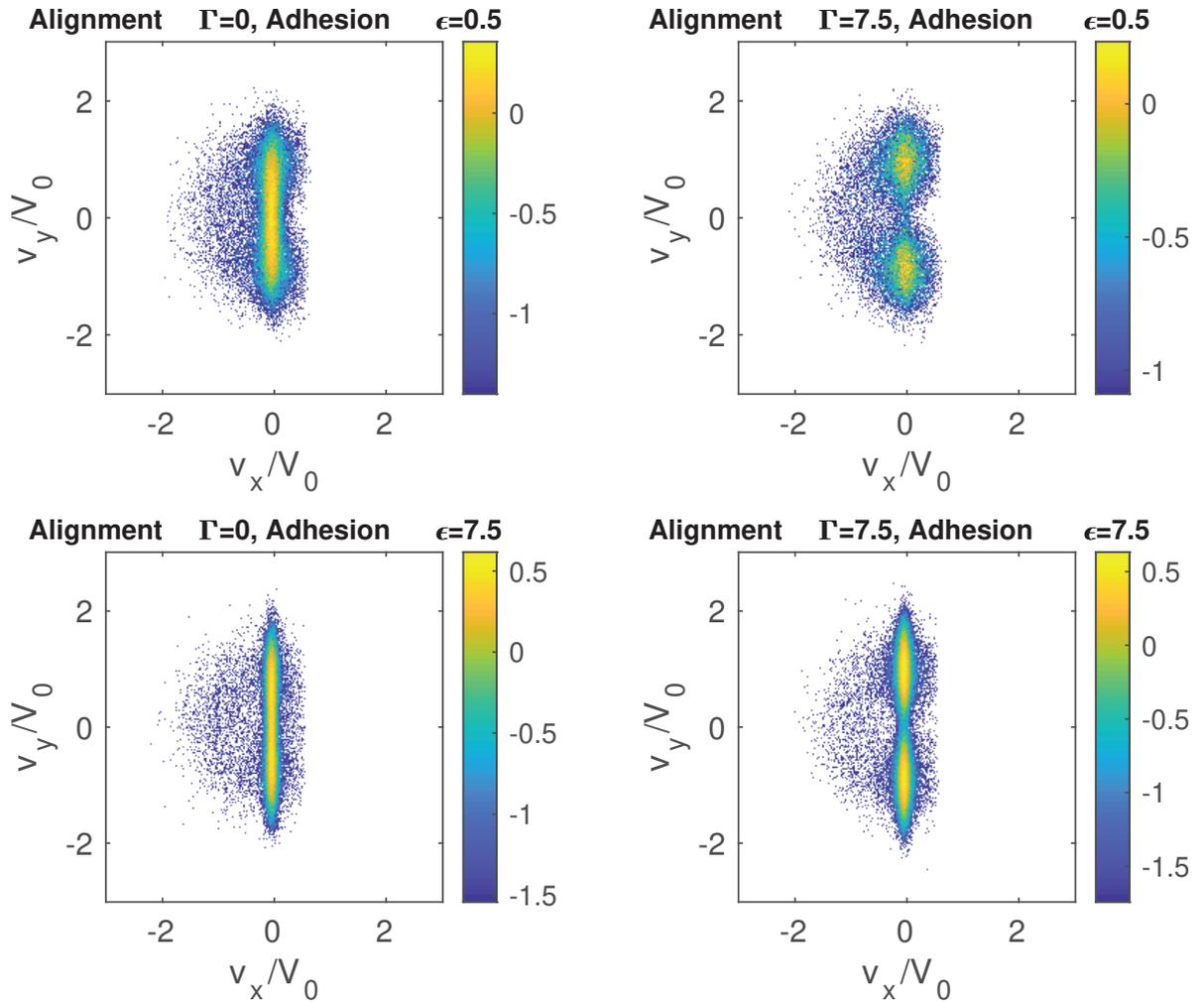


FIGURE 4.11 – Mesure des probabilités de déplacement $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ de colloïdes soumis à une gravité apparente dans les simulations pour $Pe_s = 15$ dans les régions infiniment diluées. Les figures correspondent aux quatre cas d'interactions typiques : (Haut gauche) mur neutre, (Bas gauche) adhésion seule, (Haut droit) alignement seul et (Bas droit) adhésion et alignement. Dans ces diagrammes, la paroi est à droite.

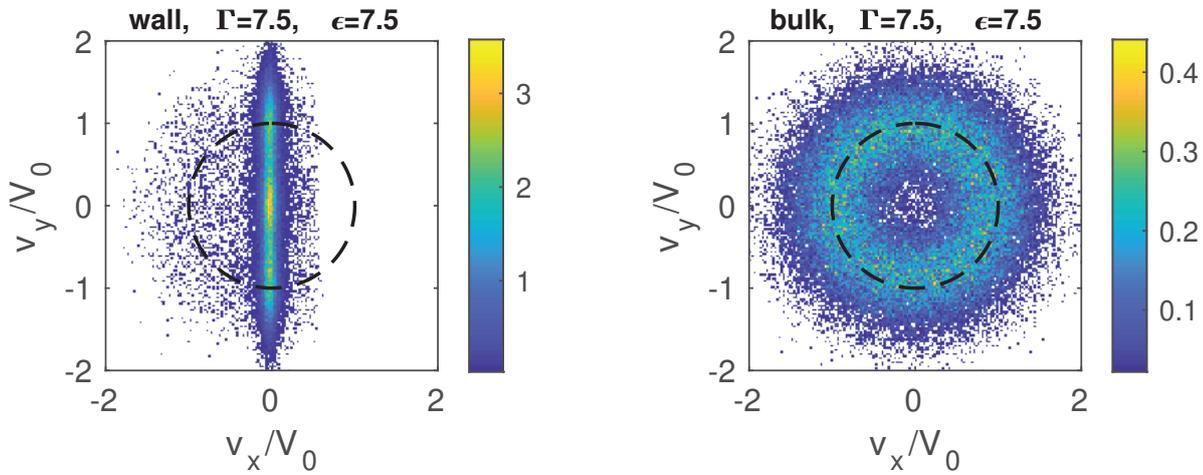


FIGURE 4.12 – Mesure des probabilités de déplacement $\mathbb{P}(v_x; v_z)$ de colloïdes soumis à une gravité apparente dans les simulations pour $Pe_s = 15$ dans des régions assez diluées. (Gauche) dans la couche d’adhésion et (Droite) dans le bulk. Les chocs entre particules conduisent à du bruit qui masque les signaux caractéristiques de l’alignement avec la paroi. Dans ces diagrammes, la paroi est à droite.

4.5.3 DYNAMIQUE DANS LA COUCHE D’ADHÉSION POUR LES EXPÉRIENCES

Dans cette sous partie, je décris la dynamique des colloïdes dans la *couche d’adhésion*. Je vais commencer par l’étude des kinémogrammes puis compléterais cette étude par les flux de colloïdes dans la *couche d’adhésion*.

4.5.3.1 Kinémogrammes dans la couche d’adhésion

Les kinémogrammes sont obtenus en moyennant l’intensité lumineuse des images sur les pixels correspondant à l’étendue spatiale des colloïdes dont les centres sont dans la *couche d’adhésion* tels que définis sur les cartes de densités (voir partie 4.3.3). Leur observation montre clairement que les grands *trains* ont tendance à tomber tandis que les colloïdes seuls ou petits *trains* peuvent aller plus facilement dans les deux sens à la paroi (Figure 4.13 (A)). Leur transformée de Fourier spatio-temporelle de module au carré $S(q, w)$ montre clairement une droite de pente minimale qui peut être mesurée en relevant le maximum à chaque pulsation w (Figure 4.13 (B)). On mesure ainsi une vitesse de groupe maximale $v_{\text{groupe}} = dw/dq$ qui augmente avec l’activité allant de 4 à 10 $\mu\text{m/s}$. Cette vitesse correspond à l’ordre de grandeur de celles qu’on pourrait mesurer pour les colloïdes individuels dans le *bulk* aux activités correspondantes. Nous verrons que ce résultats est cohérent avec l’analyse des trains en partie

4.6.2. Ces kinémogrammes ayant été réalisés vers la fin de thèse, je ne les ai à ce jour pas analysés plus en détail.

Les kinémogrammes nous ont donné une valeur de la vitesse caractéristique à la paroi mais n'ont pas donné d'informations quand au sens du mouvement. L'approche suivante sur les flux va nous apporter cette information.

4.5.3.2 Flux dans la couche d'adhésion

Les flux 2D dans la *couche d'adhésion* sont déterminés en dessinant des frontières de 7 pixels de longueur horizontales pour les flux verticaux et verticales pour les flux horizontaux. Sur chaque frontière, on compte le nombre de particules dont la trajectoire, considérée comme une droite entre deux images consécutives, a traversé la frontière. Les particules ayant traversé dans le sens des axes ont un poids positifs, les autres en sens inverse ont un poids négatif. On divise par la longueur de la frontière et la durée totale de comptage pour obtenir les flux.

Compte tenu de la statistique temporelle, les flux horizontaux ou les flux verticaux en région diluée ne sont pas mesurables proprement et sont perdus sous le seuil de résolution d'environ $0,01 \mu\text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$. Néanmoins, on constate que pour les régions denses, on est capable de mesurer un flux significatif dont l'intensité augmente avec l'activité. Dans les régions denses ($z < 200 \mu\text{m}$ pour $\phi > 0,1$), les colloïdes descendent le long de la paroi à une vitesse de l'ordre de $0,14 \mu\text{m/s}$ pour l'activité la plus grande étudiée qui est voisine de la vitesse de sédimentation. Les flux horizontaux sont également sous le seuil de détectabilité mais par conservation de la matière on peut déduire qu'il y a un départ en phase dense des colloïdes.

Expérimentalement, j'ai essayé de mesurer les mouvements globaux dans le système à par *optical flow* sur les images avec l'aide de Guillaume Duprez mais à l'exception de la *couche d'adhésion* comme pour les flux, rien n'a pu être mesuré dans le *bulk* ou les régions diluées. Dans la partie qui va suivre, je vais aborder la mesure des flux dans le système global dans les simulations. En effet, ils peuvent y être calculés grâce à l'abondance de la statistique. Comme pour les autres études il sera question de comparer les cas en fonction des interactions supplémentaires.

4.5.4 MOUVEMENTS GLOBAUX DANS LES SIMULATIONS

Dans les simulations, il est aisé de déterminer les flux dans l'espace car les trajectoires sont connues. Une méthode de *coarse-graining* permet d'obtenir les cartes de densité et de flux de façon quasi immédiate. Les flux mesurés sont très faibles et pour avoir une bonne résolution, ils doivent être déterminés sur des temps de simulation très long de l'ordre de $10^6 \tau_r$ dont le pas de temps est de l'ordre de $0,1 \tau_r$. Cela correspond donc à un temps équivalent dans les expériences à environ 23 jours, ce qui est impossible à obtenir expérimentalement où les séries

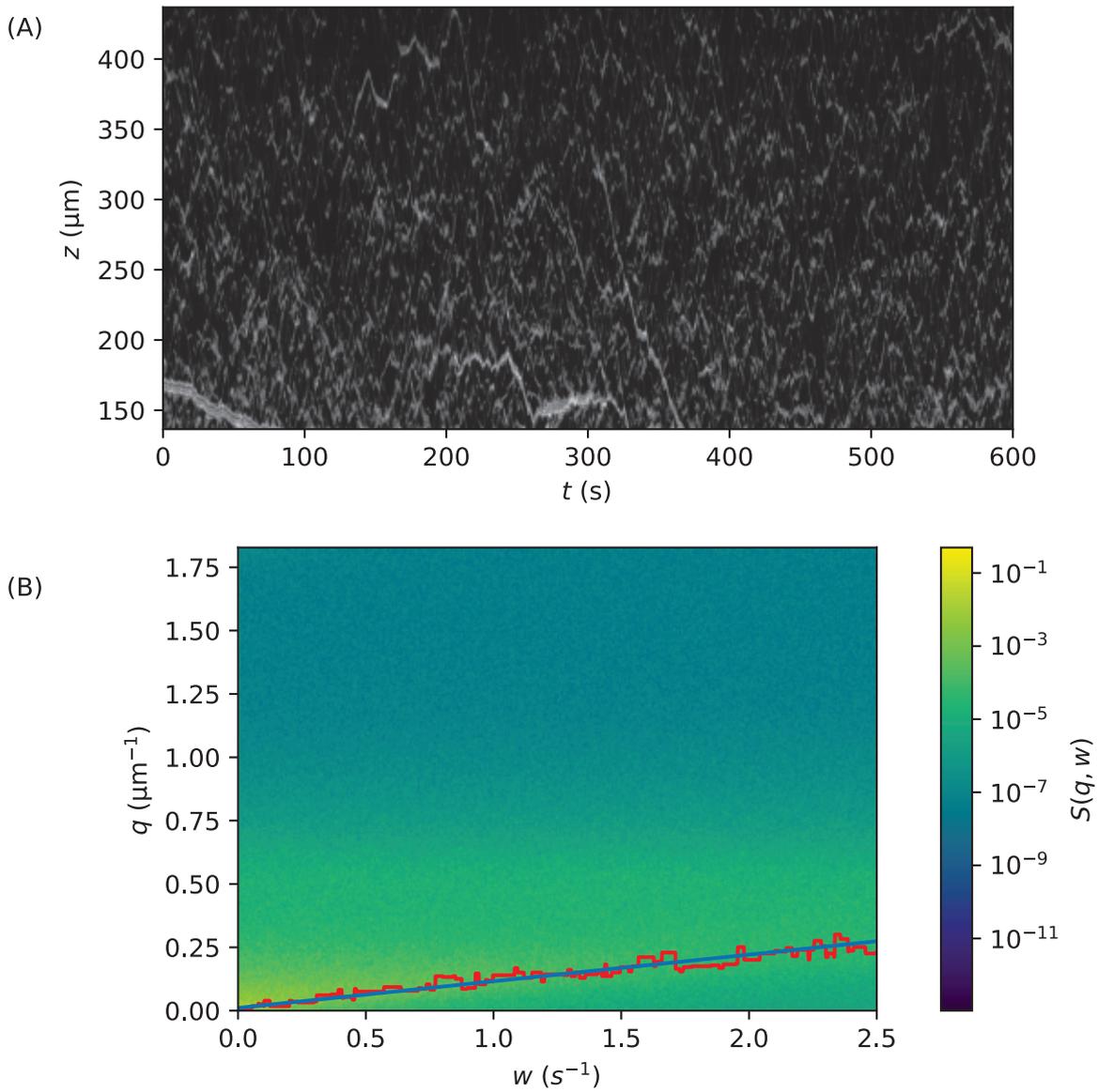


FIGURE 4.13 – **Kinémogramme et sa transformées de Fourier en région diluée dans la couche d'adhésion pour $T_{\text{eff}} = 74T_0$.** (A) Kinémogramme et (B) transformée de Fourier spatio-temporelle du kinémogramme. La courbe rouge indique la position du maximum à une pulsation w donnée. La droite bleue est sa regression linéaire.

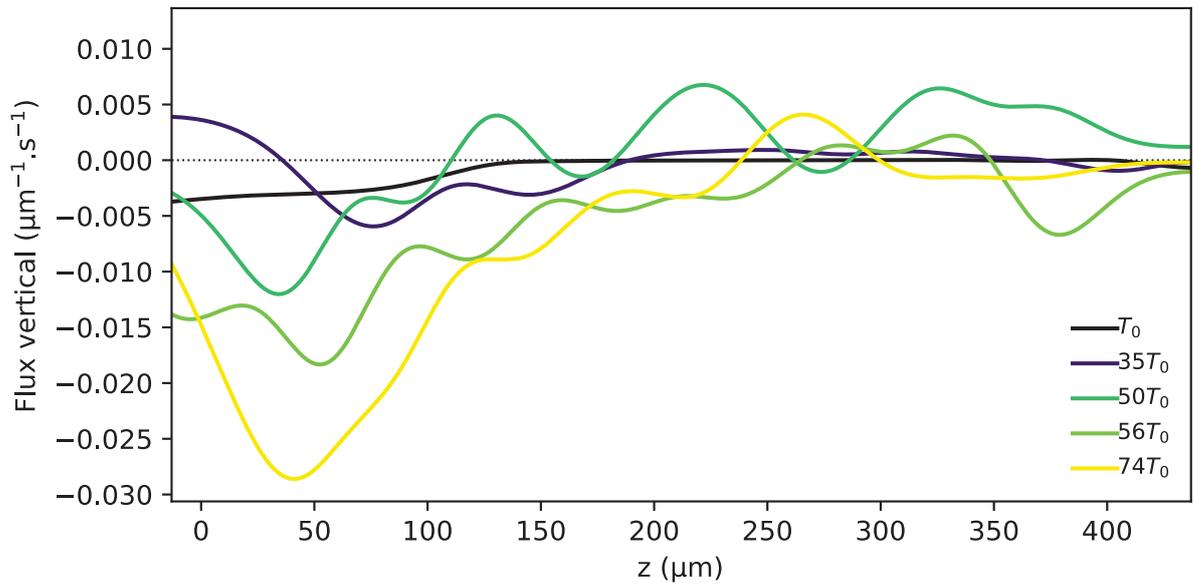


FIGURE 4.14 – **Mesure du flux vertical dans la couche d'adhésion des expériences.** Un flux négatif correspond à un flux descendant dans les régions denses ($z < 200 \mu\text{m}$ pour $\phi > 0,1$).

de manipulations habituelles ne peuvent durer que quelques heures à cause de l'épuisement de l'eau oxygénée et l'inhibition de la propulsion par les produits de la catalyse.

L'observation des lignes de champ dans le système montre une très grande dépendance des interactions avec la paroi sur les mouvements globaux (Figure 4.15 (A) et (B)). L'explication du sens des flux n'est pas triviale et nécessite la détermination de la polarisation des particules pour les comprendre (Figure 4.15 (C)). Rappelons qu'en absence de paroi, les particules dans le *bulk* présentent une polarisation vers le haut opposée à la gravité en absence de flux globaux [39]. Ici, en présence de paroi et bien que les flux ne soient pas nuls, la mesure de la polarisation dans le *bulk* montre qu'elle reste tout de même positive pour les activités étudiées. Dans le cas d'un mur neutre ou avec interaction d'attraction supplémentaire, la polarisation dans la *couche d'adhésion* est inférieure à celle du *bulk*. Cela s'explique par la persistance du mouvement des particules à la paroi dont l'accumulation biaise la polarisation des colloïdes qui ne peuvent franchir la paroi [36]. On a ainsi une remontée globale dans le *bulk* et la redescende aux parois. Dans le cas d'un mur avec une interaction d'alignement, la polarisation à la couche est supérieure à celle du *bulk* dans les régions diluées. En effet, une particule arrivant du *bulk* à la paroi dans les régions diluées hérite de la polarisation vers le haut qui se retrouve amplifiée par l'alignement à la paroi. Avec une attraction supplémentaire, plus de particules en provenance du *bulk* se retrouvent piégées à la paroi et celles déjà présentes nécessitent une orientation de leur vitesse avec une projection horizontale d'autant

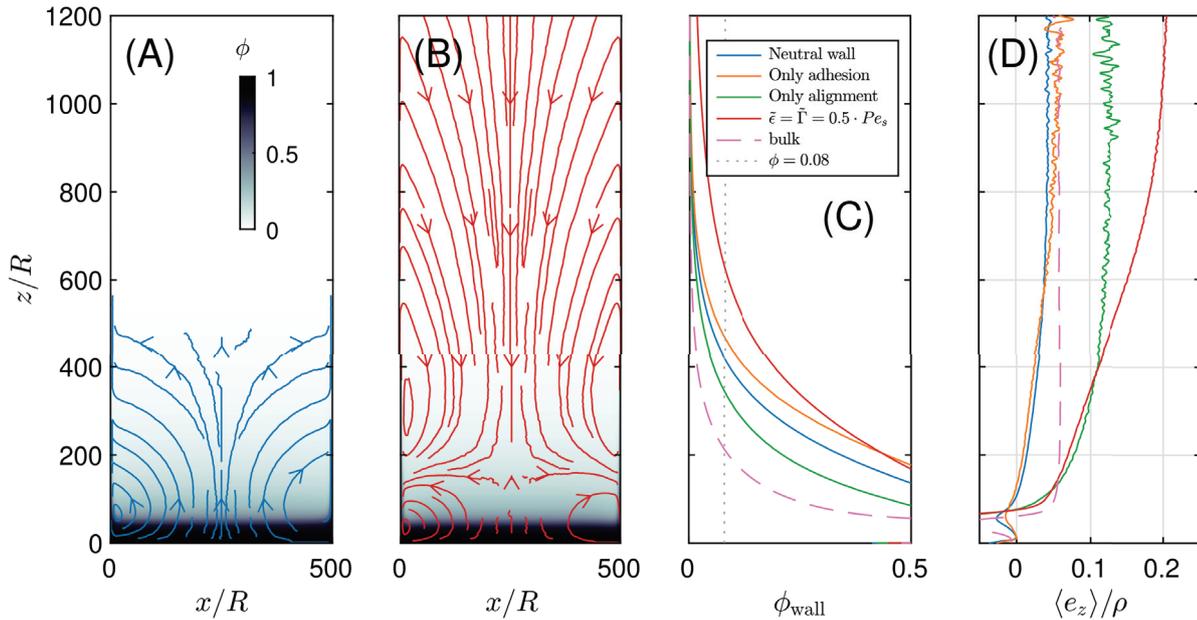


FIGURE 4.15 – **Densités, flux et polarisation dans les simulations à $Pe_s = 19$.** Lignes de champ de vitesse \mathbf{v} obtenues à partir des flux \mathbf{J} et du champ de densité ρ tel que $\mathbf{v} = \mathbf{J}/\rho$ pour : (A) parois neutres et (B) parois adhésives et avec interaction d’alignement telles que $\tilde{\epsilon} = \tilde{\Gamma} = 8.5$. (C) Profils de densité de la *couche de densité* $\phi_{\text{wall}}(z)$. La courbe en pointillées correspond à celle du *bulk* à titre de comparaison. La ligne verticale indique la densité $\phi = 0.08$ utilisée pour le calcul de ΔH en figure 4.9. (D) Composante verticale de l’orientation de la vitesse de propulsion des particules dans la *couche d’adhésion* normalisée par la densité $\langle e_z \rangle / \rho$. Le code couleur est identique au (C). L’orientation respecte les conventions d’axes : $\langle e_z \rangle > 0$ indique une orientation moyenne vers le haut.

plus grande que l’attraction est forte afin de pouvoir s’échapper de la *couche d’adhésion* [37]. En présence d’interactions d’alignement, les particules remontent en moyenne à la paroi et retombent dans le *bulk* dans les régions diluées. Dans les régions denses, le sens est inversé. En effet, comme déjà évoqué, les chocs aux parois et entre colloïdes font diminuer la polarisation qui devient inférieure à celle du *bulk*. Dans les régions denses, les colloïdes descendent systématiquement le long des parois.

