

Physique de la matière molle

Françoise Brochard-Wyart
Pierre Nassoy
Pierre-Henri Puech

Physique de la matière molle


DUNOD

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



Illustration de couverture : © psdesign1 – Fotolia.com

Crédits des illustrations (agence Fotolia.com) : page 7A Morgenstjerne, page 7B Images By Jefunne, page 7C philippe Devanne, page 37 science photo, page 45 Javierafael, page 55A atdigit, page 55B janmiko, page 55C vladimirlloyd, page 62 fabelacorrea, page 63B Alekss, page 63C wuestenigel, page 74B Bastian, page 86A julenochek, page 86B Vera Kuttelvaserova, page 86C chalabala, page 86D krasyyuk, page 99A miyabikyu, page 137A (haut) emodeath, page 137A (bas) Oleg Andrenko, page 142B (haut) rost 9, page 142C (haut) Christoph Burgstedt, page 144E nasa_gallery, page 151 Brad Pict, page 172B reisegraf.ch, page 200 lehmannw, 裕司安齊, Canoneer, M.Dörr & M.Frommherz.

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>		<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	---	--

© Dunod, 2018

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-076027-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.



Table des matières

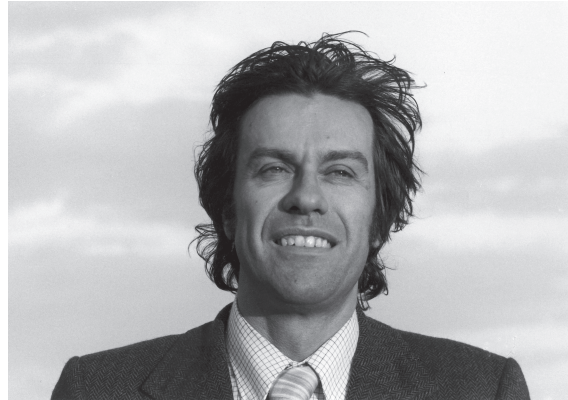
Introduction	1
1 Matière molle	5
LEÇON 1. Systèmes complexes mésoscopiques	5
1.1 Mésoéchelle	5
1.2 Désordre	6
1.3 Topologie et géométrie	6
LEÇON 2. Objets fragiles	10
2.1 Interactions faibles	11
2.2 Grandes réponses	12
2.3 Matière molle et biologie	14
LEÇON 3. Forces de Van der Waals	17
3.1 Classification et portée de l'interaction de Van der Waals	17
3.2 Interactions de Van der Waals entre deux milieux	18
LEÇON 4. Interactions électrostatiques	25
4.1 Origine de la charge de surface	25
4.2 Double couche électrostatique	26
4.3 Répulsion entre deux plaques chargées	28
4.4 Théorie DLVO : stabilité des suspensions colloïdales et des films de savon	29
LEÇON 5. Micromanipulations et microfluidique	34
5.1 Micromanipulations	34
5.2 Microfluidique – MEMS et laboratoires sur puce	37
2 Interfaces	41
LEÇON 6. Systèmes colloïdaux : classification et fabrication	41
6.1 Caractéristiques générales de l'état colloïdal	41
6.2 Classification des colloïdes	42
6.3 Préparation des systèmes divisés	43
LEÇON 7. Capillarité et tension superficielle	48
7.1 Tension superficielle	48
7.2 Formule de Laplace (1805)	51
7.3 Adhésion capillaire	53

LEÇON 8. Capillarité et pesanteur	56
8.1 Longueur capillaire	56
8.2 Montée capillaire – Loi de Jurin	57
8.3 Ménisques	58
8.4 Forme des gouttes	59
LEÇON 9. Mouillage	63
9.1 Paramètre d'étalement S	63
9.2 Mouillage partiel : $S < 0$	64
9.3 Mouillage total : $S > 0$	65
9.4 Du mouillage à l'adhérence	66
LEÇON 10. Physicochimie du mouillage	70
10.1 Deux catégories de solides	70
10.2 Critère de mouillage – Calcul du paramètre d'étalement	71
10.3 Traitement de surface	71
10.4 Caractérisation des surfaces – Tension critique de Zisman γ_c	72
10.5 Critère de mouillage : influence de la constante de Hamaker	73
LEÇON 11. Dynamique du mouillage	77
11.1 Vitesse capillaire	78
11.2 Dynamique : mouillage partiel	79
11.3 Dynamique : mouillage total	82
LEÇON 12. Démouillage : retrait des films	86
12.1 Définition du démouillage	86
12.2 Démouillage des films supportés : stabilité des films	87
12.3 Dynamique du démouillage	89
LEÇON 13. Les tissus biologiques : des agrégats multicellulaires	94
13.1 Les agrégats cellulaires : des liquides	94
13.2 Mouillage des agrégats cellulaires	97
13.3 Les agrégats cellulaires : des mousses	98
13.4 Les agrégats cellulaires : des matériaux aux propriétés inédites	98
3 Cristaux liquides	103
LEÇON 14. Cristaux liquides	103
14.1 Phases mésomorphes	103
14.2 Nématiques	104
14.3 Cholestériques	105
14.4 Smectiques	106
14.5 Cristaux liquides (CL) thermotropes et lyotropes	106