L’existence d’une dynamique globale est caractéristique de systèmes hors équilibres dont nous avons vu ici que les interactions vont gouverner la vorticité de champ de vitesse. Le cas d’une paroi adhésive avec interaction d’alignement est particulièrement intrigante car elle conduit à une remontée de la densité des colloïdes dans la *couche d’adhésion* à cause de l’important transit de particules le long de la paroi, c’est à dire à une hauteur de mouillage plus

grande par rapport à un mur neutre (Figure 4.9). En effet, une paroi adhésive avec alignement agit comme un guide qui piège les colloïdes selon une trajectoire curviligne à une dimension. En absence de gravité, ils sont libres d'aller dans les deux sens [52]. En revanche, en présence de gravité, les particules vont statistiquement aller dans le sens opposé à la gravité. Les particules ont alors un mouvement guidé unidirectionnel à l'image de particules magnétiques *actives* dont la direction de propulsion peut être contrôlée [134]. La différence majeure étant que la polarisation par la gravité est très faible. Cette étude montre que l'utilisation d'une paroi adhésive avec interaction d'alignement permet d'amplifier cet effet.

Concernant le cas de la paroi avec interaction d'alignement seule, l'orientation du flux vertical seul ne permet pas d'expliquer la baisse de hauteur de mouillage par rapport à cas d'une paroi neutre. Pour expliquer cela nous devons revenir à une description individuelle des colloïdes dont fait l'objet la dernière partie.

4.6 DESCRIPTION INDIVIDUELLE DES PARTICULES DANS LA COUCHE D'ADHÉSION

Jusqu'à maintenant la description des cartes de densité et de la dynamique des colloïdes m'a permis de faire abstraction de l'organisation des colloïdes à la paroi. L'image de la figure 4.16 montre la présence de trains sur les parois qui sont assimilables à des *clusters* 1D. Dans cette partie, je vais décrire plus en détail ce que sont les trains pour en faire leur étude statistique et déterminer quel est l'état d'association des colloïdes qui régit principalement les propriétés observées à la paroi.

4.6.1 DESCRIPTION DES TRAINS

Les trains sont des structures très dynamiques : ils peuvent fusionner et se scinder, croître par insertion aux extrémités ou au milieu d'un train, en revanche la diminution de taille ne se fait généralement que par les extrémités ou à la suite d'une scission qui peut être transitoire. Cette dynamique est très proche des *clusters* 2D. GINOT et al. [18] avaient montré que dans le bulk, il fallait au minimum trois particules pour former des structures ayant une durée de vie de l'ordre du temps de diffusion rotationnelle τ_r . Ici, deux particules suffisent à former une structure stable puisque la paroi joue le rôle du troisième solide. Les trains ainsi formés sont majoritairement linéaires, même si quelques particules peuvent s'adsorber sur un train pour former un deuxième « étage » très labile. La présence de dimères augmente la stabilité d'un train et peut faire perdurer le deuxième étage.

La partie qui suit présente la distribution de la taille des trains dans la *couche d'adhésion*.

4.6.2 STATISTIQUE DES TRAINS

4.6.2.1 Détermination de la statistique et modèle mathématique

Pour cette étude, on définit un train comme un ensemble de colloïdes dans la *couche d'adhésion* dont les centres sont séparés deux à deux d'au plus la distance d'équilibre $L = 1,91 \mu\text{m}$ (= 7 pixels). Le comptage se fait sur des colloïdes au dessus de $300 \mu\text{m}$ correspondant à une densité dans le *bulk* inférieure à 0,08 sur les 10 min d'acquisition. La distribution de la taille des trains est représentée sur la figure 4.16.

Pour comprendre l'allure de la statistique, Christophe Ybert a développé un modèle de discret de probabilité. Il s'agit d'une ligne constituées de sites carrés de taille L qui peuvent être occupées par un seul colloïde à la fois qui ne peuvent s'interpénétrer. On note p le taux d'occupation de ces sites qui par construction coïncide avec la fraction linéique de densité ϕ_l sur cette ligne si on suppose p uniforme. La probabilité qu'un site appartienne à un train de taille n est proportionnelle à $np^n(1-p)^2$ (n sites occupées et deux extrémités libres). En divisant par n , on trouve à un facteur de proportionnalité près la probabilité $\mathbb{P}(n)$ de trouver un train de taille n . En utilisant la normalisation sur toutes les tailles, on montre que $\mathbb{P}(n)$ suit une loi géométrique de paramètre $1-p$. Ainsi :

$$\forall n \in \mathbb{N}^* \quad \mathbb{P}(n) = (1-p)p^{(n-1)} \quad (4.14)$$

4.6.2.2 Analyse des résultats

La distributions de la taille des trains en y incluant les colloïdes isolés montre un bon accord à avec la loi géométrique de paramètre $1-p$ (Figure 4.16). De plus, malgré des valeurs très dispersées de densité linéique comme on peut le voir dans l'insert de la figure 4.16, le paramètre p obtenu par régression tombe systématiquement dans le pic principal la distribution de $\phi_l = L^2\phi/(\pi R^2)$. Ainsi, malgré sa simplicité et une hypothèse d'homogénéité non vérifiée, ce modèle statistique décrit bien la taille des trains observée.

La détermination de la statistique des trains dans les simulations montre le même résultat quelles que soient les interactions avec la paroi. Ces résultats montrent donc bien que la distribution des tailles n'est pas directement dépendante du type d'interaction mais uniquement de la densité moyenne de la couche. La densité moyenne de la couche, en revanche, dépend bien évidemment des interactions à une activité donnée mais les interactions ne gouvernent pas l'allure de la distribution des tailles.

Un point important à remarquer est que les particules isolées constituent environ 90% (valeur dépendant de l'activité) des entités présentes à la paroi. Cela paraît étonnant car lorsqu'on regarde les vidéos, ce sont les trains qui attirent l'oeil donnant l'impression que ce sont eux qui dominent à la paroi puisque les particules isolées sont très labiles. En réalité, ce que cela montre c'est que les particules isolées ont un transit très important vers et au départ de la couche qui se fait tout autant dans les deux sens puisque les flux horizontaux sont en

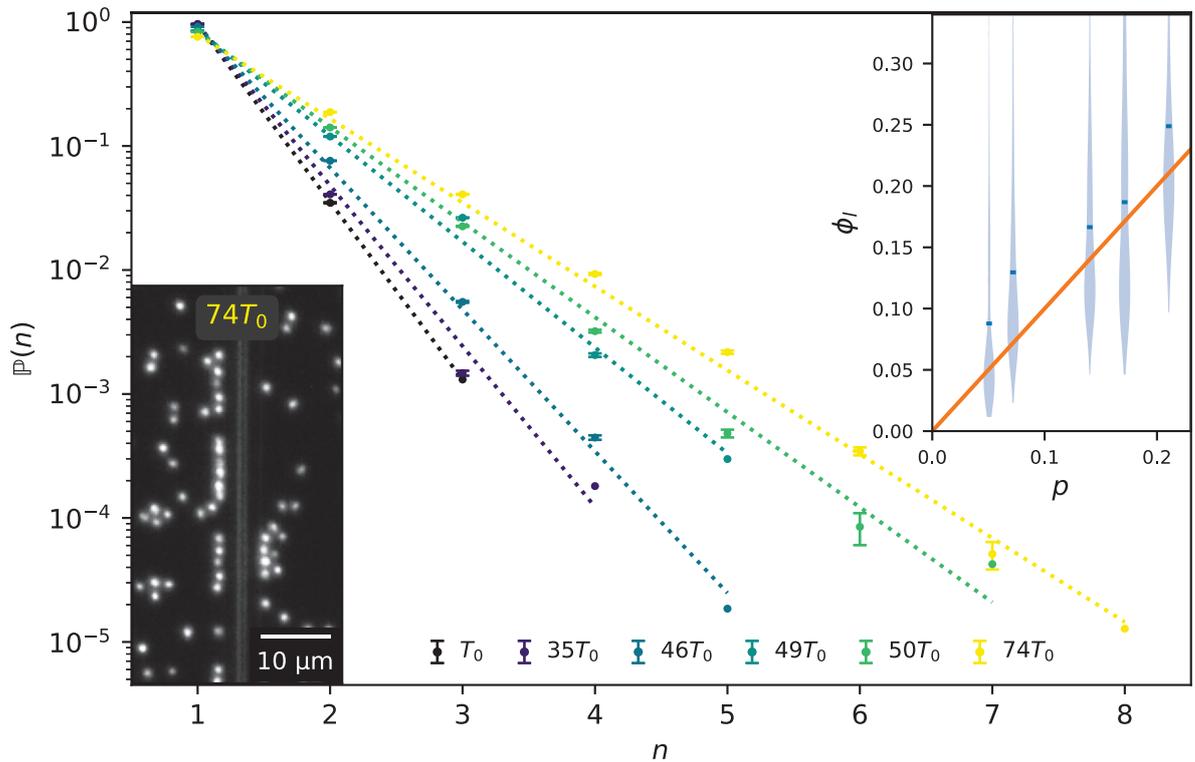


FIGURE 4.16 – **Distributions expérimentales de la taille des trains dans la couche d'adhésion.** Les droites en pointillé représentent les modélisation par une loi géométrique de paramètre $1 - p$ (équation 4.14). (*Haut droit*) Corrélation entre le paramètre p mesuré par la loi géométrique et la fraction linéique de densité dans la couche d'adhésion ϕ_l . La droite orange de pente 1 montre un bon accord entre p et la densité moyenne montrant ainsi que p est bien assimilable au taux d'occupation à la paroi. (*Bas gauche*) Cliché focalisé sur les trains aux parois.

moyenne nuls dans les expériences (voir partie 4.5.3.2). De plus, les particules isolées ne se distinguent pas des trains à la paroi dans le sens où ils obéissent à la même loi de probabilité. Cela suggère que les propriétés des particules associées ou non sont similaires au contact de la paroi.

Partant de ce constat, je ne vais qu'analyser les propriétés des colloïdes individuels dans la couche d'adhésion dans les dernières parties de ce chapitre. Rappelons que dans les simulations, les flux avaient permis d'expliquer la remontée importante des isodensités le long d'une paroi adhésive et alignante. En revanche, dans le cas d'un alignement seul, les hauteurs de mouillage étaient inférieures à un mur neutre. La partie qui suit va permettre d'expliquer ce

phénomène en quantifiant « l'évaporation » des colloïdes.

4.6.3 PROBABILITÉ D'ÉVAPORATION

On définit la probabilité d'évaporation des particules isolées à la *couche d'adhésion* comme

$$P_0(Leaving) = \frac{\langle N_{0 \cap Leaving} \rangle}{\langle N_0 \rangle}, \quad (4.15)$$

où N_0 est le nombre de particules isolées dans la couche à l'instant t , $N_{0 \cap Leaving}$ le nombre de particules isolées dans la couche à l'instant t mais hors de la couche à l'instant $t + \delta t$ avec $\delta t = 200 \text{ ms} (\approx 0,1 \tau_r)$, et la moyenne étant prise sur toute la durée d'acquisition. Une particule est isolée s'il n'y a pas d'autre particule dans un rayon L autour d'elle.

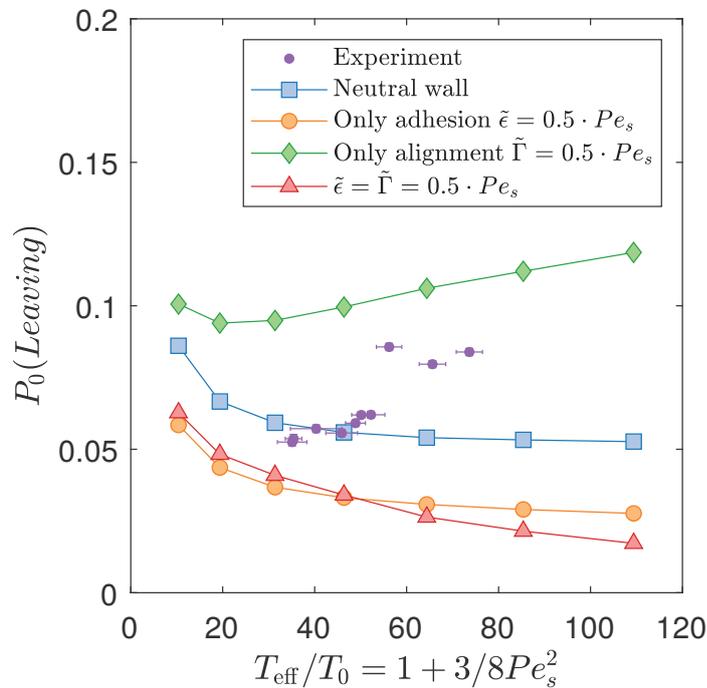


FIGURE 4.17 – **Probabilité d'évaporation des colloïdes isolés à la paroi en fonction de l'activité pour différents types d'interactions.** La probabilité d'évaporation est calculée sur des colloïdes isolés de plus de la distance d'équilibre L des autres initialement dans la *couche d'adhésion* mais ayant quitté la couche après $\delta t = 200 \text{ ms} (\approx 0,1 \tau_r)$.

Dans le cas d'un mur neutre, les simulations montrent que les probabilité d'évaporation décroissent avec l'activité (Figure 4.17). On peut comprendre aisément cela par la persistance

des chocs avec la paroi conduisant à une adhésion *effective*; comme le confirme, l'ajout d'une adhésion supplémentaire qui diminue la probabilité d'évaporation. En effet, les particules sont piégées dans un puits d'énergie potentielle ce qui rend difficile leur départ de la couche. Ce résultat est cohérent avec la mesure des hauteurs des mouillages dont l'adhésion la fait augmenter par rapport au cas d'une paroi neutre à activité identique (Figure 4.9).

Dans le cas d'interactions d'alignement seul avec la paroi, la tendance est inversée : la probabilité d'évaporation augmente avec l'activité. Rappelons que dans les simulations, le couple d'alignement croît avec l'activité et aligne les particules parallèles à la paroi. Les particules ayant de la diffusion rotationnelle, cet alignement les prédispose à pouvoir quitter plus facilement la couche. En effet, dans cette configuration toute fluctuation de la vitesse de propulsion d'une particule vers le *bulk* tend à la faire partir contrairement à une particule qui a une orientation aléatoire et dont la vitesse de propulsion peut pointer vers la paroi. C'est effectivement ce qu'ont montré SCHAAR et al. [37] par la mesure des temps de rétention, contravariante des probabilités d'évaporation, dans le cas des nageurs de type *pusher* qui s'alignent avec les parois. On assiste donc à une baisse des hauteurs de mouillages par rapport à une paroi neutre à cause de l'évaporation plus importante bien que les flux à la paroi soient orientés vers le haut.

Concernant les données expérimentales, on observe une augmentation de l'évaporation avec l'activité confirmant que les colloïdes peuvent s'aligner avec la paroi. Cette observation est donc cohérente avec les caractérisations existantes de colloïdes auto-phorétiques dont les interactions hydrodynamiques et phorétiques avec la paroi permettent l'alignement colinéaire à la paroi [45]. L'ensemble de ces simulations ont permis de mettre en évidence que ce type d'alignement existe bien dans nos expériences. Les colloïdes seraient donc d'un point de vue hydrodynamique plutôt de type *pusher*. Cependant, les probabilités d'évaporation des simulations ne coïncident pas avec celles des expériences alors que jusqu'ici l'ensemble des résultats numériques étaient plutôt en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois, nous n'avons pas cherché à ajuster les coefficients qui lient ϵ (respectivement γ) à v_0 . Il est probable que le même alignement associé à une attraction moins forte suffise à obtenir des ΔH plus hauts que le mur neutre mais une probabilité d'évaporation croissant avec l'activité.

Par ailleurs, une différence majeure entre expérience et simulations pourrait venir de la friction hydrodynamique au voisinage du mur. En effet, proche de la pipette (et du fond du puits), les particules devraient ressentir une friction translationnelle dépendant fortement de la distance à la paroi [135-137]. Cette friction dépendante de la position n'est pas implémentée dans les simulations numériques. Il faudrait donc un modèle numérique plus complet qui prenne en compte l'hydrodynamique et la diffusion au voisinage de parois. D'autre part, le nuage chimique peut être modifié au voisinage de la paroi, il faudrait également une modélisation plus fine de la diffusiophorèse.

Jusqu'ici, j'ai présenté l'ensemble des résultats à partir d'acquisitions en noir et blanc qu'on pouvait comparer avec les simulations. A partir de ces clichés il nous est impossible de mesurer une quelconque orientation de propulsion des colloïdes. Dans la toute dernière partie,

je vais présenter des résultats très récents que nous avons réussi à obtenir par l'utilisation d'une caméra couleur.

4.6.4 ORIENTATION DES VITESSES DE PROPULSION

Les colloïdes Janus Au/Pt ont deux faces dont les propriétés réfléchives génèrent des couleurs différentes dû, en particulier, à l'or qui absorbe les petites longueurs d'onde du visible (bleu) lui donnant sa couleur jaune. Cette différence de réflectance, pourrait être visible avec une échelle de gris, mais en pratique il est impossible de distinguer un assombrissement soit dû à un changement d'orientation soit dû à une défocalisation. Durant ma thèse, je suis parvenu à réhabiliter une caméra couleur Baumer HGX40c qui était devenue obsolète depuis la fin de la prise en charge de Windows 7. J'ai ainsi pu réaliser des acquisitions avec cette caméra dans les mêmes conditions que précédemment en présence d'une paroi de verre et de gravité sur une nouvelle série d'expériences qui ont permis d'élucider l'orientation des colloïdes à la paroi. Par contre cette fois-ci, j'ai utilisé un objectif 63x à immersion à eau et un zoom de 1,6x de façon à avoir une meilleure résolution spatiale (1 pixel = 55 nm contre 273 nm précédemment). Cet objectif n'étant pas compatible avec l'éclairage en champ sombre, les images sont prises en réflexion simple. Par soucis d'enchaînement des résultats et de leurs implications, j'invite le lecteur curieux du protocole expérimental permettant d'obtenir la polarisation des particules à se référer à la partie 4.8 en annexe à ce chapitre.

Les simulations montrent qu'en présence d'activité dans le cas de la paroi neutre ou adhésive, l'orientation est vers la paroi. En effet nous avons déjà évoqué le fait que les colloïdes contre une paroi solide avaient tendance à se polariser vers celle-ci à cause de la persistance du mouvement et l'accumulation des particules [36]. En ajoutant l'alignement, la distribution des orientations se déforme vers la verticale, ce qui est attendu car l'interaction d'alignement les aligne verticalement. On observe une prépondérance vers le haut comme pour la polarisation dans le *bulk* qui s'oppose à la gravité [39, 40]. En ajoutant une adhésion en plus de l'alignement, cet effet est amplifié. Effectivement, les particules avec une certaine projection orientée à l'opposée de la paroi vont être retenue par l'attraction et contribuer à une plus grande polarisation verticale. Enfin, concernant les expériences, on voit qu'on se situe dans le cas d'une paroi adhésive avec alignement. On constate néanmoins que la distribution d'angles est plus étroite ce qui montre que l'interaction d'alignement dans les expériences est bien plus sélective. Cela montre que cette modélisation numérique est insuffisante et qu'il faudrait prendre de meilleurs modèles d'interactions hydrodynamique et phorétique. Ce qu'on apprend également, c'est que même si l'interaction d'alignement aligne à la verticale, on observe toujours une légère déviation vers la paroi puisque celle-ci est un obstacle (cf. partie 1.2.3.1). Pour revenir sur les hauteurs de mouillage, on a bien expérimentalement la signature d'une attraction et d'un alignement à la paroi qui exacerbe la polarité des colloïdes vers le haut conduisant ainsi à une forte remontée de la densité à la paroi.

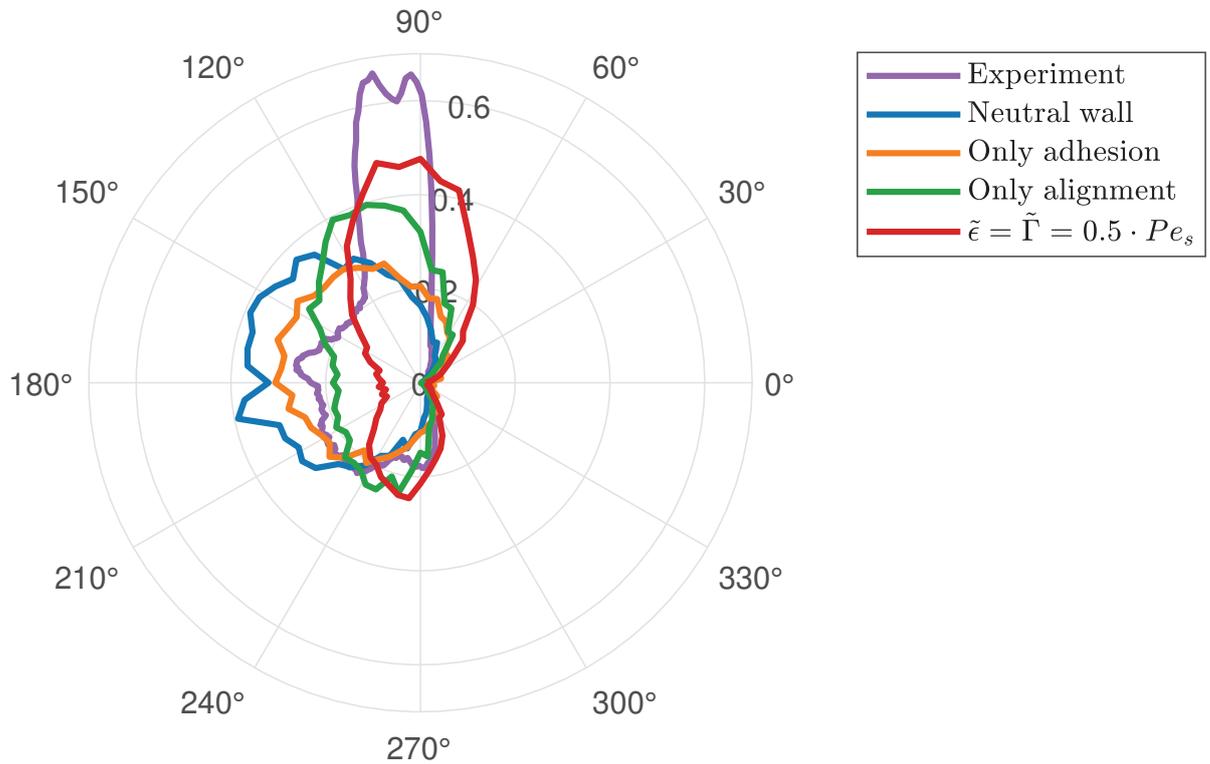


FIGURE 4.18 – **Orientation des vitesses de propulsion en région diluée pour différents types d’interaction en présence de gravité.** Tous les cas montrent une prédominance des orientations vers la paroi. Les particules avec alignement se polarisent en plus à la verticale opposé à la gravité.

Je tiens à préciser que cette mesure de la polarisation au contact d’une surface est inédite dans notre équipe. Cela avait déjà été montré expérimentalement par SIMMCHEN et al. [45] pour des colloïdes Janus PS/Pt qui sont bien plus gros et dont la différence de teinte entre les hémisphères est bien plus grande. Cependant, dans notre cas, on a dû réaliser une analyse statistique et non pas individuelle sur les colloïdes ce qui explique la difficulté à parvenir à la mesure de l’orientation pour notre système. En tous cas, la présence de la surface du fond des puits d’imagerie est insuffisante pour bien conclure et ce n’est qu’en introduisant une surface supplémentaire orthogonale à la première que l’alignement devient clairement mesurable.

4.7 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

J’ai pu observer et caractériser expérimentalement une *couche d’adhésion* le long d’une paroi verticale plongée dans un bain de particules actives dans des conditions où il n’y a pas de

séparation de phase en bulk. Les propriétés de cette couche sont singulières et intrigantes. En effet, par son confinement, elle pourrait être le lieu de l'existence d'une coexistence de deux phases dans un système quasi 1D. Dans tous les cas, il est clair que cette couche est analogue à un film de mouillage qui conduit à une remontée de la densité à la paroi. Cette remontée est le résultat complexe des interactions entre les colloïdes et la paroi qui exacerbe leur polarisation vers le haut. Il s'agit d'un compromis entre l'orientation des flux le long de la paroi qui indique à quel point les colloïdes peuvent monter et la probabilité d'évaporation (ou temps de rétention) qui indique à quel points les colloïdes restent à la paroi. Le cas le plus frappant est celui d'une paroi adhésive et avec alignement où, dans ces conditions, les simulations ont montré que la paroi agit comme une pompe qui conduit à l'émergence de mouvements globaux. On assiste ici à une remontée en échelle des énergies cinétiques dans un système hors équilibre. Néanmoins bien qu'un modèle d'ABPs étendu avec des interactions d'adhésion et d'alignement à la paroi permette de décrire convenablement le système expérimental, cette modélisation est loin d'être optimale. Pour parvenir à une meilleure reproduction numérique des expériences, il serait nécessaire de développer des simulations décrivant de façon plus réaliste l'hydrodynamique et les effets phorétiques. On pourra s'inspirer de littérature très récente sur le sujet [48, 49, 138, 139].

Cette découverte du rôle de pompe des parois parallèles à un champ extérieur ouvre la porte à de nouvelles études, en particulier, de microfluidiques où on étudierait l'évolution de deux réservoirs reliées par un canal vertical en présence de gravité. Au début de cette thèse, nous voulions plutôt étudier l'ascension capillaire à l'aide de deux parois comme l'avaient montré également WYSOCKI et RIEGER [71] dans leur première étude. Cependant, le contrôle de la distance entre parois reste quelque chose d'impossible à l'heure actuelle avec de simples micromanipulateurs et des capillaires micrométriques. De plus, dans les expériences préliminaires que j'ai réalisées, j'ai constaté que les conditions d'observation de mouillage entre parois sont complexes mais semblent dépendre de la distance entre paroi et de l'activité. Alors qu'une petite distance semble favoriser l'ascension par blocages de *clusters* entre les parois par le bas, une très forte activité conduit à des *clusters* qui s'empilent par le haut du capillaire, la densité remonte dans le capillaire mais par deux mécanismes distincts. Il faudrait donc contrôler proprement les paramètres pour pouvoir distinguer les effets.

Un autre phénomène très intéressant et probablement plus simple à étudier car on s'affranchit de la gravité apparente est celui de condensation capillaire dans les systèmes actifs (Figure 4.19). En effet, après avoir déposé deux parois très proches dans un puits, j'ai pu observer une accumulation de colloïdes progressive entre les deux parois. À l'époque, mon intuition était que ce phénomène arrivait lorsque les *clusters* environnant étaient de taille similaire ou plus grands que la distance entre les deux parois. La taille des *clusters* augmentant avec l'activité, le phénomène ne se produit qu'à partir d'une certaine activité [18]. Aujourd'hui, avec l'étude de l'influence d'une seule paroi, il semble très probable que le phénomène ne soit observé que sur une distance maximale de 5 diamètres de colloïdes puisque chaque paroi agit sur une portée de 3 diamètres ce qui fait 5 par symétrie pour obtenir une structure

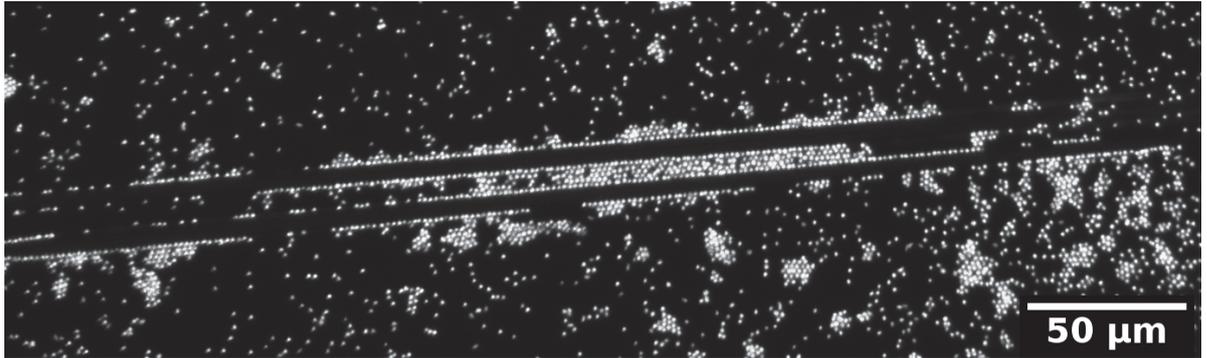


FIGURE 4.19 – **Colloïdes Janus s’accumulent entre deux paroi très proches en absence de gravité apparente.** Lorsque la distance entre les deux parois devient inférieure à 5 diamètres de colloïdes, que la densité environnante et que l’activité est assez grande, on observe une accumulation de colloïdes entre les parois telle une condensation capillaire.

très stable. Le phénomène serait alors avant tout dépendant de la densité au voisinage des entrées entre les deux parois. Pour vérifier cette hypothèse, on pourrait imaginer réaliser des mesures à différentes altitudes au dessus du sédiment. Un autre effet aussi constaté est que les parois peuvent se déplacer par l’action des colloïdes dessus [50]. J’ai ainsi pu constater un rapprochement des paroi et leur adhésion dans le temps par le « pont capillaire ». Un tel phénomène peut être l’analogie *actif* de l’effet Casimir que l’on observe dans des systèmes *passifs* proche d’un point critique. Cet effet a déjà été constaté numériquement par RAY et al. [140].

J’ai montré ici trois pistes d’études possibles dont l’objectif final est d’arriver à comprendre le mouillage dans les systèmes actifs. La condensation capillaire peut constituer une bonne piste d’étude où de véritables interfaces peuvent se dessiner par effet de confinement.

4.8 ANNEXE - PROTOCOLE DE MESURE DE LA POLARISATION DES COLLOÏDES JANUS

4.8.o.1 Observation des images en couleur

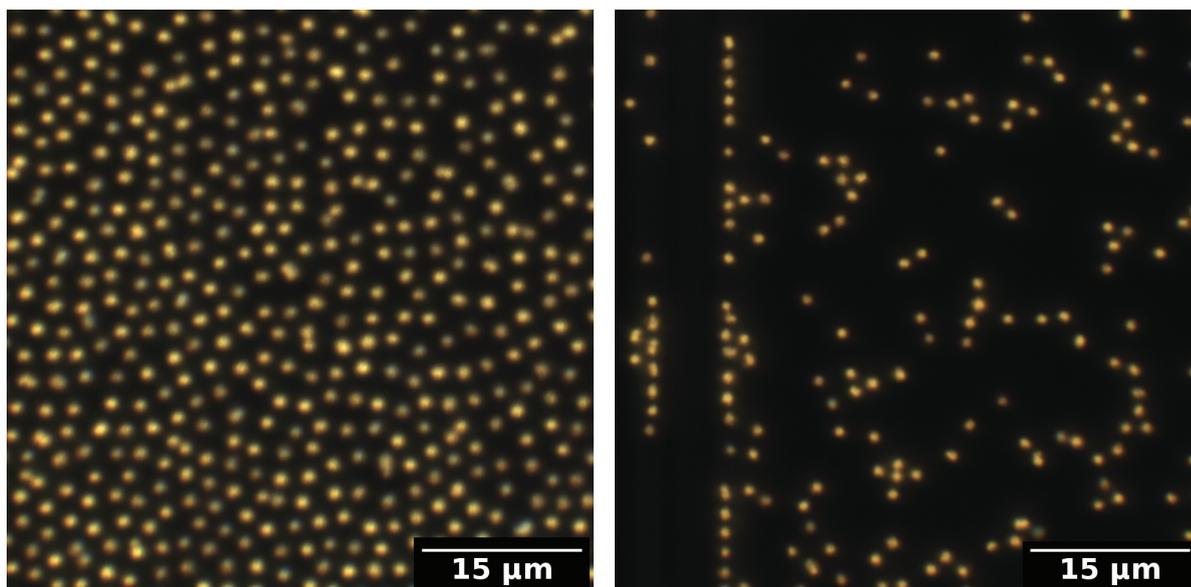


FIGURE 4.20 – Images en caméra couleur de colloïdes Janus Au/Pt. (À gauche) Cas *passif* et (À droite) cas *actif* au contact d'une paroi.

L'observation des images couleurs montre une différence qualitative nette entre le cas *passif* et le cas *actif* (Figure 4.20). Le cas *passif* montre une répartition quasi égale de colloïdes jaunes et gris comme ce qui est attendu pour des colloïdes Janus ayant une orientation aléatoire. En revanche dans le cas *actif* pour une activité minimale de quelque micromètres par seconde, les colloïdes sont quasiment tous jaunes suggérant un alignement avec le fond du puits et une propulsion de la face or vers l'avant. Voir du jaune sur les images, ne signifie pas que les colloïdes présentent la face or totalement vers le fond du puits. En effet, les colloïdes Janus sont fabriqués par déposition d'une couche uniforme de platine d'épaisseur e_0 . Si on regarde le colloïde avec un angle θ par rapport à son axe de révolution, on peut montrer que si $e_0 \ll R$ alors l'épaisseur e_θ dans cette direction vaut $e_\theta = e_0 \sin \theta$ (Figure 4.21). Il y a donc une décroissance très rapide de l'épaisseur qui peut conduire à une couleur jaune quasi-homogène sur la totalité de l'aire du disque sans que pour autant la face or soit intégralement orientée vers l'objectif. À cela se rajoutent des aberrations chromatiques qu'il faut corriger. Il faut donc une analyse fine des images pour pouvoir extraire des informations quantitatives.

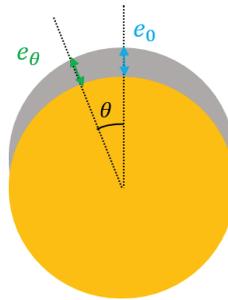


FIGURE 4.21 – **Épaisseur de la calotte de platine d’un colloïde Janus Au/Pt.** e_0 correspond à l’épaisseur de platine déposée qui coïncide avec l’épaisseur dans l’axe de révolution du colloïde Janus. e_θ est l’épaisseur avec l’angle de vue θ par rapport à l’axe de révolution du colloïde.

4.8.0.2 Méthodologie - Analyses des images couleurs

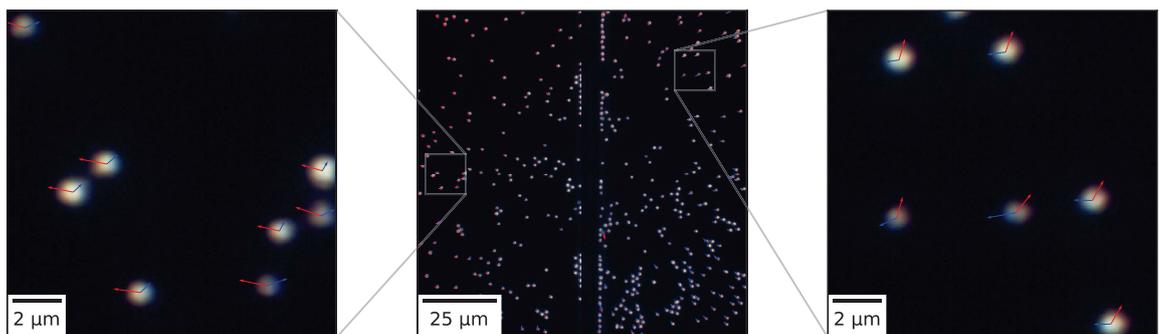


FIGURE 4.22 – Champs vectoriels du *red-shift* (flèches rouges) et du *blue-shift* (flèches bleues), non corrigés de l’aberration chromatique, superposés à l’image expérimentale après équilibrage des blancs. La longueur des flèches est multipliée par un facteur 10.

L’analyse des images couleurs, qui dépassaient largement mes compétences actuelles, a été réalisée aimablement par Mathieu Leocmach durant la rédaction de ma thèse. Les images ont été traitées et analysées dans le but de mesurer l’orientation des colloïdes à la paroi de la façon suivante :

- On effectue une localisation des colloïdes sur les trois canaux de couleurs. Le canal vert le plus résolu sert de référence à partir de laquelle on définit les champs vectoriels de déviation des canaux de couleur dans l’espace : *red-shift* (respectivement du *blue-shift*)

comme la position obtenue sur le canal rouge par rapport à la position obtenue sur le canal vert (respectivement du le canal bleu par rapport au canal vert) (Figure 4.22);

- En moyennant les champs de déviation des canaux de couleur sur une région de l'espace et dans le temps, on corrige les aberrations chromatiques sur toutes les images (Figure 4.23). La *couche d'adhésion* pouvant faire l'objet d'une orientation particulière, la correction est faite par extrapolation dans ces régions et non sur la moyenne locale contrairement au reste de l'image (Figure 4.24);
- Enfin, on vérifie que ces champs vectoriels sont bien indicatifs de la polarité des particules en mesurant la distribution de l'angle entre d'une part le déplacement d'une particule loin des parois et d'autre par le *red-shift* (respectivement *blue-shift*) de cette particule corrigé de l'aberration chromatique (Figure 4.25 droite). On obtient que le *red-shift* n'est pas corrélé à la polarité (distribution angulaire uniforme), mais que le *blue-shift* l'est (distribution angulaire majoritairement antiparallèle). Le platine réfléchissant plus le bleu que l'or, cette observation est cohérente avec des colloïdes se propulsant or vers l'avant. On utilise donc le *blue-shift* comme mesure statistique de la polarité des particules.

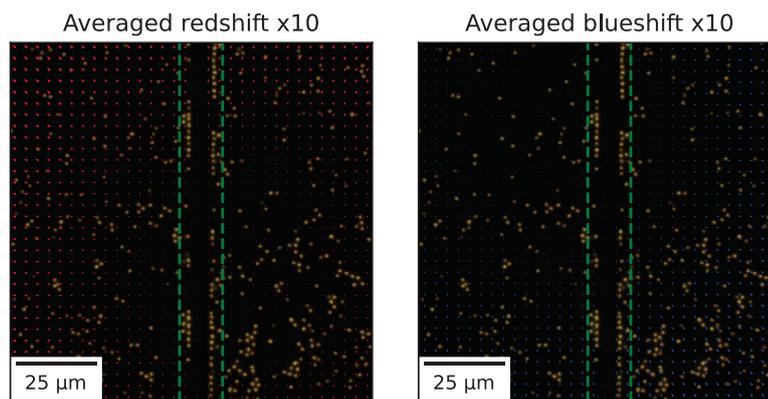


FIGURE 4.23 – Moyenne temporelle des aberrations chromatiques du *red-shift* (flèches rouges) et du *blue-shift* (flèches bleues) sur une grille dont les éléments font $3,5 \mu\text{m}$ de côté. La longueur des flèches est multipliée par un facteur 10. Les lignes vertes verticales délimitent la région contenant les parois de verre.

On note que le *red-shift* et le *blue-shift* sont majoritairement antiparallèles (Figure 4.25 gauche). Pourtant, le *red-shift* n'est pas une bonne mesure de la polarité. En effet, l'or réfléchit de façon quasiment identique le rouge et le vert ce qui fait une faible différence de mesure *red-shift* qui se noie dans le bruit après correction de l'aberration. La mesure doit se faire dans les régions les plus diluées possible pour ne pas avoir d'effets de chocs entre colloïdes. Ici dans les expériences pour $\phi > 0,08$ dans le *bulk*.

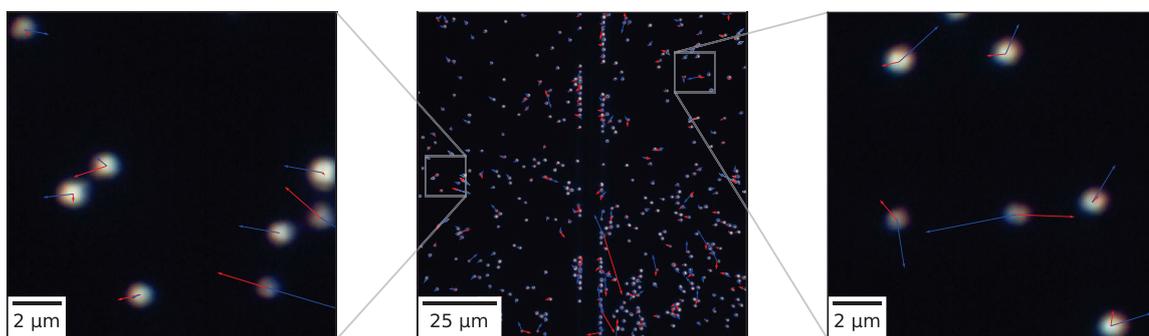


FIGURE 4.24 – Champs vectoriels du *red-shift* (flèches rouges) et du *blue-shift* (flèches bleues), corrigés de l’aberration chromatique, superposés à l’image expérimentale après équilibrage des blancs. La longueur des flèches est multipliée par un facteur 100.

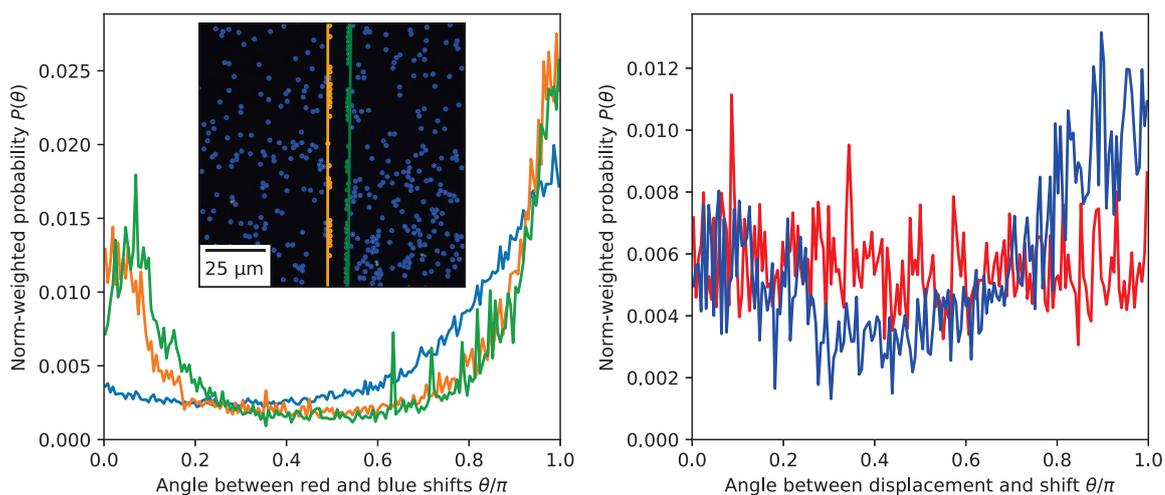


FIGURE 4.25 – (À gauche) Distribution moyennée sur les particules et le temps de l’orientation relative du *red-shift* et du *blue-shift* corrigés des aberrations chromatiques pour une même particule. La courbe bleue correspond à des particules dans le *bulk*, l’orange au mur gauche et le vert au mur droit. (À droite) Distribution moyennée sur toutes les particules et dans le temps de l’orientation relative du déplacement d’une particule sur la durée $\delta t = 100$ ms et des champs vectoriels *red-shift* (en rouge) et *blue-shift* (en bleu).

5 VERS LA MICRORHÉOLOGIE DES COLLOÏDES JANUS

Comme vu dans le chapitre introductif (Chapitre 1), la pression, c'est à dire la contrainte normale, n'est pas univoque dans les systèmes *actifs*. D'autre part, STENHAMMAR et al. [26] montrent que le coefficient de diffusion *effectif* varie avec la densité tel que $D_{\text{eff}} = D_0(1 + v(\rho)^2\tau_r/2)$ en 2D. En écrivant la relation de Stokes-Einstein, on ne sait pas si la prise en compte de la densité doit se faire dans la température *effective* T_{eff} ou dans la viscosité η . On sait que la présence des colloïdes fait augmenter la viscosité d'une suspension [141] mais quelle est l'influence de la propulsion sur la viscosité, autrement dit sur la contrainte tangentielle? LÓPEZ et al. [11] ont pu mesurer des viscosités nulles voire négatives. Est-ce qu'une assemblée de colloïdes Janus présente des propriétés similaires? Et, qu'en est-il des propriétés mécaniques d'un solide *actif*? Ces questions nous conduisent à développer des expériences de microrhéologie afin de déterminer le tenseur des contraintes de notre système *actif*.

Ce chapitre met en place un certain nombre d'outils permettant de faire de la microrhéologie à l'aide d'un microrhéomètre magnétique. Il s'agissait initialement de mon sujet de thèse avant que la pandémie la réoriente vers les phénomènes de mouillage et la thermodynamique des systèmes *actifs*. En effet, durant le premier confinement, j'ai principalement fait de la bibliographie sur la microrhéologie en particulier à l'aide de dispositifs magnétiques qui sont les plus appropriés pour notre système. Ensuite, de retour au laboratoire, j'ai pu me familiariser avec le microrhéomètre que l'équipe avait conçu par le passé durant le stage de Mickaël Dos Santos. Cela m'a guidé dans le choix d'un intrus magnétique et de voir les limites de ce montage. Enfin, avec Mathieu Leocmach et Gilles Simon, nous avons commencé la construction d'un nouveau microrhéomètre magnétique à fort gradient. Malheureusement, celui-ci a pris du retard dans sa fabrication à cause de la pandémie puis est devenu de moins en moins un impératif à mesure que le nouveau sujet d'étude se développait. Entre-temps un nouveau doctorant, Guillaume Duprez, a commencé à étudier la rhéologie cinématique (sans mesure de force) de systèmes *actifs*. On peut espérer que d'autres continueront à l'avenir sur la microrhéologie magnétique grâce au dispositif que j'ai aidé à élaborer. Ce chapitre relate mes avancées durant la thèse de la mise en place du nouveau microrhéomètre magnétique.

5.1 BIBLIOGRAPHIE : MICRORHÉOLOGIE DE SUSPENSIONS COLLOÏDALES

Pour mesurer les propriétés mécanique d'un système, il est souvent possible de lui appliquer une contrainte macroscopique et d'observer sa déformation. Mais cette méthode ne

convient pas à de nombreux systèmes comme par exemple pour sonder l'intérieur de cellules isolées, ou les monocouches de colloïdes. On réalise alors la mesure à l'échelle microscopique. Cette famille de méthode se nomme la microrhéologie.

Cette partie donne quelques bases de la microrhéologie ainsi que quelques exemples de comportements de suspensions colloïdales.

5.1.1 MICRORHÉOLOGIE ACTIVE ET PASSIVE

Les termes « actif » et « passif » n'ont pas du tout le même sens que pour les systèmes auto-propulsés. Ces termes désignent la façon dont est stimulé mécaniquement un milieu du point de vue de l'opérateur. Les termes ne seront pas mis en italique contrairement à lorsqu'ils qualifient la propulsion.