LEÇON 15. Nématiques	109
15.1 Élasticité des nématiques	110
15.2 Préparation d'échantillon monodomaine	110
15.3 Alignement dans un champ magnétique : transition de Fredericks	110
15.4 Alignement dans un champ électrique : affichage	111
15.5 Textures des nématiques	112
4 Surfactants	117
LEÇON 16. Molécules amphiphiles	117
16.1 Classification des tensio-actifs	117
16.2 Rôles aux interfaces	118
16.3 Agrégation dans l'eau	118
16.4 Émulsions eau/huile et HLB	120
LEÇON 17. Films monomoléculaires de tensio-actifs	130
17.1 Films insolubles	131
17.2 Films solubles	134
LEÇON 18. Films de savon - Bulles et Vésicules	137
18.1 Films de savon – Bulles – Mousse	138
18.2 Bicouches lipidiques : vésicules, cellules vivantes	141
5 Polymères	147
LEÇON 19. Molécules géantes	147
19.1 Polymères : longues chaînes de monomères	147
19.2 Procédés de synthèse	147
19.3 Problèmes principaux	149
19.4 États de la matière	150
19.5 Classification des polymères	150
LEÇON 20. Chaîne flexible idéale	154
20.1 Distance bout à bout	155
20.2 Pelote gaussienne : réservoir d'entropie	155
20.3 Ressort entropique	156
20.4 Déviations	157
20.5 Détermination pratique de R , N	158
LEÇON 21. Chaîne gonflée	167
21.1 Volume exclu	167
21.2 Calcul de Flory (1949)	168
21.3 Généralisation en dimension d	169
21.4 Théorème $n = 0$ (de Gennes, 1972)	170
21.5 Élasticité d'une chaîne gonflée (P. Pincus)	170

LEÇON 22. Solution de polymères	172
22.1 Polymères en solution : les trois régimes	172
22.2 Modèle de Flory-Huggins	173
22.3 Lois d'échelle et modèle de « blobs » (P.-G. de Gennes)	175
LEÇON 23. Brosses de polymères	180
23.1 Une découverte ancienne (4 000 ans avant J.-C.) : l'encre de Chine	180
23.2 Mécanisme de stabilisation	180
23.3 Configuration de la brosse de polymère	181
23.4 Répulsion stérique	182
23.5 Applications	183
LEÇON 24. La reptation	185
24.1 Viscoélasticité	185
24.2 Modèle de reptation	188
24.3 Vérification expérimentale	190
24.4 Observation de la reptation avec des polymères géants	191
6 Quelques réalisations prodigieuses	195
LEÇON 25. La magie de la peinture	195
25.1 Généralités sur les latex	195
25.2 Viscosité des latex	196
25.3 Formation d'un film de peinture	196
25.4 Couchage du papier	198
LEÇON 26. Des tissus iridescents	198
26.1 Qu'est-ce qu'un cristal photonique ?	199
26.2 Structures photoniques dans la nature	200
26.3 Textiles iridescents	200
Bibliographie	203
Index	211

Naissance de la matière molle



P.-G. de GENNES (1932-2007) est considéré comme l'inventeur de cette science baptisée matière molle. Après un début spectaculaire en physique des solides (magnétisme, supraconductivité), sa carrière en physique théorique de la Matière Condensée va s'ouvrir à un spectre très large de sujets, cristaux liquides, polymères, colloïdes, mouillage et adhésion, biophysique et neuroscience qui constituent la matière molle. Bien que la liste de ses travaux soit très impressionnante, l'importance de son œuvre repose surtout sur son style de recherche en contact permanent avec l'expérience et le monde industriel et basé sur l'idée que tous les phénomènes physiques peuvent être expliqués en termes simples. Ses travaux ont été couronnés par le Prix Nobel de Physique en 1991.