On a tendance à distinguer deux types de microrhéologie par rapport à la sollicitation imposée. La microrhéologie la plus directe, consiste à placer une sonde de taille micrométrique et d'étudier sa diffusion [142]. Cette méthode est dite passive car elle ne nécessite pas de stimulation de la part du manipulateur. C'est l'agitation thermique qui se charge de mettre en mouvement la particule. Si la sonde est une bille on peut utiliser la relation de Stokes-Einstein généralisée avec une viscosité effective [141, 143, 144]. Cette méthode est rapidement limitée car si l'élasticité du milieu est trop importante (la température pouvant généralement ne pas être changée) alors l'amplitude des mouvements est limitée ce qui ne permet pas de sonder proprement le milieu. C'est pour cela que s'est développée la microrhéologie active. Dans ce cas la sonde subit une force extérieure qui la déplace. Tout comme en rhéologie macroscopique, on peut travailler à faibles déformations et ainsi obtenir la réponse mécanique linéaire du système, c'est à dire son comportement viscoélastique; ou à grandes déformations pour sonder la réponse mécanique non linéaire du système. Je détaille dans la partie suivante les différents types de sollicitation possibles.

5.1.2 MODES DE SOLLICITATION EN MICRORHÉOLOGIE ACTIVE

On peut distinguer le mode de sollicitation selon trois critères : la nature de mouvement, le régime du mouvement et la grandeur imposée.

5.1.2.1 Nature du mouvement

La perturbation d'un système par microrhéologie peut se faire par mouvement de translation [145] ou bien par mouvement de rotation [146].

5.1.2.2 Régime du mouvement

La stimulation peut être en régime continu ou en régime sinusoïdal forcé (RSF). Si le RSF est limité à de faibles déformations, on peut réaliser une analyse fréquentielle des modules de cisaillement. À plus grandes déformations, une analyse non-linéaire est nécessaire [147].

5.1.2.3 Grandeur imposée

Étudiant des perturbations mécaniques, on peut imposer un déplacement, une vitesse, ou une force en fonction du dispositif. On mesure alors les autres grandeurs. On remarquera que si le milieu est newtonien alors la loi de Stokes garantit une équivalence entre force et vitesse imposée. Le même raisonnement est valable pour le triptyque déplacement angulaire, vitesse de rotation et couple.

Pour les fluides complexes, si la loi de Stokes généralisée est valide, alors on peut se placer dans des conditions similaires. Pour des perturbations faibles où la réponse est linéaire, le système peut avoir un comportement proche de d'oscillateur amorti ZELL et al. [146]. Dans ces conditions, l'existence d'un déphasage entre la force (resp. torque) et vitesse (resp. vitesse de rotation), permet de renseigner sur le coefficient de friction sur la sonde et donc sur la viscosité effective. Il faut veiller à ne pas imposer une sollicitation trop forte ou rapide au risque de perdre le déphasage.

Je vais maintenant aborder quelques relations entre force et vitesse attendues pour les suspensions colloïdales. Je décris au préalable quelques effets sur la friction à prendre en compte lorsqu'on étudie des systèmes colloïdaux à proximité de parois.

5.1.3 EXEMPLES DE COMPORTEMENTS ATTENDUS POUR LES MILIEUX COLLOÏDAUX THERMIQUES

Dans les suspensions, il est important de distinguer les situations diluées de celles proche ou à la compaction maximale (*jamming*) qui ont des comportements très différents.

5.1.3.1 Viscosité de suspensions colloïdales en dessous du *jamming*

Cette sous partie ne concerne que des écoulements de Stokes (bas nombre de Reynolds) L'expression de Stokes pour la friction d'un fluide est déterminées à grande distance des parois. Dans ces conditions la force et la vitesse de la sonde sont reliées linéairement.

FRICION VISQUEUSE D'UNE SPHÈRE À PROXIMITÉ D'UNE PAROI Lorsque une bille de rayon R se déplace à vitesse \vec{v} dans un fluide Newtonien de viscosité dynamique η pour un écoulement rampant (bas nombre de Reynolds et approximation des écoulements stationnaires) et loin des parois, la bille subit une force de frottement, dite force de Stokes, telle que :

$$\vec{F}_{\text{Stokes}} = -6\pi R\eta\vec{v} \quad (5.1)$$

Néanmoins, lorsqu'une bille est à proximité d'une paroi, la force de frottement est plus importante et ne suit plus la force de Stokes. En notant ϵ , le rapport entre la distance entre l'extrémité de la bille à la paroi par le rayon de la bille, GOLDMANS et al. [148] ont démontré

une expression de cette force de frottement comme une correction de la force de Stokes en fonction du paramètre ϵ . Dans le cas général, la force de frottement \vec{F} est telle $\vec{F} = f\vec{F}_{\text{Stokes}}$. Pour un plan parfaitement lisse et une bille parfaitement lisse ne présentant qu'un mouvement de translation parallèle à la paroi, GOLDMANS et al. [148] ont pu déterminer avec assez bonne fiabilité pour des valeurs de ϵ comprises entre 10^{-3} à 0,4, un développement asymptotique de f , tel que :

$$f = -\frac{8}{15} \ln \epsilon + 0,9588 \quad (5.2)$$

On constate que lorsque on diminue d'une décade la valeur de ϵ , la force de frottement augmente d'environ une fois la valeur de la force de Stokes. Bien évidemment, cette expression ne décrit pas proprement le comportement pour des valeurs de ϵ au dessus de 0,4 où f change de dépendance en ϵ et tend lentement vers 1 à mesure que ϵ croit. Il existe d'autres corrections à la force de Stokes et au couple de force dans le cas où la bille tourne que je ne détaillerai pas ici [148]. Depuis 1967, ce modèle a été confirmé et affiné pour des paramètres ϵ encore plus petits [149] et pour prendre compte un éventuel écoulement de fluide entraînant la bille [99, 150].

L'augmentation de friction n'est pas liée à la suspension colloïdale mais cette correction est à prendre en compte en pratique si on sonde au voisinage de parois. La partie suivante se focalise sur la viscosité de suspensions colloïdales.

VISCOSITÉ D'UNE SUSPENSION COLLOÏDALE Une suspension colloïdale a une viscosité dynamique supérieure à celle du fluide pur η . Différentes mesures ont été réalisées depuis les années 1970 afin de donner une évolution de la viscosité de la suspension colloïdale en fonction de la fraction volumique en colloïdes ϕ [141, 151]. Nous décrivons ici un développement limité de la viscosité dans le cas des fréquences basses et pour des fractions volumiques inférieures à la valeur critique de *jamming* de 0,64 en 3D. On a :

$$\eta(\phi) = \eta \left(1 + \frac{5}{2} \phi + 5,92 \phi^2 \right) \quad (5.3)$$

FRICION DANS LES SYSTÈMES ACTIFS La microrhéologie des systèmes *actifs* est encore à ce jour assez rare d'où la volonté d'en faire dans notre équipe. On peut néanmoins citer les travaux de KNEŽEVIĆ et al. [152] qui montrent par des simulations numériques qu'une sonde en translation à faible nombre de Peclet subit une force augmentant sous-linéairement en nombre de Peclet; tandis qu'à haut nombre de Peclet, la force est linéaire en vitesse comme pour le cas *passif*.

5.1.3.2 Friction de suspensions colloïdales au voisinage du *jamming*

Dans cette partie, je résume très brièvement des résultats de la littérature dans le cas de suspensions sollicitées à bas nombre de Reynolds à proximité du *jamming* où les propriétés

deviennent singulières.

Que ce soit dans les simulations ou dans les expériences, les auteurs décrivent trois régimes de stimulation des suspensions colloïdales *passives* proche du *jamming* [153-157]. À force faible les suspensions ont un comportement de fluide à seuil : la réponse de la suspension est élastique et la suspension ne s'écoule pas. Au dessus de ce seuil, elle est capable de s'écouler. À faible nombres de Péclet (rapport entre le travail imposé sur l'énergie thermique), la force a une dépendance linéaire en vitesse; tandis qu'à haut nombres de Péclet, la force a une dépendance quadratique.

Concernant, les systèmes *actifs* il existe peu de cas à l'exception des simulation de REICHHARDT et REICHHARDT [158] qui ont analysé l'évolution de la vitesse de la sonde à force imposée pour différentes activités. Ils montrent une diminution de la vitesse lorsqu'il y a des phases denses comme lors d'une MIPS mais ne déterminent pas la dépendance en vitesse de la force.

Il reste donc beaucoup à faire sur l'élucidation des propriétés mécaniques des systèmes *actifs*. Quels sont les types de montages possibles pour la microrhéologie active ?

5.1.4 DISPOSITIFS PERMETTANT DE FAIRE DE LA MICRORHÉOLOGIE ACTIVE

J'expose ici trois grandes catégories de montages pour faire de la microrhéologie active.

5.1.4.1 Montages mécaniques

Les montages mécaniques sont les plus aisées à construire et ont été les premiers implémentés dans l'équipe. En effet, Natsuda Klongvessa a déjà réalisé quelques essais de microrhéologie à l'aide d'une bille de verre microscopique tombant sous son propre poids. L'inconvénient majeur de cette technique est que la bille se déplace le long du gradient de densité du sédiment, ce qui rend le traitement plus complexe. Actuellement Guillaume Duprez utilise un micro-manipulateur et une micropipette forgée de façon à avoir une pointe plate de taille micrométrique qui peut être déplacée à vitesse constante perpendiculairement au gradient de densité du sédiment. Cette méthode permet d'avoir un peu plus de contrôle mais ne fournit pas d'informations sur la force puisque la micropipette est très rigide. Les seuls renseignements obtenus sont donc cinématiques.

5.1.4.2 Montages Optiques

Les pinces optiques sont la deuxième méthode de choix car ce sont des dispositifs assez courants pour mesurer des forces ou déplacer des objets microscopiques. On peut générer des forces de l'ordre du piconewton [159-161].

Natsuda Klongvessa a essayé par le passé de déplacer une bille de verre sonde par pinces optiques au sein d'un sédiment de particules d'or pur mais la technique s'est montrée incompatible avec ce système. En effet, en présence d'eau oxygéné les colloïdes d'or ont tendance à se regrouper autour de la bille sonde ce qui empêche une sollicitation propre du milieu. Ce

phénomène pourrait être causé par une photo-catalyse du peroxyde d'hydrogène à la surface de l'or. Les colloïdes seraient alors attirés par auto-diffusiophorèse et auto-électrophorèse vers le centre du piège optique.

5.1.4.3 Montages magnétiques

Il existe une multitude de montages magnétiques mais pour pouvoir les présenter, je vais introduire avant plusieurs notions de magnétisme. Ils seront présentés en partie 5.2.8.

5.2 BIBLIOGRAPHIE : FORCE MAGNÉTIQUE APPLIQUÉE À UNE SONDE

Cette partie expose des bases du magnétisme afin d'arriver à la force magnétique appliquée à une bille paramagnétique ou ferromagnétique dans le but de comprendre le fonctionnement de microrhéomètres magnétiques.

Un champ magnétique est généré lorsque des charges électriques sont en mouvement. Un mouvement des charges ne signifie pas nécessairement qu'il y a un courant électrique. Bien que les matériaux conducteurs disposent de charges libres pouvant engendrer un champ magnétique dépendant du courant, l'ensemble des matériaux disposent d'électrons liés qui peuvent engendrer un champs magnétique en fonction de leurs propriétés électroniques.

5.2.1 AIMANTATION DE LA MATIÈRE

De façon générale, un matériau dans le vide est sensible à un champ d'excitation magnétique extérieur \vec{H}_0 . En sa présence, il va présenter un champ magnétique interne \vec{H} et une aimantation \vec{M} . La réponse du matériau va être un champ d'induction magnétique \vec{B} tel que [162] :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (5.4)$$

avec μ_0 la perméabilité magnétique du vide qui vaut $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m.

Dans le cas général, le champ d'excitation interne \vec{H} a deux contributions [162] :

- Le champ d'excitation externe \vec{H}_0 ;
- Et, un champ d'excitation démagnétisant \vec{H}_d qui dépend de la forme géométrique de l'objet via le facteur démagnétisant N (matrice d'ordre 3) et de l'aimantation \vec{M} tel que $\vec{H}_d = -N\vec{M}$.

On peut donc ré-exprimer le champ d'induction \vec{B} et le champ d'excitation \vec{H} comme :

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 + (1 - N)\vec{M}) \quad (5.5a)$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 - N\vec{M} \quad (5.5b)$$

En pratique l'aimantation \vec{M} d'un matériau est obtenue en exerçant un champs d'excitation magnétique extérieur \vec{H}_0 à l'aide d'une bobine et en mesurant une grandeur dépendant du champ d'induction magnétique \vec{B} en réponse. La différence permet de remonter à l'aimantation en corrigeant par le facteur démagnétisant. L'aimantation étant une propriété volumique donc intensive, la connaissance de la quantité de matériau aimanté pour la mesure n'est uniquement nécessaire si la grandeur mesurée par la technique est extensive.

5.2.2 RELATION CONSTITUTIVE D'UN MATÉRIAU

Dans le cas où un matériau a une réponse linéaire, l'aimantation \vec{M} est lié au champ d'excitation interne \vec{H} par une relation tensorielle à l'aide de la susceptibilité magnétique χ_m , tel que :

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (5.6)$$

Il en résulte que le champ d'induction \vec{B} s'exprime :

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad (5.7)$$

où μ est la perméabilité magnétique du matériau et $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi_m$ est la perméabilité relative du matériau. Si le matériau est homogène et isotrope, μ est un scalaire.

En pratique, on veut plutôt connaître la relation entre l'aimantation \vec{M} qui dépend du champ d'excitation interne \vec{H} et le champ d'excitation extérieur \vec{H}_0 . On a la relation suivante d'après les équation (5.7),(5.5a) et (5.5b) :

$$\mu_0(\vec{H}_0 + (1 - N)\vec{M}) = \mu(\vec{H}_0 - N\vec{M}) \quad (5.8)$$

ainsi :

$$(\mu - \mu_0)\vec{H}_0 = ((1 - N)\mu_0 + N\mu)\vec{M} \quad (5.9)$$

Il est indispensable de connaître N si on veut pouvoir déterminer l'expression de l'aimantation en fonction de \vec{H}_0 .

5.2.3 FACTEUR DÉMAGNÉTISANT

On trouve habituellement les valeur des facteurs données pour les géométries usuelles pour des objets placées dans des milieux de perméabilité infiniment proche de celle du vide μ_0 [162]. On peut remarquer que pour un tore, un parallélépipède ou un cylindre pris dans l'axe de révolution, le facteur démagnétisant N est nul : le champ d'excitation externe et interne sont identiques.

En revanche pour une sphère, ce n'est pas le cas. La résolution exacte à partir des équations de Maxwell en magnétostatique [163] [164], permet de démontrer que le facteur démagnétisant peut être assimilé à un scalaire par invariance selon les axes et vaut pour la sphère $N = \frac{1}{3}$. On trouve d'après l'équation (5.9) que :

$$\vec{M} = \frac{3(\mu - \mu_0)}{\mu + 2\mu_0} \vec{H}_0 = \frac{3(\mu - \mu_0)}{\mu + 2\mu_0} \frac{\vec{B}_0}{\mu_0} \quad (5.10)$$

où $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}_0$, le champ magnétique d'induction externe.

5.2.4 MOMENT MAGNÉTIQUE ET DIPÔLE MAGNÉTIQUE

L'aimantation, grandeur volumique, est une grandeur locale dans le cas général. Un matériau d'aimantation \vec{M} présente un moment dipolaire \vec{m} qui est l'intégrale sur le volume V de l'objet. Dans le cas d'un matériau homogène et isotrope, on a simplement :

$$\vec{m} = V\vec{M} \quad (5.11)$$

Un moment magnétique étant analogue à un dipôle électrostatique, on peut le qualifier également de dipôle magnétique et attribuer des équivalents de charges magnétiques pour la résolution de phénomènes magnétiques comme nous le verrons par la suite. Un dipôle magnétique est capable d'exercer un champ d'excitation magnétique autour de lui qui dépend de la distance et de l'orientation par rapport à ce dipôle.

Les entités subatomiques comme les électrons, présentent des moments magnétiques qui ont une origine quantique (moment magnétique de spin et moment cinétique orbital). La résultante de ces moments est à l'origine de l'aimantation que présentent certains matériaux lorsqu'ils ne sont pas parcourus par des courants. C'est ce que je détaille dans la partie suivante.

5.2.5 MAGNÉTISMES DE MATÉRIAUX

Les matériaux peuvent être catégorisés en fonction de leur structure électronique et leur comportement face à un champ d'excitation magnétique \vec{H} . De façon générale, les matériaux ont une aimantation qui croît en norme en fonction l'intensité du champ \vec{H} jusqu'à arriver à saturation lorsque le champ est trop intense. On détaillera les trois comportements suivants [165] : diamagnétique, paramagnétique et ferromagnétique. Il existe deux autres types de matériau qu'on ne détaillera pas.

LE DIAMAGNÉTISME Un matériau diamagnétique a tous ses électrons appariés (moment de spin total nul et moment cinétique total nul). Son aimantation en absence de champ est nulle. En présence d'un champs d'excitation \vec{H} , il s'aimante faiblement en s'opposant au champ magnétique. Sa susceptibilité magnétique est négative et de l'ordre de -10^{-5} .

LE PARAMAGNÉTISME Un matériau paramagnétique possède des électrons non appariés dont leur moment magnétique est distribué de façon aléatoire dans l'espace. En absence de champ, l'aimantation est nulle. En présence d'un champ d'excitation \vec{H} , il s'aimante dans le sens du champ mais n'est pas capable de retenir une aimantation si le matériau est retiré du champ d'excitation. Sa susceptibilité magnétique est positive et de l'ordre de 10^{-5} .

LE FERROMAGNÉTISME Un matériau ferromagnétique possède des électrons non appariés dont les moments magnétiques ne sont pas distribués de façon aléatoire. Au dessus d'une certaine température dite de Curie T_C , l'orientation des moments magnétiques est aléatoire dans tout le matériau. Il est paramagnétique. En dessous de T_C , les moments magnétiques sont capables d'interagir entre eux par couplage ferromagnétique pour s'orienter tous dans le même sens dans un microcristal (domaine de Weiss) présentant une aimantation non nulle.

Un matériau ferromagnétique préparé après refroidissement en dessous de la température de Curie en absence de champs magnétique extérieur, présente un pavage de l'espace en domaine de Weiss dont chaque domaine a une aimantation aléatoire. Le matériau a dans son ensemble une aimantation qui est en moyenne nulle. Sa susceptibilité magnétique est importante et généralement très au dessus de l'unité.

En revanche, si on expose un matériau ferromagnétique non aimanté à un champ d'excitation \vec{H}_0 , le matériau va s'aimanter dans le même sens que le champ. Pour des champs suffisamment intenses où le matériau présente une saturation de son aimantation, tous les domaines de Weiss ont leur aimantation colinéaire et dans le même sens. Si on retire le matériau du champ \vec{H}_0 dans cet état d'aimantation, l'aimantation ne s'annule pas de nouveau contrairement à un matériau paramagnétique. Les couplages ferromagnétiques entre les électrons permettent de conserver les aimantations entre domaines de Weiss voisins colinéaires et de même sens. Il en résulte que le matériau présente une aimantation qui persiste, dite aimantation rémanente et donc un moment magnétique rémanent. Un matériau ferromagnétique aimanté est qualifié d'aimant permanent.

5.2.6 DIPÔLE MAGNÉTIQUE SOUS UN CHAMP MAGNÉTIQUE \vec{B}_0

Dans cette partie, on considérera un dipôle magnétique de moment \vec{m} dans l'air soumis à un champ d'induction externe \vec{B}_0 .

De façon analogue à un dipôle électrique, un dipôle magnétique est sensible au champ magnétique et va pouvoir s'orienter ou subir une force sous ses effets. L'analogie des charges magnétiques permet de démontrer les expressions de la force magnétique et du couple que subit un dipôle magnétique. Un dipôle magnétique \vec{m} dans un champ magnétique \vec{B}_0 présente [166] :

— Une énergie potentielle magnétique E_p telle que :

$$E_p = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0 \quad (5.12)$$

— Un couple magnétique $\vec{\Gamma}$ tel que :

$$\vec{\Gamma} = \vec{m} \wedge \vec{B}_0 \quad (5.13)$$

— Et, une force magnétique \vec{F} telle que :

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}(E_p) = \vec{\nabla}(\vec{m} \cdot \vec{B}_0) \quad (5.14)$$

On remarquera que pour des dipôles paramagnétiques et ferromagnétiques, la présence d'un champ magnétique oriente le dipôle selon le champ et le soumet à une force dans le sens du gradient croissant du champ magnétique. Pour faire de la microrhéologie, il faut utiliser un matériau paramagnétique ou ferromagnétique en fonction des propriétés recherchées. L'usage de matériau ferromagnétiques aimantés permet d'obtenir de grandes forces mais l'échantillon ne peut contenir qu'une seule sonde aimantée. Dans le cas contraire les objets aimantés vont s'associer de façon difficilement réversible à l'échelle microscopique.

5.2.7 COMPARAISON ENTRE UN DIPÔLE PERMANENT ET UN DIPÔLE INDUIT SOUS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

Un dipôle permanent est considéré indépendant du champ magnétique environnant. La force magnétique exercée sur le dipôle a une dépendance linéaire au gradient du champ magnétique à faible champ. En effet, en développant le gradient sur le produit scalaire dans l'expression de la force \vec{F} pour un moment magnétique constant \vec{m} , on a alors :

$$\vec{F} = (\vec{m} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 \quad (5.15)$$

À l'inverse, un dipôle induit ne possède un moment magnétique qu'en présence d'un champs magnétique. Dans le cas d'une réponse linéaire, le moment est proportionnel au champ magnétique. Il en résulte qu'un dipôle induit a une réponse en gradient du carré du champ et la force magnétique \vec{F} est telle que :

$$\vec{F} \propto (\vec{B}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 \quad (5.16)$$

On remarquera que pour un dipôle induit instantanément, comme le moment est toujours colinéaire au champ magnétique, le couple $\vec{\Gamma}$ est toujours nul. Un dipôle magnétique induit instantanément ne peut pas tourner si le champ change de direction, il s'aimante dans la nouvelle direction du champ. En pratique, il y a toujours un temps de réponse non nul du dipôle induit, ce qui permet à un champ variant rapidement d'exercer un couple. Toutefois il est plus efficace de travailler avec un dipôle permanent, en particulier quand on veut réaliser des rotations lentes.

Concernant les translations, utiliser un dipôle permanent permet d'avoir un contrôle plus aisé d'un objet aimanté par détermination du gradient du champ magnétique local. Néanmoins, un dipôle induit n'est pas pour autant inutile : la dépendance en gradient du champ

quadratique permet, lorsque les gradients sont intenses, d'exercer des forces très localisées conduisant à la confection de pinces magnétiques [167] que je détaille dans la partie suivante sur les exemples de montages magnétiques pour la microrhéologie.

5.2.8 EXEMPLES DE MONTAGES MAGNÉTIQUES

Il existe une multitude de montages magnétiques. Je vais détailler ici trois cas classiques : les dispositifs pour la translation 1D, les dispositifs pour la rotation en 2D et les pinces magnétiques 2D/3D.

GÉNÉRATION DE CHAMPS MAGNÉTIQUES À FAIBLES GRADIENTS : TRANSLATION 1D Pour exercer un champ constant dans une direction donnée, on utilise des bobines de Helmholtz. Il s'agit d'une paire de bobines dont l'axe de révolution est confondu et dont le champ magnétique produit est orienté dans le même sens (configuration en parallèles). Pour être classifiées de Helmholtz, le rayon des bobines doit être supérieur ou égal à la distance séparant les bobines pour pouvoir ainsi générer un champ assez constant dans l'espace séparant les bobines où se trouvera l'échantillon d'intérêt.

Dans l'expérience de rhéologie interfaciale menée par Brooks et al. [145], une paire de bobines de Helmholtz génèrent un champ constant permettant d'orienter un bâtonnet (fil de fer aimanté) selon le champ. Une autre paire est disposée en antiparallèle, c'est à dire générant des champs de sens opposés, ce qui permet de soumettre un gradient de champ magnétique. Ce gradient permet de mettre en mouvement le bâtonnet dans le sens du gradient. Grâce à ce dispositif, on est capable de produire un mouvement de translation dans la direction du bâtonnet et dans les deux sens.

GÉNÉRATION DE CHAMPS MAGNÉTIQUES TOURNANT DE NORME CONSTANTE : ROTATION D'OBJETS Pour faire de la microrhéologie interfaciale rotative, ZELL et al. [146] utilisent un microdisque fabriqué par photolithographie et rendu ferromagnétique par dépôt d'une couche de nickel qui sera magnétisée sous l'action d'un fort champ magnétique. Le mouvement de rotation est induit en exerçant un champ magnétique tournant à l'aide de deux paires de bobines dont les axes de révolution de la paire sont confondus et dont les paires sont disposées selon deux axes orthogonaux. Chaque bobine est alimentée par des courants alternatifs en quart de phase. Cela fournit un champ magnétique tournant de norme constante.

GÉNÉRATION DE CHAMPS MAGNÉTIQUES À FORTS GRADIENTS : PINCES MAGNÉTIQUES Depuis une vingtaine d'années, de nombreux dispositifs magnétiques ont été construits pour pouvoir générer des pinces magnétiques. Il s'agit d'un analogue de pinces optiques mais reposant sur l'application de gradients de champs magnétiques. Si la sonde à manipuler possède un moment magnétique permanent, les gradients de champ magnétique suffisent. Par contre, si la sonde est (super)paramagnétique, il faut également appliquer un champ magnétique élevé

pour engendrer le moment magnétique qui réagira aux gradients de champ. ZHANG et al. [167] et ZHANG et MENQ [168] parviennent à cela en utilisant un montage très particulier. Chaque axe est contrôlé par une paire de bobines dont leur coeur est traversé par un matériau, le μ -métal, de grande perméabilité qui s'étend en pointe vers la position de l'échantillon (Figure 5.1). Ces coeurs sont aussi reliés entre eux à l'extérieur afin éviter les perturbations magnétiques extérieures mais aussi d'accroître fortement le champ de chaque bobine individuellement en concentrant les lignes de champs et en les bouclant avec les autres bobines. Bien que la réponse du μ -métal soit très bonne vis à vis du champ, il a une saturation de l'ordre de 0,9 T qui limite le champ maximal qui peut être généré. Les pinces magnétiques fonctionnent avec des sondes ayant une très forte perméabilité magnétique sans être aimantées de façon permanentes. Elles nécessitent donc des sondes superparamagnétiques ou ferromagnétiques non aimantées.

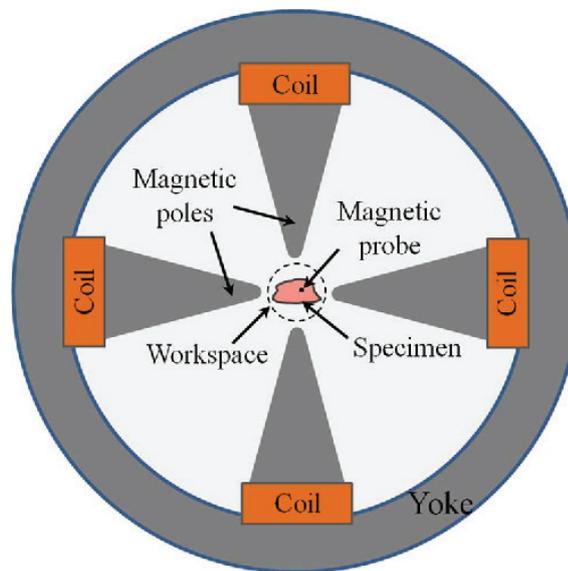


FIGURE 5.1 – **Schéma d'un dispositif 2D de pinces magnétiques** Le dispositif est constitué d'une paire de bobines par axe et d'un matériau de forte perméabilité magnétique qui relie les coeurs de bobines entre elles et dont les pointes sont à proximité de l'échantillon au centre. Image extraite de l'article de ZHANG et MENQ [168].

Dans les dispositifs de pinces magnétiques, chaque pointe peut être assimilée à une charge magnétique ce qui permet un traitement mathématique aisé du champ à proximité du centre du montage. À l'inverse des pinces optiques où le champ est le plus fort au centre du piège, les pinces magnétiques ont leur champ le plus fort vers les pointes du montage. Cela conduit à des dérives de la sonde hors du point de consigne ce qui nécessite une calibration et le développement de rétrocontrôles pour pouvoir maintenir la position de consigne.

Depuis les modèles mathématiques et les retrocontrôles ont été affinées pour pouvoir travailler en 3D en imposant des forces ou les vitesses de stimulation désirées [169-171]. On parvient aujourd'hui à appliquer des forces jusqu'à 120 pN avec une résolution de 4 pN. Les pinces magnétiques constituent une très bonne technique pour sonder les propriétés mécaniques à l'intérieur d'un objet comme une cellule, là où l'AFM ne peut pas le faire. Il est fort possible que de tels dispositifs commerciaux soient prochainement disponibles sur le marché grâce à l'avancée dans ce domaine réalisé par ces chercheurs.

Les montages magnétiques que nous avons au laboratoire se situent entre celui de ZELL et al. [146] et les pinces magnétiques. Avant de rentrer dans les détails de ces dispositifs, je vais discuter du choix de la sonde magnétique que nous avons sélectionné au regard de ses propriétés.

5.3 CHOIX DE LA SONDE MAGNÉTIQUE

Dans cette partie, j'explique le choix de la sonde qui a été retenue et détaille les propriétés magnétiques de la sonde choisie.

5.3.1 QUELLE SONDE MAGNÉTIQUE POUR LA MICRORHÉOLOGIE

Le choix de la sonde magnétique dépend des propriétés désirées. On peut se focaliser sur la forme qui va être particulièrement importante pour la microrhéologie rotative ou bien sur les propriétés magnétiques car on a vu que les particules aimantées sont particulièrement intéressantes pour la microrhéologie translationnelle et rotative.

Une première piste, dès le début de la thèse, a été de synthétiser des hématites dont le procédé de synthèse [172] permet d'obtenir diverses formes comme des cubes ou des cacahuètes (Figure 5.2 (B)) qui peuvent être utiles pour la microrhéologie rotative. Malheureusement, bien que les hématites soient réputées pour être ferromagnétiques [173], je n'ai pas réussi à les aimanter. Par ailleurs, ces sondes sont petites (500 nm) par rapport à nos particules Janus, donc ce choix de sonde a donc été laissé de côté.

La deuxième piste explorée a été de prendre des micro-aimants au néodyme commerciaux. Les micro-aimants C0005-10 (SuperMagnetMan) sont des aimants cubiques d'environ 250 μm de longueur qui sont recouverts de Nickel. Le Nickel pouvant s'oxyder dans l'eau et en présence de peroxyde d'hydrogène, il faut les protéger au préalable en les recouvrant de silanes hydrophobes [174-177]. Cependant, en pratique ces micro-aimants restent trop larges pour être utilisés comme sonde car ils occupent un peu moins de la moitié du champ de vision de notre caméra. D'autre part, leur surface est très rugueuse ce qui entraîne beaucoup de friction avec le fond de la cellule. Ces micro-aimants nous ont cependant servi à la fabrication de micro-capteurs de forces (voir partie 5.4.4).

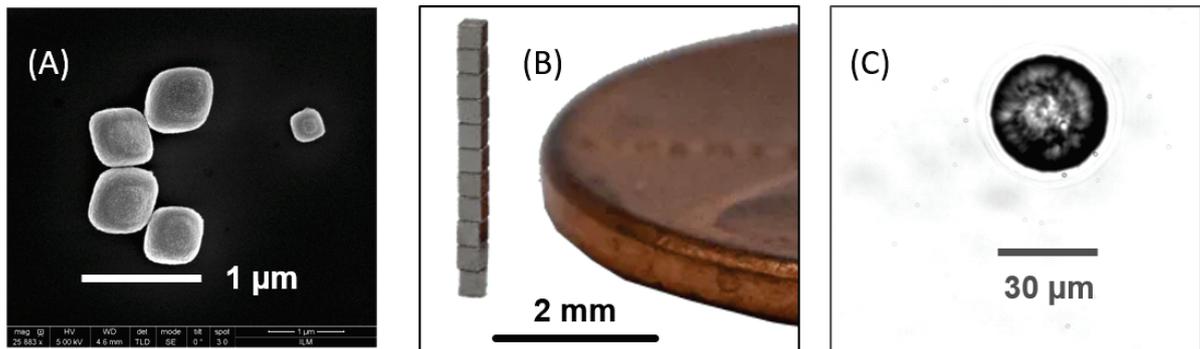


FIGURE 5.2 – **Choix de sondes pour la microrhéologie magnétique.** (A) Hématites synthétisées au laboratoire selon le protocole de SUGIMOTO et al. [172]. Observation en microscopie électronique à balayage. (B) Micro-aimants commerciaux Co005-10 (SuperMagnetMan). 11 micro-aimants sont emplilés. (C) Particule ferromagnétique CFM-300-5 (Spherotech). Observation en microscopie optique à transmission.

Enfin la dernière piste a été de suivre l'exemple des auteurs de pinces magnétiques qui utilisent des billes commerciales superparamagnétiques ou ferromagnétiques non aimantées [178]. Nous avons opté pour des particules ferromagnétiques CFM-300-5 (Spherotech) de $33,7 \mu\text{m}$ de diamètre qui nous laissent le choix de les aimanter de façon permanente ou non (Figure 5.2 (C)). Elles présentent une taille de sonde plus grande que nos colloïdes d'or, sans pour autant envahir notre champ de vision (voir partie 5.3.5). Ces particules ont peu de friction sur le fond des puits des plaques d'imagerie mais sont de forme isotrope, ce qui rend plus difficile de repérer la direction de leur moment magnétique et donc de pratiquer la microrhéologie rotative.

Les particules ferromagnétiques sont celles qui seront utilisées pour la microrhéologie magnétique. Dans les parties suivantes, je décris plus en détail leurs propriétés.

5.3.2 GÉNÉRALITÉS SUR LES PARTICULES MAGNÉTIQUES DE SPHEROTECH

Nous avons décidé de travailler avec des particules ferromagnétiques carboxylées (CFM) de la marque Spherotech. Ces particules disposent d'un coeur de latex sur lequel est déposé une couche de dioxyde de chrome elle même recouverte d'une couche de latex. Cette dernière couche, permet de protéger le dioxyde de chrome qui se dismuterait dans l'eau, mais aussi de charger la particule négativement grâce aux groupements carboxyles. *Attention : Les particules sphérotèque viennent avec 0,05 % d'azoture de sodium pour maintenir la suspension stérile. Il est important de laver au préalable les particules employées.*

5.3.3 STABILITÉ DES PARTICULES

Le dioxyde de chrome, couramment employé dans les bandes magnétique pour le stockage d'information, n'est pas stable en milieu aqueux. Dans les années 1980, ALI et al. [179] ont étudié sa dismutation dans l'eau. Ils ont, grâce aux diagrammes de Pourbaix, déterminé un domaine d'existence du dioxyde de chrome pour un pH compris entre 4 et 7. Néanmoins, même si ce domaine de stabilité existe, le dioxyde de chrome de degré d'oxydation +IV va se dissoudre puis se dismuter de façon à parvenir à un équilibre avec l'acide chromique de degré d'oxydation +VI et de l'oxyde de chrome (+III). Ce phénomène a pour conséquence : de recouvrir le dioxyde de chrome d'un oxyde stable qui ne permet cependant pas la passivation du dioxyde de chrome car sa formation est hétérogène en surface ; et d'acidifier le milieu autour d'un pH 4 où le dioxyde de chrome existe. Il a été estimé dans leurs expériences que l'équilibre peut être atteint en moins d'une heure. Si la quantité de dioxyde de chrome est suffisante, le milieu peut atteindre un équilibre où les trois degrés d'oxydation existent. En revanche, si la quantité de dioxyde de chrome est trop faible comparée au volume d'eau dans lequel il se trouve, il peut y avoir consommation totale du dioxyde de chrome et par conséquent rupture d'équilibre.

Dans le cas de nos expériences, cette dismutation serait gênante car elle change le pH de l'eau et produit des ions. Ce qui va augmenter la force ionique et par conséquent diminuer l'écrantage et favoriser l'adhésion des colloïdes entre eux et à la surface de la plaque d'imagerie. D'autre part, si les billes ferromagnétiques perdent en matière magnétique, leur moment dipolaire diminue et par conséquent les forces et les couples appliqués vont également diminuer. Heureusement, les CFM sont protégées par une couche protectrice de latex mais celle-ci peut se rompre par sonication. L'eau devient alors brune en présence d'eau oxygénée et les colloïdes Janus perdent leur stabilité. Soniquer n'est donc pas le bon moyen de séparer les CFM aimantées entre elles.

5.3.4 FORCE APPLIQUÉE SUR UNE BILLE MAGNÉTIQUE COMMERCIALE SPHÉROTECH

D'après le Handbook [180], le dioxyde de chrome est un matériau ferromagnétique de polarisation magnétique rémanente de $5,15 \times 10^{-2}$ T à 20 °C et à pression de 1 bar, ce qui correspond, en divisant μ_0 , à une aimantation rémanente de $4,10 \times 10^4$ A/m. Sa température de Curie vaut $T_C = 113$ °C.

Néanmoins, la fiche produit de Sphérotech précise une polarisation magnétique rémanente $\|\vec{J}_r\|$ voisine de 8×10^{-2} T pour les particules CFM-40-10. En négligeant, la contribution diamagnétique du latex face à celle ferromagnétique du dioxyde de chrome ; et, en admettant qu'une boule creuse a les mêmes propriétés démagnétisantes qu'une boule pleine (phénomènes de surface), on a une aimantation $\|\vec{M}_r\| = \frac{3}{2\mu_0} \|\vec{J}_r\| = 9 \times 10^4$ A/m, soit environ deux fois plus important que la valeur tabulée dans le Handbook. Nous prendrons cette valeur calculée pour la suite des calculs.

5.3.4.1 Estimation de la force exercée sur les particule CFM-300-5

Spherotech estime les fractions volumiques de dioxyde de chrome dans les billes ferromagnétiques entre 10 à 20 %. Cette fraction peut dépendre des lots de production et de l'âge des particules. On va supposer, pour le calcul, que les CFM-300-5 ont une fraction volumique en dioxyde de chrome $x_V = 15\%$. Nous allons les aimanter pour qu'elles aient un moment permanent dépendant de l'aimantation rémanente $\|\vec{M}_r\| = 9 \times 10^4$ A/m.

Pour le microrhéomètre que nous cherchons à construire, nous serons capables d'exercer des gradients de champs magnétique de l'ordre de 10 T/m. Ainsi la force magnétique \vec{F} qu'elle subira est telle que :

$$\vec{F} = x_V V (\vec{M}_r \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 \quad (5.17)$$

On a alors $\|\vec{F}\| \simeq 460$ pN. On s'attend donc à avoir des forces environ 4 fois plus grandes que celles des montages dans le cas des pinces magnétiques de WANG et al. [170].

5.3.4.2 Affinage de la force exercée sur une particules magnétique

En réalité même pour un matériau présentant une aimantation rémanente, l'aimantation va changer en fonction du champ \vec{B}_0 quelle perçoit [181]. Si le matériau est capable de s'orienter librement en fonction du champ, comme le cas des bille CFM-300-5, son aimantation va varier de son aimantation rémanente $\|\vec{M}_r\| = 9 \times 10^4$ A/m à son aimantation saturante $\|\vec{M}_s\| = 1,6 \times 10^3$ A/m sur une gamme de $\Delta B_0 = 0,25$ T. On peut en première approximation estimer une évolution linéaire de l'aimantation pour $\|\vec{B}_0\| < \Delta B_0$, ainsi :

$$\vec{M} = \vec{M}_r + \frac{\|\vec{M}_s\| - \|\vec{M}_r\|}{\Delta B_0} \vec{B} \quad (5.18)$$

Ce qui conduit à une force présentant deux termes :

$$\vec{F} = x_V V \left[(\vec{M}_r \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 + 2 \frac{\|\vec{M}_s\| - \|\vec{M}_r\|}{\Delta B_0} (\vec{B}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{B}_0 \right] \quad (5.19)$$

Au voisinage du centre magnétique, le deuxième terme sera négligeable car le champ \vec{B}_0 s'y annule. Néanmoins pour des distances de l'ordre de 0,4 mm correspondant au rayon du champ de vision de la caméra, on peut s'attendre à ce que le second terme représente 6 % du premier. Il faudra donc prendre cela en compte dans la sensibilité ou le rétrocontrôle. Une autre astuce peut être de déplacer l'échantillon de façon à toujours garder la bille magnétique au centre magnétique. On a alors plus un rétrocontrôle sur la position de la sonde mais sur la position de l'échantillon tout entier.

5.3.5 DISQUE D'EXCLUSION D'UNE CFM-300-5

La figure 5.3 schématise une sonde sphérique de rayon R et un colloïde de rayon r , tous deux posés sur le fond de la plaque d'imagerie. On voit que les colloïdes sont exclus d'un disque de rayon ρ autour de l'axe de la sonde. On démontre que :

$$\rho = \sqrt{2R \cdot 2r} - r \quad (5.20)$$

Dans le cas d'une sonde CFM-300-5 de diamètre $2R = 33,7 \mu\text{m}$ et de nos colloïdes d'or où $2r = 1,6 \mu\text{m}$, on trouve $\rho = 5,7 \mu\text{m}$ soit un disque d'exclusion équivalent à environ 7 colloïdes d'or en diamètre. Ce qui est ce qui a été constaté en pratique.

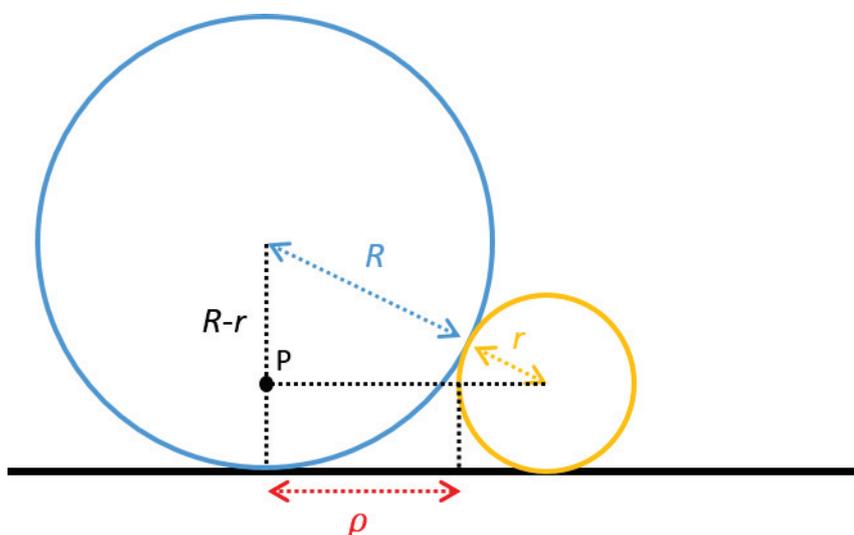


FIGURE 5.3 – **Disque d'exclusion entre deux sphères.** R est le rayon de la sonde magnétique, r le rayon d'un colloïde et ρ le rayon du disque d'exclusion qui sera visible au microscope.

La partie suivante se focalise sur les aspects manipulateurs de ce chapitre. Je détaille la mesure des champs sur le microrhéomètre magnétique qui était présent lors de mon arrivée en thèse pour en montrer quelques limites. Je relaterai l'état d'avancée de la fabrication du nouveau microrhéomètre à fort gradient.

5.4 VERS LA FABRICATION DU NOUVEAU MICRORHÉOMÈTRE À FORT GRADIENT

Cette partie est principalement axée sur la familiarisation avec le microrhéomètre magnétiques construit par Gilles Simon et Mickaël Dos Santos avant ma thèse. J'ai mesuré ses performances et en exposerai quelques limites qui nous ont conduit à construire un nouveau dispositif. Je décrirai les types d'éclairages rencontrés au cours de ma thèse jusqu'à parvenir à la version actuelle. Enfin, j'ouvrirai sur le développement de micropipettes pour la mesure de forces magnétiques en vue de la calibration des champs.

5.4.1 MICRORHÉOMÈTRE DE MICKAEL DOS SANTOS

5.4.1.1 Présentation du dispositif

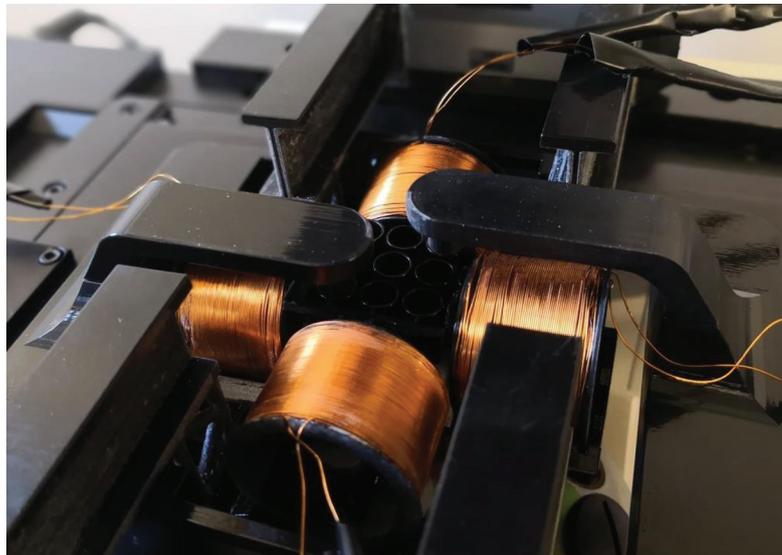


FIGURE 5.4 – Microrhéomètre magnétique construit lors du stage de Mickaël Dos Santos. Le microrhéomètre est constitué de 4 bobines disposées à chaque quart de tour et tenues par un support construit par impression 3D.

Le dispositif présent lors de mon arrivée en thèse avait été conçu par Gilles Simon et Mickaël Dos Santos sur le modèle de celui de ZELL et al. [146] utilisé par les auteurs pour faire de la microrhéologie interfaciale. Il s'agit d'un dispositif à deux paires de bobines disposées en croix, qui permettent d'imposer un champ magnétique dans un plan 2D (Figure 5.4). À l'intérieur de chaque bobine se trouve une ferrite qui permet de concentrer les lignes de champ.