Commençons ce livre d'introduction à la physique de la matière molle par quelques **extraits de la conférence Nobel de Pierre-Gilles de Gennes** prononcée à Stockholm en décembre 1991 à l'occasion de la remise de son prix Nobel de Physique.

Qu'entend-on par matière molle ?

Les Américains préfèrent parler de « fluides complexes » et cette dénomination traduit effectivement deux des principales caractéristiques :

Complexité : *on peut dire, en schématisant, que la biologie moderne est partie d'études de systèmes modèles simples (bactéries) pour aller vers des organismes multicellulaires complexes, tels que végétaux, invertébrés, vertébrés, etc. De la même manière, la matière molle s'est développée à partir de l'explosion de la physique atomique dans la première*

moitié du xx^e siècle, et elle englobe les polymères, les tensio-actifs, les cristaux liquides ainsi que les dispersions colloïdales.

***Flexibilité** : j'aime bien illustrer cette notion en partant de la première expérience sur les polymères que nous devons aux Indiens d'Amazonie : ils recueillaient la sève de l'hévéa, l'étaient sur leurs pieds et la laissaient sécher un petit moment. Et c'est ainsi qu'ils s'étaient fait une botte. Si l'on se place à l'échelle microscopique, on a au départ un système de longues chaînes de polymères flexibles et indépendantes. L'oxygène de l'air crée quelques ponts entre les chaînes, induisant un changement d'état spectaculaire, où l'on passe d'un liquide à un réseau réticulé qui résiste à la contrainte, un caoutchouc. Ce qu'il faut noter, c'est qu'une opération chimique infime a entraîné un changement radical dans les propriétés mécaniques, et c'est bien là un trait caractéristique de la matière molle.*

Style de recherche en matière molle

Expériences de coin de table

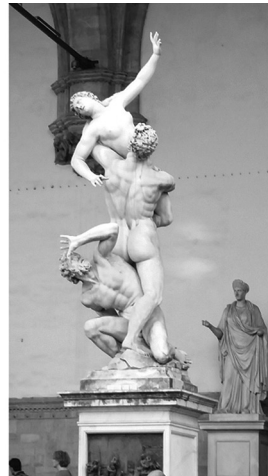
Je voudrais maintenant revenir quelques minutes sur le style de la recherche en matière molle. Prenons l'exemple des tensio-actifs ; ce sont des molécules constituées de deux parties : une tête polaire qui aime d'eau et une queue aliphatique qui la déteste. Les tensio-actifs permettent ainsi de protéger les surfaces d'eau et d'engendrer ces jolies bulles de savon. Benjamin Franklin a réalisé avec eux une belle expérience. Sur un étang dans un parc de Londres, il a versé une cuillère à café d'acide oléique, un tensio-actif naturel qui a tendance à former des films compacts à l'interface eau-air. Connaissant le volume pour recouvrir tout l'étang dont il connaissait la surface, il a pu en déduire l'épaisseur du film, de l'ordre de trois nanomètres. C'est à ma connaissance la première mesure de la taille des molécules. Et j'aime beaucoup décrire des expériences dans le style Benjamin Franklin à une époque où nous sommes envahis de gros appareils tels que réacteurs nucléaires ou sources synchrotrons.

Je vous en donnerai deux exemples. Le premier concerne le mouillage des fibres. D'ordinaire, sur une fibre qui a été plongée dans un liquide, on voit apparaître un chapelet de gouttelette, de sorte qu'on a longtemps pensé que les fibres n'étaient pas mouillables. F. Brochard a fait une analyse théorique de l'équilibre des liquides sur des surfaces courbées et elle a suggéré qu'il pouvait exister un film de mouillage entre les gouttelettes. J.-M. di Meglio et D. Quéré en ont prouvé son existence et mesuré son épaisseur de façon élégante (di Meglio 1986). En posant sur une fibre deux gouttes de taille différente, ils montrent que la petite se déverse lentement dans la grosse, selon les lois de la capillarité. Une mesure de la dynamique du processus permet de déterminer l'épaisseur du film déposé sur la fibre, qui relie les deux gouttes. Une autre expérience élégante en mouillage concerne les modes collectifs de la ligne de contact, qui borde une goutte déposée sur un solide. Si on la perturbe, elle revient à sa position