5.4.1.2 Mesure des champs et gradients

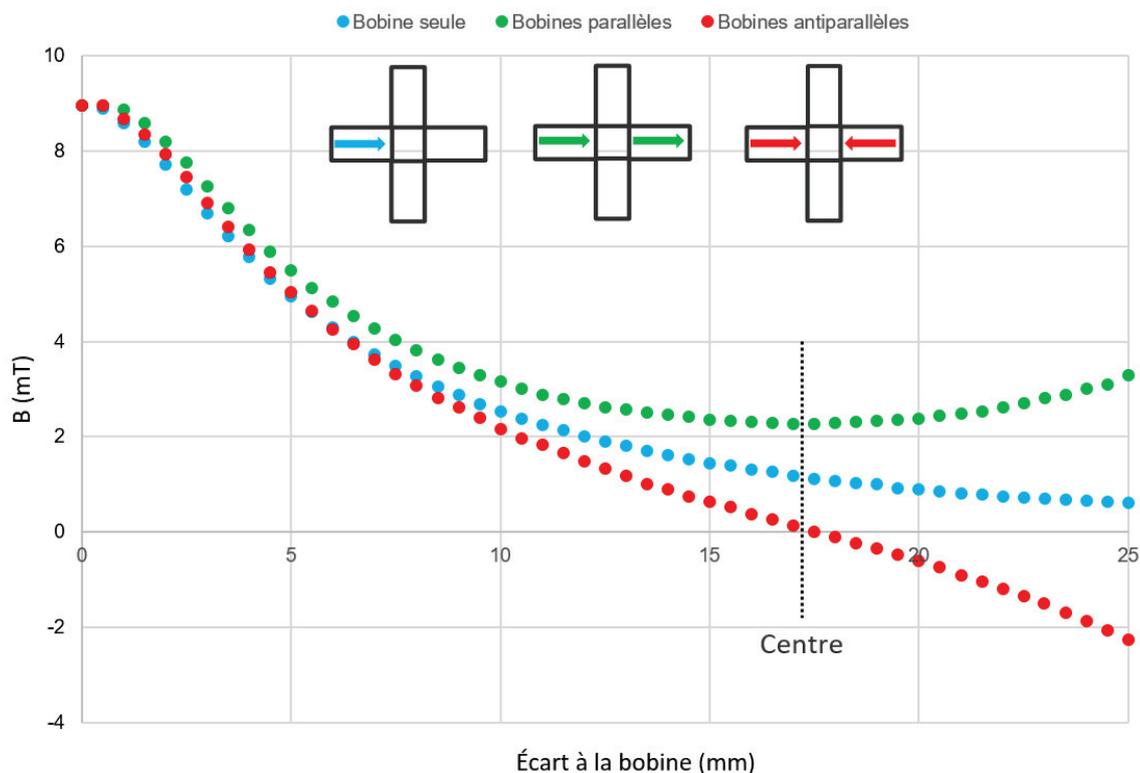


FIGURE 5.5 – Mesure du champ magnétique dans le microrhéomètre de Mickaël Dos Santos. Les schémas indiquent le sens du champ magnétique pour chaque bobine.

À l'aide d'un magnétomètre (PCE Instruments, PCE-MFM 3500) et d'un micromanipulateur, j'ai pu mesurer le champ magnétique dans un des axes du microrhéomètre. L'objectif était d'en mesurer les performances dans le cas d'une bobine seule, de deux bobines parallèles (champs magnétiques individuels dans le même sens) et deux bobines antiparallèles (champs magnétiques individuels dans le sens opposé). On peut constater sur la figure 5.5, que le champ au centre du microrhéomètre, défini comme le lieu où le gradient à deux bobines antiparallèles est nul, est bien plus faible qu'à la sortie d'une bobine. Le tableau 5.1 regroupe les ordres de grandeur des champs et des gradients au centre magnétique. Je discuterai de l'implication de l'ordre de grandeur des valeurs en partie 5.4.1.3 mais le point important à retenir est qu'il existe systématiquement un gradient orthogonal lorsqu'on est dans une configuration avec un gradient dans l'axe.

Pour la microrhéologie rotationnelle, on utilisera le cas de bobines alimentées en parallèle selon un axe ce qui revient à alimenter en quart de phase les 4 bobines [146]. Il est impératif

Disposition	Bobine seule	Bobines parallèles	Bobines antiparallèles
$ B_{ } $ (mT)	1,1	2,2	0
$ \nabla B_{ } $ (T/m)	0,11	0	0,23
$ B_{\perp} $ (mT)	0	0	0
$ \nabla B_{\perp} $ (T/m)	0,06	0	0,11

TABLEAU 5.1 – **Champ magnétique et son gradient au centre magnétique en fonction de l'alimentation des bobines dans un axe.** Chaque bobine est parcourue par un courant de 500 mA lorsqu'elle est en fonctionnement. Le symbole « || » désigne le champ ou son gradient dans le sens de l'axe des bobines et le symbole « \perp » dans l'axe orthogonal. On remarque que pour les bobines parallèles, les champs s'additionnent et les gradients se soustraient par rapport à une bobine seule. Pour les bobines antiparallèles, les champs se soustraient et les gradients s'additionnent par rapport à une bobine seule.

d'avoir la sonde au voisinage du centre magnétique au risque d'observer une translation. Pour la microrhéologie translationnelle, il faut à la fois un champ pour orienter la sonde dans une direction et un gradient non nul pour exercer une force. On voit que les bobines antiparallèles produisent un gradient plus intense mais il faudra imposer un champ résiduel pour orienter la particule [145].

5.4.1.3 Limites du premier prototype de microrhéomètre magnétique

Une des limites immédiate qui découle de la mesure des champs est qu'il est impératif de travailler à proximité du centre magnétique car sinon il y aura systématiquement des gradients qui vont avoir un impact sur le mouvement de la sonde. Hors du centre, en microrhéologie rotationnelle, la sonde peut tourner et se traduire vers le pôle le plus proche. En microrhéologie translationnelle, tout écart à l'axe des bobines conduit à des translations en biais. Il faut donc implémenter impérativement des rétrocontrôles.

Je vais comparer ici les performances de ce microrhéomètre pour les mouvements de translation et de rotation. Je considère une particule magnétique de moment permanent \vec{m} et de rayon R . Je considère que cette particule est dans un fluide de viscosité η dans un écoulement de Stokes.

D'après la loi de Stokes, on a en régime stationnaire une vitesse de translation v_t telle que :

$$v_t \sim \frac{\|\vec{m}\| \cdot \|\vec{\nabla} B\|}{6\pi R \eta} \quad (5.21)$$

D'après le théorème des moments en régime stationnaire, on a une vitesse angulaire ω telle

que :

$$8\pi R^3 \eta \omega = \|\vec{m} \wedge \vec{B}\| \quad (5.22)$$

En prenant la vitesse en surface $v_r = R\omega$, on a alors :

$$v_r \sim \frac{\|\vec{m}\| \cdot \|\vec{B}\|}{8\pi R^2 \eta} \quad (5.23)$$

Il en résulte que :

$$\frac{v_r}{v_t} \sim \frac{3\|\vec{B}\|}{4R \cdot \|\vec{\nabla} B\|} \quad (5.24)$$

Pour des champs de l'ordre de 2 mT, des gradients de l'ordre de 0,2 T/m et une sonde de diamètre 30 μm , on trouve que $v_r \sim 500v_t$. Ce résultat ne prend même pas en compte l'accroissement de friction à proximité de la paroi qui vient empirer le rapport. En effet la rotation est assez peu impactée par la paroi contrairement aux mouvements de translation [136]. En résumé, il est donc beaucoup plus aisé avec ce dispositif de mettre une particule magnétique en rotation qu'en translation. Il faut des gradients très intenses si on veut pouvoir faire des translations. En effet, sur les essais que j'ai réalisés, j'ai pu observer des mouvements de rotation très facilement mais difficilement de la translation car la friction sur la surface est trop grande. En revanche avec un aimant néodyme, la translation est facilement observée ce qui montre bien que c'est le gradient de champ qui est trop faible avec ce premier prototype de microrhéomètre.

Une autre limite de ce dispositif est qu'il a été réalisé en plastique par impression 3D. Cette technique permet un prototypage rapide mais ne garantit pas les propriétés mécaniques du matériaux final. Ici, le plastique se déforme sous son propre poids. Ce phénomène est amplifié par la chaleur produite par effet Joule lors du passage du courant dans les bobines. L'ensemble de ces observations nous ont conduit à vouloir construire un nouveau microrhéomètre capable de générer de forts gradients et avec un support plus rigide.

5.4.2 NOUVEAU MICRORHÉOMÈTRE À FORT GRADIENT

Le nouveau microrhéomètre est basé sur l'ancien mais avec améliorations dont l'usage de fer pur ARMCO (AKSteel International) comme armature extérieure et de coeurs de bobines. Le fer pur a une saturation magnétique plus haute que les coeurs de ferrite utilisés précédemment. De plus, ces coeurs s'étendent jusque sous l'échantillon, laissant un entrefer de seulement 5 mm. Enfin, l'armature extérieure conduit les lignes de champ et leur permet de boucler sans quitter le circuit magnétique, ce qui augmente le champ produit par chaque bobine. Les bobines utilisent un fil de cuivre de diamètre plus gros que l'ancien microrhéomètre

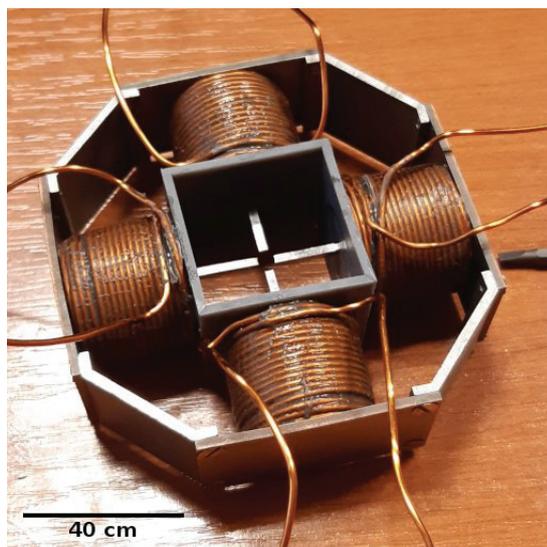


FIGURE 5.6 – **Nouveau microrhéomètre magnétique.** Le microrhéomètre est constitué de 4 bobines disposées à chaque quart de tour. Les bobines sont traversées par un coeur en fer doux connecté aux armatures extérieures permettant de guider les lignes de champ magnétique. Le carré central fait 34 mm de côté.

pour limiter grandement les échauffements. Par des calculs d'éléments finis avec le package FEMM réalisés par Mathieu Leocmach, on pourrait produire avec ce dispositifs des gradients très homogènes dans l'espace dédié à l'échantillon de l'ordre de 10 T/m avec une seule bobine, soit 100 fois plus grands qu'avec le dispositifs précédent.

Mathieu a conçu le dispositif comme une évolution du précédent et par inspiration des pinces magnétiques [169, 170]. Il a choisi la taille des pièces métalliques de façon à ce qu'elles puissent rentrer dans le four à recuit. Comme le fer doux est très mou, son usinage est particulièrement délicat. L'usinage des pièces les plus fines ont dû être sous-traité à des horlogers Suisses. Pour récupérer des propriétés magnétiques optimales après usinage, j'ai recuit les pièces sous atmosphère réductrice de H_2 en suivant le protocole donné par AKSteel International [182]. Le recuit doit être réalisé avec des variations de température de l'ordre de $4^\circ C$ par minute avec un maintien de la température de $950^\circ C$ pendant 90 min. Ce recuit a un double intérêt. Il permet de restaurer les propriétés mécaniques altérées par une déformations des grains lors de l'usinage; ainsi que de désaimanter et optimiser les propriétés magnétiques du fer en se plaçant au dessus de la température de Curie et en exploitant une transition de phase à haute température à l'état solide. Gilles Simon a construit les bobines et monté l'ensemble. À ce jour, il reste à mettre en place le support de montage sur le microscope.

L'objectif du microscope glissera au milieu du microrhéomètre et permettra de regarder

dans l'entrefer au dessus duquel est posé l'échantillon. L'espace entre le corps de l'objectif et les bobines n'est que de quelques millimètres. C'est cet espace restreint qui a motivé la mise au point d'un nouveau dispositif d'éclairage *dark field*. C'est ce dispositif bien plus performant et chauffant beaucoup moins l'échantillon que j'ai utilisé pour réaliser les expériences des chapitres 3 et 4. La partie suivante détaille sa conception.

5.4.3 ÉVOLUTION DE L'ÉCLAIRAGE

Dans cette partie, je fais un bref résumé des éclairages en *dark field* qui ont été utilisés dans l'équipe jusqu'à parvenir à la version actuelle qui est compatible avec les dimensions du nouveau microrhéomètre. Pour pouvoir imager en *dark field*, il faut éclairer l'échantillon avec un angle rasant, de façon à ne collecter que la lumière réfléchiée par les particules. Cette technique d'imagerie permet dans notre cas d'obtenir un bien meilleur contraste qu'en réflexion normale de la lumière.

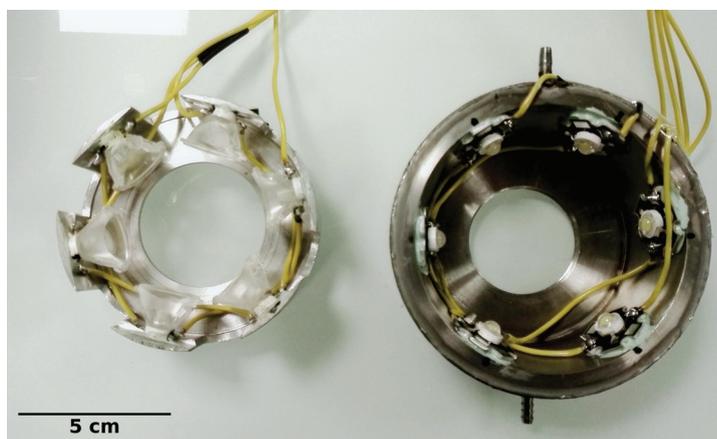


FIGURE 5.7 – Anciens éclairages aux LED. (À gauche) Premier éclairage avec un support métallique permettant la dissipation de la chaleur. (À droite) Deuxième éclairage avec un support métallique creux permettant de réfrigérer par passage d'eau via les deux connexions.

La première version (Figure 5.7 à gauche), fabriquée par Félix Ginot bien avant mon arrivée, était constituée de 6 LED (2x3 en séries alimentées par 9 V) collées à la colle thermique (Electrolube, TBS20S) sur un support métallique permettant de dissiper la chaleur. Malheureusement, ce dispositif bien que très satisfaisant niveau éclairage, présente l'inconvénient de trop chauffer les cellules d'imagerie à des températures pouvant aller au dessus de 58 °C (voir partie 4.1.2.1). Un autre inconvénient est que le support des LED était vertical, et donc pour obtenir une incidence rasante, les LED devaient être positionnées au raz de la plaque d'imagerie, ce qui pouvait gêner la manipulation. Pour régler ces deux problèmes, Gilles Simon avait

fabriqué un nouveau support pour les LED qui est conique et creux (Figure 5.7 à droite). La forme conique permet de placer l'éclairage plus bas tout en récupérant beaucoup de lumière sans perdre en contraste. La double épaisseur du support permettait d'y faire circuler de l'eau pour réfrigérer les LED. Achievé à la toute fin de la thèse de Félix, ce support n'avait jamais été utilisé. J'ai donc été le premier à le tester. J'ai collé à la colle thermique des nouvelles LED (Velleman, L-H₃CW) sur ce support réfrigérant et raccordé des tubes au robinet pour l'approvisionnement en eau. J'ai pu mesurer une température au centre de l'éclairage voisine de 30 °C. Toutefois, l'échantillon reste chauffé par radiation conduisant à des mouvements de convection de l'ordre de 0,1 μm/s.

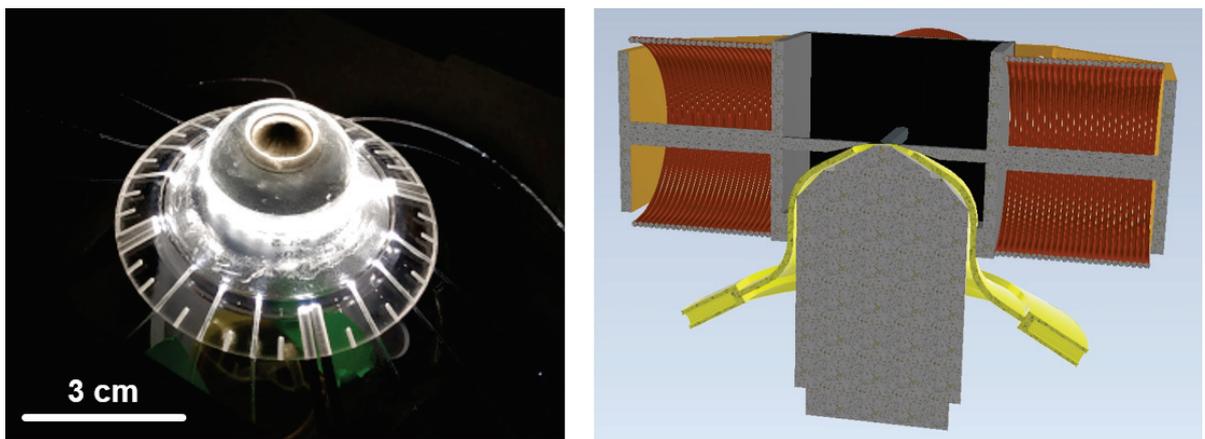


FIGURE 5.8 – **Nouvel éclairage : la méduse.** Afin d'obtenir un éclairage en *dark field*, un guide de lumière et des fibres optiques en plexiglas conduisent la lumière à proximité de l'ouverture de l'objectif avec une incidence rasante. Comme montré dans l'image 3D à droite, la méduse s'insère parfaitement dans le centre du microrhéomètre afin d'approcher l'ouverture de l'objectif du centre magnétique et de l'échantillon à observer.

Afin d'éclairer en incidence rasante les échantillons avec le nouveau microrhéomètre, il a fallu concevoir un guide de lumière sur mesure pour l'objectif permettant d'amener une lumière rasante tout juste à l'ouverture de l'objectif. Ce guide d'onde a été imprimé en 3D dans une résine transparente proche du plexiglas. Il prend la forme d'une cloche qui s'adapte exactement à l'objectif (Figure 5.8). Des fibres optiques en plexiglas permettent d'amener la lumière de la source de lumière (Novoconcept, LsBox 30 - 4000K IRC90) jusqu'à la cloche. La source de lumière étant éloignée des cellules d'imagerie, cet éclairage limite grandement la convection thermique par l'échauffement. Lors du premier montage, de l'eau se trouvait dans les sillons de la cloche permettant d'y glisser les fibres. Cela assurait une meilleure propagation de la lumière jusqu'à ce que l'eau finisse par s'évaporer. À l'avenir, il serait préférable de les remplir avec de l'huile avec le bon indice optique afin d'assurer une propagation de la

lumière optimale entre les fibres et la cloche. On pourrait également enduire la cloche d'huile pour gommer les aspérités et assurer la réflexion totale.

La toute dernière partie relate de la confection de micropipettes dont l'objectif sera de mesurer des forces au voisinage du centre magnétique du nouveau microrhéomètre afin de calibrer la relation entre courant imposé aux bobines et champ.

5.4.4 MESURE DE FORCES ET DE CHAMP PAR DÉFLEXION D'UNE PIPETTE.

Bien qu'on puisse estimer numériquement l'allure et l'intensité du champ du nouveau microrhéomètre, il faudra tout de même le calibrer pour en connaître véritablement les champs. Pour ce faire, nous avons opté pour la mesure de déflexion de micropipette. On aurait pu également mesurer la vitesse d'une sonde sphérique magnétique de moment magnétique connu dans un fluide Newtonien comme l'ont fait certains développeurs des pinces magnétiques. Cependant comme nous sommes au contact des parois, la friction est mal connue. J'ai donc synthétisé des micropipettes très allongées en suivant les indications de la partie 4.1.2.2 avec les paramètres indiqués dans le tableau 5.2. À l'aide d'une loupe binoculaire et d'un micro-manipulateur, j'ai pu coller à la colle bicomposante époxy (Loctite, EA3430) un micro-aimant à la pointe des micropipettes (inserts de la figure 5.9). Le collage est fait en orientant au préalable le micro-aimant avec un autre aimant de façon à connaître la direction du pôle nord du micro-aimant sur la micropipette ainsi fabriquée.

Heat	Pull	Velocity	Time	Pressure
Ramp + 30	0	150	250	200

TABLEAU 5.2 – Paramètres de fabrication des micropipettes étirées.

Pour tester la viabilité de la mesure de champ à l'aide de ces micropipettes, j'ai relevé la déflexion de la micropipette en fonction du courant appliqué à deux bobines identiques branchées en dérivation en configuration antiparallèle sur le microrhéomètre de Mickael Dos Santos (Figure 5.9). La mesure montre une dépendance quasiment linéaire entre la déflexion et le courant comme ce qui est attendu pour un aimant de moment magnétique permanent. En effet, pour un dipôle magnétique constant, la force est proportionnelle au gradient du champ magnétique. D'autre part, le gradient magnétique est proportionnel au champ magnétique puisque les bobines sont fixes, qui est lui même proportionnel au courant [164]. On constate néanmoins sur cette calibration une non linéarité à faibles courants qui est due au fait que le micro-aimant tourne sur lui même s'il n'est pas bien aligné avec l'axe des deux bobines. De façon générale, si le micro-aimant est mal aligné alors la calibration n'est pas linéaire. Pour résoudre ce problème, il serait préférable d'utiliser de grosses billes sphériques superparamagnétiques ou ferromagnétiques aimantées ou non pour la confection de ces capteurs de forces. Ainsi, une application du champ permettra de polariser la particule dans le sens du champ

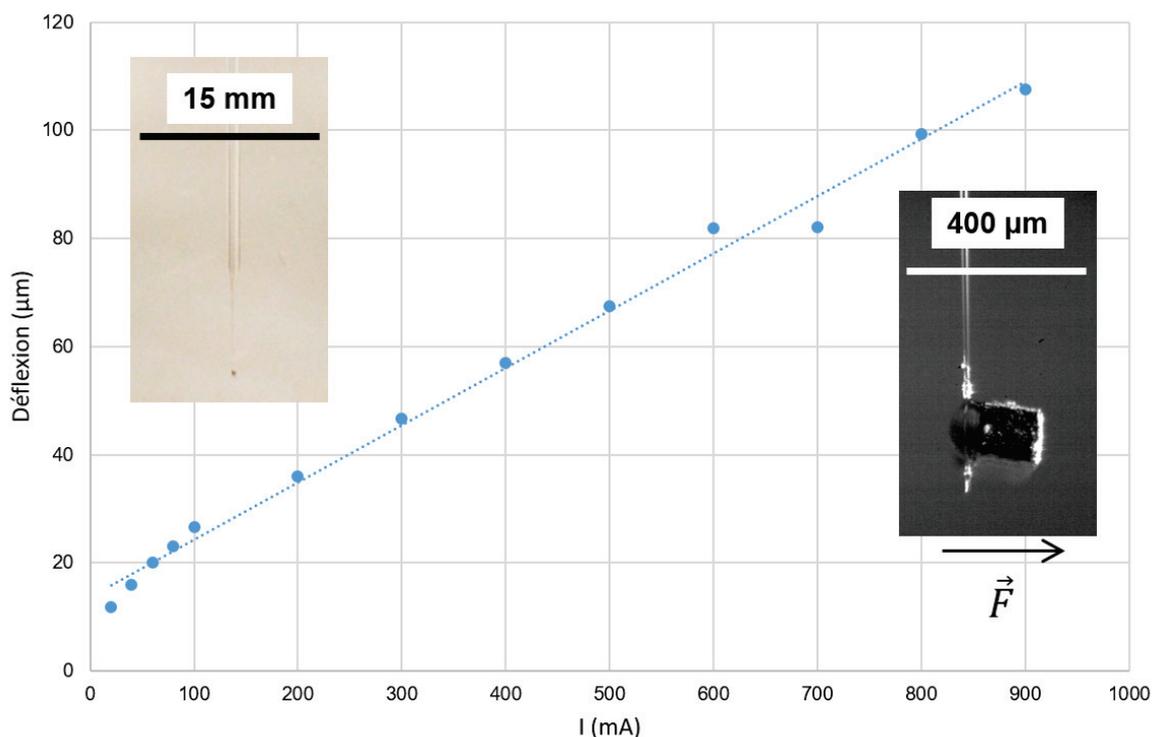


FIGURE 5.9 – Déflexion d’une micropipette sous un gradient de champ magnétique sur laquelle a été collé un micro-aimant à la pointe. Évolution de la déflexion de la micropipette en fonction du courant imposé à deux bobines identiques branchées en dérivation en configuration antiparallèle. Les inserts sont des clichés de micropipette sur laquelle il a été collé un micro-aimant à l’extrémité.

quitte à appliquer un champ fort pour aimanter la bille ferromagnétique dans la direction du champ désiré pour avoir un moment permanent.

Pour avoir effectivement un capteur de force, il va falloir calibrer au préalable les micropipettes. Si possible, calibrer directement la micropipette magnétique avec un AFM ou alors, indirectement à l’aide d’une autre micropipette déjà calibrée par déflexion de l’une contre l’autre [183, 184]. Pour connaître le lien entre champ et force, il faut connaître la susceptibilité magnétique ou le moment de la sonde collée à la pointe via des outils de mesure spécifiques aux matériaux magnétiques. Il pourrait être largement suffisant de confectionner une micropipette avec une CFM-300-5 à la pointe pour en connaître la force subie en fonction de l’espace sachant qu’on veut en pratique connaître directement la force imposée sur cette même particule magnétique.

5.5 CONCLUSION

L'utilisation du microrhéomètre magnétique présent lors de mon arrivée a montré que la microrhéologie active translationnelle n'était pas possible à cause des gradients de champ trop faibles et la friction trop forte des sondes sur le fond des puits des plaques d'imagerie. En revanche, la microrhéologie rotative reste possible mais nécessite une calibration des champs pour faire coïncider le centre magnétique avec le centre optique. S'orientant plutôt vers de la microrhéologie translationnelle dans un premier temps, nous avons décidé de construire un nouveau microrhéomètre inspiré de dispositifs de pinces magnétiques mais permettant de faire des gradients très homogènes entre les pôles magnétiques. À l'heure actuelle, ce microrhéomètre est construit mais il reste à le mettre en place sur le microscope dont le nouvel éclairage sur mesure est déjà installé. Il faudra alors un important travail de calibration du champ où les micropipettes à pointe magnétique que j'ai fabriquées pourront servir. Pour la translation, les particules sphériques ferromagnétiques commerciales que nous avons choisies sont les plus appropriées et peuvent être utilisées non aimantées ou aimantées en fonction du type de sollicitation désirée.

6 CONCLUSION GÉNÉRALE

Durant ma thèse, j'ai exploré expérimentalement la thermodynamique et le mouillage d'un système de particules colloïdales auto-propulsées. J'ai pu comparer mes résultats expérimentaux avec des modèles analytiques de la littérature et des simulations numériques réalisées par des collaborateurs.

J'ai caractérisé la thermodynamique de mon système *actif* en mesurant son profil de sédimentation et en tirant une compressibilité en fonction de la densité, c'est-à-dire une équation d'état *effective*. Des données mieux résolues m'ont permis d'aller au delà des analyses réalisées par mon prédécesseur en terme d'adhésion *effective*. J'ai pu constater que le modèle analytique développé pour des ABPs sphériques en milieu « sec » ne décrivait pas bien mes données expérimentales. J'ai testé des modèles analytiques récents prenant en compte des interactions *effectives* ou une vitesse de propulsion apparente. J'ai pu ainsi montrer qu'une vitesse de propulsion apparente hyperbolique, similaire à celle donnée par la théorie des collision à l'équilibre thermodynamique, est plus appropriée que celle linéaire conjecturée par les théoriciens pour des ABPs. Cette vitesse de propulsion apparente est analogue à l'introduction d'interactions supplémentaires au modèle des ABPs. Ces interactions sont liées à la présence du fluide porteur et d'un nuage chimique autour de la particule dont les effets ne sont pas pris en compte dans le modèle des ABPs. La mesure de cette interaction montre qu'il s'agit principalement d'une attraction. Celle-ci pourrait être d'origine phorétique. Toutefois ma mesure de pression hydrostatique ne permet pas directement de discriminer deux effets possibles : une variation de la vitesse apparente due à des chocs persistants entre les particules ou un ralentissement réel de la vitesse de propulsion dû à des effets phorétiques.

Deux pistes d'investigation s'ouvrent à nous pour élucider l'expression de la vitesse de propulsion apparente et ses causes :

- **Effet des interactions hydrodynamiques sur la vitesse apparente.** Nous avons vu que les collisions persistantes entre ABPs produisaient une vitesse moyenne *effective* dépendant de la densité, même si la vitesse de propulsion réelle reste constante. Par ailleurs, les interactions hydrodynamiques peuvent provoquer un alignement des particules et donc changer la nature et la durée des chocs. Pour comprendre l'influence de ces effets d'alignement sur la vitesse de propulsion apparente, on pourrait réaliser des simulations de particules *actives* en milieu « sec » mais avec des interactions d'alignement entre particules. Cette approche permettrait de montrer si l'alignement dû aux interactions hydrodynamiques et donc à la présence du fluide porteur a bien un effet de réduction de la vitesse de propulsion conduisant à la forme de vitesse apparente attendue pour les systèmes à l'équilibre ;

- **Effet des interactions phorétiques sur l'équation d'état effective.** Certains raffinements du modèle ABP introduisent une vitesse de propulsion dépendant de la densité locale en plus de la diminution apparente de la vitesse due aux chocs persistants. Dans notre système expérimental, cette hypothèse pourrait être justifiée par un épuisement local du carburant. Cet effet pourrait donc être amplifié par la densité des colloïdes et conduire à une diminution de la vitesse de propulsion individuelle. Il serait donc intéressant à l'avenir de modéliser explicitement le champ de concentration de carburant et son interaction avec la diffusion effective des particules via un modèle diffusio-phorétique de type Keller-Segel adapté à notre système et en présence de gravité.

Une bonne modélisation de notre système par l'une de ces deux approches pourrait être un bon outil d'exploration numérique qui nous aiderait dans l'étude de comportements atypiques dans notre système expérimental, comme par exemple, connaître les conditions expérimentales qui pourraient donner une MIPS.

J'ai aussi pu montrer qu'un sédiment de particules *actives* peut mouiller une paroi verticale. Ce mouillage est très différent du cas classique dans la mesure où il n'existe pas de séparation de phase avec une interface nette dans nos conditions expérimentales. Le mouillage ne résulte principalement qu'en une *couche d'adhésion* constituée de particules transitant le long de la paroi. Cette couche est en excès de densité par rapport au *bulk* ce qui permet de définir une hauteur de mouillage à une densité de référence donnée. Grâce à des simulations numériques réalisées par Adam Wysocki, nous avons pu montrer que cette hauteur est très sensible aux interactions entre les particules et la paroi. La remontée de densité se produit déjà grâce à la propulsion des particules, mais elle est amplifiée par une adhésion supplémentaire. Toutefois, l'impact de l'alignement des particules à la paroi est plus subtil. Un alignement seul favorise « l'évaporation » des particules par pré-positionnement de l'orientation des particules verticalement dont une fluctuation thermique de l'orientation peut la faire sortir de la couche. En revanche, avec une adhésion et un alignement, les particules se retrouvent piégées et peuvent remonter le long de la paroi amplifiant l'effet de l'adhésion seule sur la hauteur de mouillage. Cette remontée s'explique par une amplification de la polarisation des particules qui étaient déjà polarisées à l'encontre de la gravité à distance de la paroi dans les régions diluées. L'alignement à la paroi augmente la projection de la vitesse de propulsion à la verticale et l'adhésion les retient. La paroi agit comme un rail qui guide et une pompe qui aspire les particules des régions plus denses vers les hautes altitudes entraînant des mouvements globaux dans le système qui diffèrent de ceux des ABPs.

La polarisation de particules *actives* joue un rôle crucial dans les systèmes *actifs*. La gravité et les obstacles peuvent polariser les particules. La polarisation des particules est étroitement liée au gradient d'un potentiel d'interaction dans lequel elles s'orientent dans le sens positif du gradient, afin d'assurer un flux de particules stationnaire. Les simulations d'Adam Wysocki réalisées au cours de cette thèse montrent que même lorsque le flux n'est pas stationnaire, la polarisation est selon le gradient de potentiel auquel s'additionne le sens du flux. Il serait

intéressant d'étudier s'il existe une équation de transport généralisée pour la polarisation.

Il reste de nombreuses questions relatives au mouillage de systèmes *actifs*. Dans mon système, il était impossible d'étudier une interface gaz-liquide car elle est inexistante. Par contre, il pourrait être intéressant d'étudier l'interface entre la phase liquide et la phase hexatique qui existe en 2D aux densités intermédiaires entre le liquide et le cristal, même en absence d'attraction entre les particules. Il pourrait être intéressant d'analyser le devenir de cette interface en augmentant l'activité en régime stationnaire. Si l'interface existe toujours, comment évolue sa tension de surface avec l'activité? Une deuxième piste peut être d'analyser l'extension du front de sédimentation lors de l'ajout immédiat d'activité, ce qui renseigne sur la classe d'interface. Au delà de la mesure d'une tension de surface, l'ascension capillaire entre deux parois en présence de gravité ou la condensation capillaire sans gravité sont deux situations à investiguer plus en détail. Les résultats de cette thèse sur la portée des interactions avec une paroi suggèrent que les phénomènes de mouillage similaires à ceux observés à l'équilibre auraient lieu pour des distances entre parois inférieures à 5 fois la distance d'équilibre entre colloïdes.

L'effet polarisant des parois et les flux engendrés lorsqu'une paroi est parallèle à un champ extérieur donnent envie de créer des circuits microfluidiques dont les particules actives seraient les pompes. Néanmoins pour y parvenir, il faut réussir à fabriquer des colloïdes Janus qui sont stables sur d'autres surfaces que celle des plaques d'imagerie. Pendant la thèse, j'ai exploré des fonctionnalisations des surfaces et des colloïdes. Fonctionnaliser les colloïdes par des thiols de longue chaîne alcane augmente la propulsion des colloïdes. En revanche, toutes fonctionnalisations des surfaces de verre testées et celle des colloïdes a un effet délétère sur la stabilité des colloïdes commerciaux sur le verre (traité ou non). Les chercheurs synthétisant eux-même leur colloïdes d'or, affirment être capable de travailler sur du verre. Bien qu'ayant réussi à avoir une synthèse fructueuse en fin de thèse, les colloïdes récupérés étaient polydisperses et agrégés ce qui n'a pas permis de quantifier leur performances. L'objectif final de ce travail étant de pouvoir s'affranchir des plaques d'imagerie et de construire des cellules d'imagerie sur mesure pour la microfluidique ou la microrhéologie.

Enfin, la perspective qui reste la plus ouverte est la réponse de mon système actif à des sollicitations mécaniques. Dans ce domaine, j'ai surtout contribué à mettre en place des outils (construction du nouveau microrhéomètre, sélection des particules magnétiques) et des méthodes de calibration (les micropipettes à pointe magnétique) qui j'espère serviront à d'autres par la suite.

BIBLIOGRAPHIE

1. Giorgio VOLPE et al. **Active Matter in Space**. *npj Microgravity* 8.1 (nov. 2022), p. 54.
2. G. DE MAGISTRIS et D. MARENDUZZO. **An Introduction to the Physics of Active Matter**. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 418 (jan. 2015), p. 65-77.
3. Pengzhao XU et al. **Light-Powered Active Colloids from Monodisperse and Highly Tunable Microspheres with a Thin TiO₂ Shell**. *Soft Matter* 16.26 (juill. 2020), p. 6082-6090.
4. Claudio MAGGI et al. **Self-Assembly of Micromachining Systems Powered by Janus Micromotors**. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)* 12.4 (jan. 2016), p. 446-451.
5. Tamás VICSEK et al. **Novel Type of Phase Transition in a System of Self-Driven Particles**. *Physical Review Letters* 75.6 (août 1995), p. 1226-1229.
6. John TONER et Yuhai TU. **Long-Range Order in a Two-Dimensional Dynamical XY Model: How Birds Fly Together**. *Physical Review Letters* 75.23 (déc. 1995), p. 4326-4329.
7. Hugues CHATÉ. **Dry Aligning Dilute Active Matter**. (2020).
8. Fabio GIAVAZZI et al. **Giant Fluctuations and Structural Effects in a Flocking Epithelium**. *Journal of Physics D: Applied Physics* 50.38 (août 2017), p. 384003.
9. Juan Cruz MORENO, M. Leticia RUBIO PUZZO et Wolfgang PAUL. **Collective Dynamics of Pedestrians in a Corridor: An Approach Combining Social Force and Vicsek Models**. *Physical Review E* 102.2 (août 2020), p. 022307.
10. Demian LEVIS et al. **Flocking-Enhanced Social Contagion**. *Physical Review Research* 2.3 (sept. 2020), p. 032056.
11. Héctor Matías LÓPEZ et al. **Turning Bacteria Suspensions into Superfluids**. *Physical Review Letters* 115.2 (juill. 2015), p. 028301.
12. Quentin BROUSSEAU et al. **Metallic Microswimmers Driven up the Wall by Gravity**. *Soft Matter* 17.27 (2021), p. 6597-6602.
13. Félix GINOT. **Dynamical Aspects of Active Colloids : From Dilute to Dense Systems**. Thèse de doct. Université de Lyon, oct. 2016.
14. A. P. SOLON, M. E. CATES et J. TAILLEUR. **Active Brownian Particles and Run-and-Tumble Particles: A Comparative Study**. *The European Physical Journal Special Topics* 224.7 (juill. 2015), p. 1231-1262.
15. B TEN HAGEN, S VAN TEEFFELEN et H LÖWEN. **Brownian Motion of a Self-Propelled Particle**. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23.19 (mai 2011), p. 194119.

16. Natsuda KLONGVESA et al. **Nonmonotonic Behavior in Dense Assemblies of Active Colloids.** *Physical Review E* 100.6 (déc. 2019), p. 062603.
17. Ahmad K. OMAR et al. **Phase Diagram of Active Brownian Spheres: Crystallization and the Metastability of Motility-Induced Phase Separation.** *Physical Review Letters* 126.18 (mai 2021), p. 188002.
18. F. GINOT et al. **Aggregation-Fragmentation and Individual Dynamics of Active Clusters.** *Nature Communications* 9.1 (fév. 2018), p. 696.
19. I. THEURKAUFF et al. **Dynamic Clustering in Active Colloidal Suspensions with Chemical Signaling.** *Physical Review Letters* 108.26 (juin 2012), p. 268303.
20. B. M. MOGNETTI et al. **Living Clusters and Crystals from Low-Density Suspensions of Active Colloids.** *Physical Review Letters* 111.24 (déc. 2013), p. 245702.
21. Jeremie PALACCI et al. **Living Crystals of Light-Activated Colloidal Surfers.** *Science (New York, N.Y.)* 339.6122 (fév. 2013), p. 936-940.
22. Félix GINOT et al. **Nonequilibrium Equation of State in Suspensions of Active Colloids.** *Physical Review X* 5.1 (jan. 2015), p. 011004.
23. Ricard MATAS-NAVARRO et al. **Hydrodynamic Suppression of Phase Separation in Active Suspensions.** *Physical Review E* 90.3 (sept. 2014), p. 032304.
24. Alexandre P. SOLON et al. **Pressure and Phase Equilibria in Interacting Active Brownian Spheres.** *Physical Review Letters* 114.19 (mai 2015), p. 198301.
25. Thibaut ARNOULX DE PIREY, Gustavo LOZANO et Frédéric VAN WIJLAND. **Active Hard Spheres in Infinitely Many Dimensions.** *Physical Review Letters* 123.26 (déc. 2019), p. 260602.
26. Joakim STENHAMMAR et al. **Continuum Theory of Phase Separation Kinetics for Active Brownian Particles.** *Physical Review Letters* 111.14 (oct. 2013), p. 145702.
27. Thomas SPECK. **Coexistence of Active Brownian Disks: Van Der Waals Theory and Analytical Results.** *Physical Review E* 103.1 (jan. 2021), p. 012607.
28. Michael E. CATES et Julien TAILLEUR. **Motility-Induced Phase Separation.** *Annual Review of Condensed Matter Physics* 6.1 (mars 2015), p. 219-244.
29. Alexandre P. SOLON et al. **Generalized Thermodynamics of Phase Equilibria in Scalar Active Matter.** *Physical Review E* 97.2 (fév. 2018), p. 020602.
30. S. C. TAKATORI et J. F. BRADY. **Towards a Thermodynamics of Active Matter.** *Physical Review E* 91.3 (mars 2015), p. 032117.
31. Demian LEVIS, Joan CODINA et Ignacio PAGONABARRAGA. **Active Brownian Equation of State: Metastability and Phase Coexistence.** *Soft Matter* 13.44 (2017), p. 8113-8119.
32. Delphine GEYER et al. **Freezing a Flock: Motility-Induced Phase Separation in Polar Active Liquids.** *Physical Review X* 9.3 (sept. 2019), p. 031043.

33. M. Cristina MARCHETTI et al. **Minimal Model of Active Colloids Highlights the Role of Mechanical Interactions in Controlling the Emergent Behavior of Active Matter.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 21 (fév. 2016), p. 34-43.
34. K. DRESCHER et al. **Fluid Dynamics and Noise in Bacterial Cell-Cell and Cell-Surface Scattering.** *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.27 (juill. 2011), p. 10940-10945.
35. ROTHSCHILD. **Non-Random Distribution of Bull Spermatozoa in a Drop of Sperm Suspension.** *Nature* 198.4886 (juin 1963), p. 1221-1222.
36. Jens ELGETI et Gerhard GOMPPER. **Wall Accumulation of Self-Propelled Spheres.** *EPL (Europhysics Letters)* 101.4 (fév. 2013), p. 48003.
37. Konstantin SCHAAR, Andreas ZÖTTL et Holger STARK. **Detention Times of Microswimmers Close to Surfaces: Influence of Hydrodynamic Interactions and Noise.** *Physical Review Letters* 115.3 (juill. 2015), p. 038101.
38. Étienne FODOR, Robert L. JACK et Michael E. CATES. **Irreversibility and Biased Ensembles in Active Matter: Insights from Stochastic Thermodynamics.** *Annual Review of Condensed Matter Physics* 13.1 (mars 2022), p. 215-238.
39. Felix GINOT et al. **Sedimentation of Self-Propelled Janus Colloids: Polarization and Pressure.** *New Journal of Physics* 20.11 (nov. 2018), p. 115001.
40. V. CARRASCO-FADANELLI et I. BUTTINONI. **Sedimentation and Levitation of Catalytic Active Colloids.** *Physical Review Research* 5.1 (fév. 2023), p. L012018.
41. Mihaela ENCULESCU et Holger STARK. **Active Colloidal Suspensions Exhibit Polar Order under Gravity.** *Physical Review Letters* 107.5 (juill. 2011), p. 058301.
42. Eric LAUGA. *The Fluid Dynamics of Cell Motility.* Cambridge Texts in Applied Mathematics. Cambridge : Cambridge University Press, 2020.
43. H WIOLAND, E LUSHI et R E GOLDSTEIN. **Directed Collective Motion of Bacteria under Channel Confinement.** *New Journal of Physics* 18.7 (juill. 2016), p. 075002.
44. Raymond E. GOLDSTEIN. **Green Algae as Model Organisms for Biological Fluid Dynamics.** *Annual Review of Fluid Mechanics* 47.1 (jan. 2015), p. 343-375.
45. Juliane SIMMCHEN et al. **Topographical Pathways Guide Chemical Microswimmers.** *Nature Communications* 7.1 (avr. 2016), p. 10598.
46. Roland G. WINKLER et Gerhard GOMPPER. **Hydrodynamics in Motile Active Matter.** In : *Handbook of Materials Modeling: Methods: Theory and Modeling.* Sous la dir. de Wanda ANDREONI et Sidney YIP. Cham : Springer International Publishing, 2020, p. 1471-1491.
47. Jérémie PALACCI et al. **Colloidal Motility and Pattern Formation under Rectified Diffusiophoresis.** *Physical Review Letters* 104.13 (avr. 2010), p. 138302.
48. Akhil VARMA, Thomas D. MONTENEGRO-JOHNSON et Sébastien MICHELIN. **Clustering-Induced Self-Propulsion of Isotropic Autophoretic Particles.** *Soft Matter* 14.35 (2018), p. 7155-7173.

49. Benno LIEBCHEN et Aritra K MUKHOPADHYAY. **Interactions in Active Colloids.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 34.8 (fév. 2022), p. 083002.
50. Thomas SPECK et Ashreya JAYARAM. **Vorticity Determines the Force on Bodies Immersed in Active Fluids.** *Physical Review Letters* 126.13 (mars 2021), p. 138002.
51. M. C. MARCHETTI et al. **Hydrodynamics of Soft Active Matter.** *Reviews of Modern Physics* 85.3 (juill. 2013), p. 1143-1189.
52. Stefania KETZETZI et al. **Activity-Induced Interactions and Cooperation of Artificial Microswimmers in One-Dimensional Environments.** *Nature Communications* 13.1 (déc. 2022), p. 1772.
53. Georgios M. KONTOGEORGIS. **Classical Thermodynamics of Fluid Systems: Principles and Applications.** *Continuum Mechanics and Thermodynamics* 29.6 (nov. 2017), p. 1415-1416.
54. Pierre-Gilles de GENNES, Françoise BROCHARD-WYART et David QUÉRÉ. *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Belin, 2002.
55. Etienne GUYON, Jean-Pierre HULIN et Luc PETIT. *Hydrodynamique physique.* EDP Sciences, 2012.
56. Davide LOI, Stefano MOSSA et Leticia F. CUGLIANDOLO. **Effective Temperature of Active Matter.** *Physical Review E* 77.5 (mai 2008), p. 051111.
57. J. TAILLEUR et M. E. CATES. **Sedimentation, Trapping, and Rectification of Dilute Bacteria.** *EPL (Europhysics Letters)* 86.6 (juin 2009), p. 60002.
58. Jérémie PALACCI et al. **Sedimentation and Effective Temperature of Active Colloidal Suspensions.** *Physical Review Letters* 105.8 (août 2010), p. 088304.
59. M. E. CATES et J. TAILLEUR. **When Are Active Brownian Particles and Run-and-Tumble Particles Equivalent? Consequences for Motility-Induced Phase Separation.** *EPL (Europhysics Letters)* 101.2 (jan. 2013), p. 20010.
60. A. P. SOLON et al. **Pressure Is Not a State Function for Generic Active Fluids.** *Nature Physics* 11.8 (août 2015), p. 673-678.
61. Vasil BRATANOV, Frank JENKO et Erwin FREY. **New Class of Turbulence in Active Fluids.** *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112.49 (déc. 2015), p. 15048-15053.
62. S. C. TAKATORI, W. YAN et J. F. BRADY. **Swim Pressure: Stress Generation in Active Matter.** *Physical Review Letters* 113.2 (juill. 2014), p. 028103.
63. Wen YAN. **Dynamics of Chemically Active Suspensions.** Thèse de doct. California Institute of Technology, 2016.
64. Roland G. WINKLER, Adam WYSOCKI et Gerhard GOMPPER. **Virial Pressure in Systems of Spherical Active Brownian Particles.** *Soft Matter* 11.33 (2015), p. 6680-6691.
65. Roberto PIAZZA, Tommaso BELLINI et Vittorio DEGIORGIO. **Equilibrium Sedimentation Profiles of Screened Charged Colloids: A Test of the Hard-Sphere Equation of State.** *Physical Review Letters* 71.25 (déc. 1993), p. 4267-4270.

66. Ahmed JARRAY et al. **Systematic Approach for Wettability Prediction Using Molecular Dynamics Simulations.** *Soft Matter* 16.17 (2020), p. 4299-4310.
67. Dirk G. A. L. AARTS, Matthias SCHMIDT et Henk N. W. LEKKERKERKER. **Direct Visual Observation of Thermal Capillary Waves.** *Science* 304.5672 (mai 2004), p. 847-850.
68. Dirk G. A. L. AARTS. **The Interface in Demixed Colloid–Polymer Systems: Wetting, Waves and Droplets.** *Soft Matter* 3.1 (déc. 2006), p. 19-23.
69. P. D. NETA et al. **Wetting of a Solid Surface by Active Matter.** *Soft Matter* 17.9 (2021), p. 2468-2478.
70. Néstor SEPÚLVEDA et Rodrigo SOTO. **Wetting Transitions Displayed by Persistent Active Particles.** *Physical Review Letters* 119.7 (août 2017), p. 078001.
71. Adam WYSOCKI et Heiko RIEGER. **Capillary Action in Scalar Active Matter.** *Physical Review Letters* 124.4 (jan. 2020), p. 048001.
72. Raymond ADKINS et al. **Dynamics of Active Liquid Interfaces.** *Science* 377.6607 (août 2022), p. 768-772.
73. Leonid K. ANTANOVSKII. **Microscale Theory of Surface Tension.** *Physical Review E* 54.6 (déc. 1996), p. 6285-6290.
74. Aziz GHOUFI, Patrice MALFREY et Dominic J. TILDESLEY. **Computer Modelling of the Surface Tension of the Gas–Liquid and Liquid–Liquid Interface.** *Chemical Society Reviews* 45.5 (2016), p. 1387-1409.
75. Elsen TJHUNG, Cesare NARDINI et Michael E. CATES. **Cluster Phases and Bubbly Phase Separation in Active Fluids: Reversal of the Ostwald Process.** *Physical Review X* 8.3 (sept. 2018), p. 031080.
76. Enrique CHACÓN et al. **Intrinsic Structure Perspective for MIPS Interfaces in Two-Dimensional Systems of Active Brownian Particles.** *Soft Matter* 18.13 (2022), p. 2646-2653.
77. Clara DEL JUNCO et Suriyanarayanan VAIKUNTANATHAN. **Interface Height Fluctuations and Surface Tension of Driven Liquids with Time-Dependent Dynamics.** *The Journal of Chemical Physics* 150.9 (mars 2019), p. 094708.
78. Nicholas LAUERSDORF et al. **Phase Behavior and Surface Tension of Soft Active Brownian Particles.** *Soft Matter* 17.26 (2021), p. 6337-6351.
79. Sophie HERMANN, Daniel DE LAS HERAS et Matthias SCHMIDT. **Non-Negative Interfacial Tension in Phase-Separated Active Brownian Particles.** *Physical Review Letters* 123.26 (déc. 2019), p. 268002.
80. Julian BIALKÉ et al. **Negative Interfacial Tension in Phase-Separated Active Brownian Particles.** *Physical Review Letters* 115.9 (août 2015), p. 098301.
81. R. ZAKINE et al. **Surface Tensions between Active Fluids and Solid Interfaces: Bare vs Dressed.** *Physical Review Letters* 124.24 (juin 2020), p. 248003.

82. G. FAUSTI et al. **Capillary Interfacial Tension in Active Phase Separation.** *Physical Review Letters* 127.6 (août 2021), p. 068001.
83. Andrew I. CAMPBELL et al. **Experimental Observation of Flow Fields around Active Janus Spheres.** *Nature Communications* 10.1 (sept. 2019), p. 3952.
84. Walter F. PAXTON et al. **Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods.** *Journal of the American Chemical Society* 126.41 (oct. 2004), p. 13424-13431.
85. Aidan BROWN et Wilson POON. **Ionic Effects in Self-Propelled Pt-coated Janus Swimmers.** *Soft Matter* 10.22 (2014), p. 4016-4027.
86. Daniel B. ALLAN et al. **Soft-Matter/Trackpy : Trackpy vo. 5.0.** Genève : Zenodo (2021).
87. Jinxing LI et al. **Self-Propelled Nanomotors Autonomously Seek and Repair Cracks.** *Nano Letters* 15.10 (oct. 2015), p. 7077-7085.
88. A. KEYNAN et al. **Activation of Bacterial Endospores.** *Journal of Bacteriology* 88.2 (août 1964), p. 313-318.
89. Wayne L. NICHOLSON et al. **Bacterial Endospores and Their Significance in Stress Resistance.** *Antonie van Leeuwenhoek* 81.1 (déc. 2002), p. 27-32.
90. G. BIANCHI, F. MAZZA et T. MUSSINI. **Catalytic Decomposition of Acid Hydrogen Peroxide Solutions on Platinum, Iridium, Palladium and Gold Surfaces.** *Electrochimica Acta* 7.4 (juill. 1962), p. 457-473.
91. D MCKEE. **Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Metals and Alloys of the Platinum Group.** *Journal of Catalysis* 14.4 (août 1969), p. 355-364.
92. Rui SERRA-MAIA et al. **Mechanism and Kinetics of Hydrogen Peroxide Decomposition on Platinum Nanocatalysts.** *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.25 (juin 2018), p. 21224-21234.
93. Mingquan YUAN et al. **A Method for Removing Self-Assembled Monolayers on Gold.** *Langmuir* 24.16 (août 2008), p. 8707-8710.
94. J. PERLICH et al. **Solvent Content in Thin Spin-Coated Polystyrene Homopolymer Films.** *Macromolecules* 42.1 (jan. 2009), p. 337-344.
95. R SEEMANN, S HERMINGHAUS et K JACOBS. **Gaining Control of Pattern Formation of Dewetting Liquid Films.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.21 (mai 2001), p. 4925-4938.
96. P. MÜLLER-BUSCHBAUM. **Influence of Surface Cleaning on Dewetting of Thin Polystyrene Films.** *The European Physical Journal E* 12.3 (nov. 2003), p. 443-448.
97. H. ZENGIN, J. A. SIDDIQUI et R. M. OTTENBRITE. **Glass Bead Grafting with Poly(Carboxylic Acid) Polymers and Maleic Anhydride Copolymers.** *Polymers for Advanced Technologies* 19.2 (2008), p. 105-113.
98. John A. HOWARTER et Jeffrey P. YOUNGBLOOD. **Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane.** *Langmuir* 22.26 (déc. 2006), p. 11142-11147.

99. L. PASOL et al. **Motion of a Sphere Parallel to Plane Walls in a Poiseuille Flow. Application to Field-Flow Fractionation and Hydrodynamic Chromatography.** *Chemical Engineering Science* 66.18 (sept. 2011), p. 4078-4089.
100. José-Philippe PÉREZ et Anne-Marie ROMULUS. *Thermodynamique: Fondements et applications, avec exercices et problèmes résolus.* Masson, 1993.
101. DanV. GOIA et Egon MATIJEVIĆ. **Tailoring the Particle Size of Monodispersed Colloidal Gold.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 146.1 (jan. 1999), p. 139-152.
102. E. M. APFELBAUM, V. S. VOROBEV et G. A. MARTYNOV. **Virial Expansion Providing of the Linearity for a Unit Compressibility Factor.** *The Journal of Physical Chemistry A* 108.47 (nov. 2004), p. 10381-10385.
103. A. MULERO, C. GALÁN et F. CUADROS. **Equations of State for Hard Spheres. A Review of Accuracy and Applications.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 3.22 (oct. 2001), p. 4991-4999.
104. Guang-Wen WU et Richard J. SADUS. **Hard Sphere Compressibility Factors for Equation of State Development.** *AIChE Journal* 51.1 (2005), p. 309-313.
105. R. J. BAXTER. **Percus–Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion.** *The Journal of Chemical Physics* 49.6 (sept. 1968), p. 2770-2774.
106. Andrés SANTOS. **Density Expansion of the Equation of State.** In : *A Concise Course on the Theory of Classical Liquids*. T. 923. Cham : Springer International Publishing, 2016, p. 33-96.
107. G.J.M. KOPER et D. BEDEAUX. **The Percus-Yevick Approximation for Repulsive Hard Spheres with Surface Adhesion.** *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 187.3-4 (sept. 1992), p. 489-502.
108. Matthias SCHMIDT, Marjolein DIJKSTRA et Jean-Pierre HANSEN. **Competition between Sedimentation and Phase Coexistence of Colloidal Dispersions under Gravity.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 16.38 (sept. 2004), S4185-S4194.
109. C P ROYALL, R van ROIJ et A van BLAADEREN. **Extended Sedimentation Profiles in Charged Colloids: The Gravitational Length, Entropy, and Electrostatics.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.15 (avr. 2005), p. 2315-2326.
110. Stefano BUZZACCARO et al. **Kinetics of Sedimentation in Colloidal Suspensions.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.49 (déc. 2008), p. 494219.
111. N. A. SEATON et E. D. GLANDT. **Monte Carlo Simulation of Adhesive Disks.** *The Journal of Chemical Physics* 84.8 (avr. 1986), p. 4595-4601.
112. Mihail N. POPESCU et al. **Effective Interactions between Chemically Active Colloids and Interfaces.** *Accounts of Chemical Research* 51.12 (déc. 2018), p. 2991-2997.
113. Jonathan Tammo SIEBERT et al. **Critical Behavior of Active Brownian Particles.** *Physical Review E* 98.3 (sept. 2018), p. 030601.

114. Gabriel S. REDNER, Aparna BASKARAN et Michael F. HAGAN. **Reentrant Phase Behavior in Active Colloids with Attraction.** *Physical Review E* 88.1 (juill. 2013), p. 012305.
115. Stephen EBBENS et al. **Size Dependence of the Propulsion Velocity for Catalytic Janus-sphere Swimmers.** *Physical Review E* 85.2 (fév. 2012), p. 020401.
116. Nikolai NIKOLA et al. **Active Particles with Soft and Curved Walls: Equation of State, Ratchets, and Instabilities.** *Physical Review Letters* 117.9 (août 2016), p. 098001.
117. Pierre-Henri CHAVANIS. **A Stochastic Keller–Segel Model of Chemotaxis.** *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation* 15.1 (jan. 2010), p. 60-70.
118. Suropriya SAHA, Sriram RAMASWAMY et Ramin GOLESTANIAN. **Pairing, Waltzing and Scattering of Chemotactic Active Colloids.** *New Journal of Physics* 21.6 (juin 2019), p. 063006.
119. Babak NASOURI et Ramin GOLESTANIAN. **Exact Phoretic Interaction of Two Chemically Active Particles.** *Physical Review Letters* 124.16 (avr. 2020), p. 168003.
120. Adam PATCH et al. **Curvature-Dependent Tension and Tangential Flows at the Interface of Motility-Induced Phases.** *Soft Matter* 14.36 (2018), p. 7435-7445.
121. E A G JAMIE, H H WENSINK et D G A L AARTS. **Sedimentation–Diffusion Dynamics in Colloid–Polymer Mixtures.** *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2010.11 (nov. 2010), P11008.
122. A. O. PARRY, C. RASCÓN et R. EVANS. **The Local Structure Factor near an Interface; Beyond Extended Capillary-Wave Models.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 28.24 (juin 2016), p. 244013.
123. Alice L. THORNEYWORK et al. **Two-Dimensional Melting of Colloidal Hard Spheres.** *Physical Review Letters* 118.15 (avr. 2017), p. 158001.
124. Pierre-Gilles de GENNES, Françoise BROCHARD-WYART et David QUERE. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves.* Springer Science & Business Media, mars 2013.
125. Daniel de las HERAS et Matthias SCHMIDT. **The Phase Stacking Diagram of Colloidal Mixtures under Gravity.** *Soft Matter* 9.36 (2013), p. 8636.
126. Daniel de las HERAS et Matthias SCHMIDT. **Sedimentation Stacking Diagram of Binary Colloidal Mixtures and Bulk Phases in the Plane of Chemical Potentials.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.19 (mai 2015), p. 194115.
127. David H. VAN WINKLE et C. A. MURRAY. **Layering in Colloidal Fluids near a Smooth Repulsive Wall.** *The Journal of Chemical Physics* 89.6 (sept. 1988), p. 3885-3891.
128. **Theory of Simple Liquids.** In : *Theory of Simple Liquids (Fourth Edition)*. Sous la dir. de Jean-Pierre HANSEN et Ian R. McDONALD. Oxford : Academic Press, jan. 2013, p. i.
129. Yoshio TAGO et Shigetoshi KATSURA. **The Percus–Yevick Equation of State for the Sticky Hard Rod Gas.** *Canadian Journal of Physics* 53.23 (déc. 1975), p. 2587-2589.

130. Wen YAN et John F. BRADY. **The Curved Kinetic Boundary Layer of Active Matter.** *Soft Matter* 14.2 (2018), p. 279-290.
131. Yaouen FILY, Aparna BASKARAN et Michael F. HAGAN. **Dynamics of Self-Propelled Particles under Strong Confinement.** *Soft Matter* 10.30 (2014), p. 5609-5617.
132. Allison P. BERKE et al. **Hydrodynamic Attraction of Swimming Microorganisms by Surfaces.** *Physical Review Letters* 101.3 (juill. 2008), p. 038102.
133. Arthur ALEXANDRE et al. **Non-Gaussian Diffusion Near Surfaces.** *Physical Review Letters* 130.7 (fév. 2023), p. 077101.
134. Nicolas WAISBORD et al. **Destabilization of a Flow Focused Suspension of Magnetotactic Bacteria.** *Physical Review Fluids* 1.5 (sept. 2016), p. 053203.
135. F. ROMANÒ, P.-E. DES BOSCS et H.C. KUHLMANN. **Forces and Torques on a Sphere Moving near a Dihedral Corner in Creeping Flow.** *European Journal of Mechanics - B/Fluids* 84 (nov. 2020), p. 110-121.
136. Francesco ROMANÒ, Pierre-Emmanuel DES BOSCS et Hendrik C. KUHLMANN. **Stokesian Motion of a Spherical Particle near a Right Corner Made by Tangentially Moving Walls.** *Journal of Fluid Mechanics* 927 (nov. 2021), A41.
137. Osamu SANO et Hidenori HASIMOTO. **Slow Motion of a Small Sphere in a Viscous Fluid in a Corner I. Motion on and across the Bisector of a Wedge.** *Journal of the Physical Society of Japan* 42.1 (jan. 1977), p. 306-312.
138. Aitor MARTÍN-GÓMEZ et al. **Active Brownian Filaments with Hydrodynamic Interactions: Conformations and Dynamics.** *Soft Matter* 15.19 (2019), p. 3957-3969.
139. FRANCISCO ROJAS-PÉREZ, Blaise DELMOTTE et Sébastien MICHELIN. **Hydrochemical Interactions of Phoretic Particles: A Regularized Multipole Framework.** *Journal of Fluid Mechanics* 919 (juill. 2021), A22.
140. D. RAY, C. REICHHARDT et C. J. OLSON REICHHARDT. **Casimir Effect in Active Matter Systems.** *Physical Review E* 90.1 (juill. 2014), p. 013019.
141. Roseanna N ZIA. **Active and Passive Microrheology: Theory and Simulation.** (2017).
142. Laurence G. WILSON et Wilson C. K. POON. **Small-World Rheology: An Introduction to Probe-Based Active Microrheology.** *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.22 (mai 2011), p. 10617-10630.
143. Kelly M. SCHULTZ et Eric M. FURST. **Microrheology of Biomaterial Hydrogelators.** *Soft Matter* 8.23 (mai 2012), p. 6198-6205.
144. Todd M. SQUIRES et Thomas G. MASON. **Fluid Mechanics of Microrheology.** *Annual Review of Fluid Mechanics* 42.1 (jan. 2010), p. 413-438.
145. Carlton F. BROOKS et al. **An Interfacial Stress Rheometer To Study Rheological Transitions in Monolayers at the Air-Water Interface.** *Langmuir* 15.7 (mars 1999), p. 2450-2459.

146. Zachary A. ZELL et al. **Linear and Nonlinear Microrheometry of Small Samples and Interfaces Using Microfabricated Probes.** *Journal of Rheology* 60.1 (déc. 2015), p. 141-159.
147. Manfred WILHELM. **Fourier-Transform Rheology.** *Macromolecular Materials and Engineering* 287.2 (2002), p. 83-105.
148. A J GOLDMANS, R G COX et H BRENNER. **Slow Viscous Motion of a Sphere Parallel to a Plane Wall-1 Motion through a Quiescent Fluid+.** (), p. 15.
149. J. LEACH et al. **Comparison of Faxén's Correction for a Microsphere Translating or Rotating near a Surface.** *Physical Review E* 79.2 (fév. 2009), p. 026301.
150. M. CHAOUI et F. FEUILLEBOIS. **Creeping Flow around a Sphere in a Shear Flow Close to a Wall.** *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 56.3 (août 2003), p. 381-410.
151. Indira SRIRAM et al. **Small Amplitude Active Oscillatory Microrheology of a Colloidal Suspension.** *Journal of Rheology* 53.2 (mars 2009), p. 357-381.
152. Miloš KNEŽEVIĆ, Luisa E. AVILÉS PODGURSKI et Holger STARK. **Oscillatory Active Microrheology of Active Suspensions.** *Scientific Reports* 11.1 (déc. 2021), p. 22706.
153. I. GAZUZ et al. **Active and Nonlinear Microrheology in Dense Colloidal Suspensions.** *Physical Review Letters* 102.24 (juin 2009), p. 248302.
154. A. M. PUERTAS et T. VOIGTMANN. **Microrheology of Colloidal Systems.** *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.24 (mai 2014), p. 243101.
155. Ting WANG et al. **Active Microrheology of Driven Granular Particles.** *Physical Review E* 89.4 (avr. 2014), p. 042209.
156. L. G. WILSON et al. **Microrheology and the Fluctuation Theorem in Dense Colloids.** *EPL (Europhysics Letters)* 93.5 (mars 2011), p. 58007.
157. P HABDAS et al. **Forced Motion of a Probe Particle near the Colloidal Glass Transition.** *Europhysics Letters (EPL)* 67.3 (août 2004), p. 477-483.
158. C. REICHHARDT et C. J. OLSON REICHHARDT. **Active Microrheology in Active Matter Systems: Mobility, Intermittency, and Avalanches.** *Physical Review E* 91.3 (mars 2015), p. 032313.
159. Manlio TASSIERI et al. **Microrheology with Optical Tweezers: Data Analysis.** *New Journal of Physics* 14.11 (nov. 2012), p. 115032.
160. Manlio TASSIERI. **Microrheology with Optical Tweezers: Peaks & Troughs.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 43 (oct. 2019), p. 39-51.
161. Alison YAO et al. **Microrheology with Optical Tweezers.** *Lab on a Chip* 9.17 (sept. 2009), p. 2568-2575.
162. Jacques DEGAUQUE. **Matériaux à propriétés magnétiques dures : notions de base. Étude et propriétés des métaux** (juin 2001).

163. Thomas B. JONES et Thomas Byron JONES. *Electromechanics of Particles*. Cambridge University Press, sept. 2005.
164. John David JACKSON. *CLASSICAL ELECTRODYNAMICS, 3RD ED.* Wiley India Pvt. Limited, 2007.
165. Jean-Pierre NOZIÈRES. *Ferromagnétisme*. *Électronique* (fév. 1998).
166. Jean-Marcel RAX. *Électromagnétisme: Milieux, structures et énergie*. De Boeck Supérieur, juin 2017.
167. Zhipeng ZHANG, Kui HUANG et Chia-Hsiang MENQ. *Design, Implementation, and Force Modeling of Quadrupole Magnetic Tweezers*. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics* (2010).
168. Zhipeng ZHANG et Chia-Hsiang MENQ. *Trapping and Steering a Magnetic Microbead Using 3D Magnetic Tweezers*. In : *ASME 2010 Dynamic Systems and Control Conference, DSCC2010*. T. 2. Jan. 2010.
169. Daisuke MATSUURA, Hitoshi AOKI et Yukio TAKEDA. *Development of a 3D-magnetic Tweezer System Having Magnetic Pole Positioning Mechanism*. In : mai 2016, p. 1745-1750.
170. Xian WANG et al. *A Three-Dimensional Magnetic Tweezer System for Intraembryonic Navigation and Measurement*. *IEEE Transactions on Robotics* 34.1 (fév. 2018), p. 240-247.
171. X. WANG et al. *Intracellular Manipulation and Measurement with Multipole Magnetic Tweezers*. *Science Robotics* 4.28 (mars 2019).
172. Tadao SUGIMOTO, Mohammad M. KHAN et Atsushi MURAMATSU. *Preparation of Monodisperse Peanut-Type α -Fe₂O₃ Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 70.2 (mars 1993), p. 167-169.
173. František HROUDA et František JANÁK. *A Study of the Hematite Fabric of Some Red Sediments on the Basis of Their Magnetic Susceptibility Anisotropy*. *Sedimentary Geology* 6.3 (oct. 1971), p. 187-199.
174. Xiao LIU et al. *Biofunctionalized Anti-Corrosive Silane Coatings for Magnesium Alloys*. *Acta Biomaterialia* 9.10 (nov. 2013), p. 8671-8677.
175. F. FABIANO et al. *Assessment of Corrosion Resistance of Nd-Fe-B Magnets by Silanization for Orthodontic Applications*. *Physica B: Condensed Matter* 435 (fév. 2014), p. 92-95.
176. L. C. CÓRDOBA, M. F. MONTEMOR et T. CORADIN. *Silane/TiO₂ Coating to Control the Corrosion Rate of Magnesium Alloys in Simulated Body Fluid*. *Corrosion Science* 104 (mars 2016), p. 152-161.
177. L. CALABRESE et al. *Electrochemical Behaviour in Synthetic Saliva of Silane Coated Ni/Cu/Ni Nd-Fe-B Magnet for Dentistry Applications*. *Materials and Corrosion* 67.5 (2016), p. 484-494.

178. Christophe GUILLUY et al. **Isolated Nuclei Adapt to Force and Reveal a Mechanotransduction Pathway in the Nucleus.** *Nature Cell Biology* 16.4 (avr. 2014), p. 376-381.
179. I. ALI, S. RAGHAVAN et M. PRITZKER. **Stability of Chromium Dioxide Particles in Aqueous Media.** *Colloid and Polymer Science* 267.3 (mars 1989), p. 255-261.
180. William M. HAYNES. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, juin 2014.
181. Sergey S. SHEVKOPLYAS et al. **The Force Acting on a Superparamagnetic Bead Due to an Applied Magnetic Field.** *Lab on a Chip* 7.10 (sept. 2007), p. 1294-1302.
182. *Documentation Du Fer Pur ARMCO Obtenue Par Le Fournisseur AKSteel International.*
183. Michael POIRIER et al. **Reversible and Irreversible Unfolding of Mitotic Newt Chromosomes by Applied Force.** *Molecular Biology of the Cell* 11.1 (jan. 2000). Sous la dir. de Paul T. MATSUDAIRA, p. 269-276.
184. Jie YAN, Dunja SKOKO et John F. MARKO. **Near-Field-Magnetic-Tweezer Manipulation of Single DNA Molecules.** *Physical Review E* 70.1 (juill. 2004), p. 011905.