d'équilibre avec un temps de relaxation qui sera fonction de la longueur d'onde de la déformation et que nous aimerions étudier. Mais comment distordre la ligne ? J'avais songé à des astuces compliquées, par exemple des champs électriques appliqués sur du métal évaporé avec une géométrie en forme de peigne, et même bien pire encore. Mais Thierry Ondarçuhu (1991) s'en est sorti très simplement. Il prépare d'abord une belle ligne de contact L rectiligne en déposant une grosse goutte sur un support solide. Il plonge ensuite une baguette dans le même liquide et obtient, en la sortant, un chapelet périodique de gouttelettes, en raison de l'instabilité de Rayleigh. Posant la baguette sur le solide parallèlement à L , il réalise un alignement de gouttelettes sur le solide. Il pousse alors L , en inclinant le support, jusqu'à ce que L touche les gouttelettes ; par coalescence, il obtient une ligne ondulée dont il peut mesurer le temps de relaxation.

Théorie

Réduire un problème complexe à l'essentiel. Travaillant avec des expérimentateurs et des ingénieurs de l'industrie, et plus tard avec des biologistes, P.-G. de Gennes, devant des situations faisant intervenir un grand nombre de paramètres, a l'art de démasquer le phénomène physique central. Il est courant d'illustrer cette démarche par le style de Picasso, en particuliers la série si célèbre sur le taureau que Picasso représente avec de moins en moins de détails pour finir avec quelques lignes, et qui a profondément marqué Pierre-Gilles de Gennes « *Chacun en nous a son trésor d'images entrevues dans un instant mais jamais oubliées. Un exemple pour moi : Picasso peignant à grands traits blancs sur une vitre et filmé par Clouzot. Tout ce que j'ai essayé de dessiner laborieusement plus tard est né de ces moments-là.* » (Pierre-Gilles de Gennes, dans *L'émerveillement* par Thibaut de Wurtemberg, Saint-Augustin, 1998.)



L'enlèvement des Sabines, dessiné par PGG en 1983, place de la Seigneurie à Florence (Collection privée-Photo FBW)

Le formuler simplement en utilisant des arguments dimensionnels et des lois d'échelles. PGG s'efforce de donner des expressions analytiques simples de ses résultats, même s'ils sont le plus souvent le fruit de gros calculs. Il en donne toujours une interprétation physique et utilise le dessin pour la transmettre, comme l'image des blobs, ou le modèle de reptation, qui ont permis d'ouvrir la physique des polymères à un large public.

Posséder une vaste culture pour faire des analogies entre diverses disciplines.

Jusqu'ici, j'ai mis l'accent sur les expériences plus que sur la théorie. Mais bien sûr il faut aussi un peu de théorie en matière molle. Et on trouve des analogies théoriques surprenantes entre la matière molle et d'autres domaines. Un exemple majeur est dû à S. F. Edwards (1965) qui a établi une correspondance entre les conformations d'une chaîne de polymère flexible et les trajectoires d'une particule non relativiste. En présence de potentiels extérieurs, ces deux systèmes sont régis par exactement la même équation de Schrödinger ! Ce fut là l'étape initiale de tous les développements ultérieurs de la statistique des polymères. Une autre analogie remarquable, qui a été découverte simultanément par W. McMillan et nous-même, relie les smectiques A aux supraconducteurs. Et là encore, on va voir comment une nouvelle forme de la matière en est née ! Nous savions que les supraconducteurs de type II présentent en champ magnétique un réseau des vortex quantifiés : l'analogie est un smectique A auquel on ajoute un soluté chiral qui joue le rôle de champ. Dans certaines circonstances favorables, comme l'a prévu T. Lubensky en 1988, on peut obtenir une phase smectique transpercée de dislocations vis, appelée phase A. Il n'a fallu qu'un an pour qu'elle soit découverte expérimentalement par Pindak et ses collaborateurs, ce qui est une véritable prouesse.*

Et l'on pourrait citer bien d'autres exemples, comme l'analyse des déformations des membranes flexibles « fermées » (globule rouge, vésicule...) modélisé par PGG en utilisant le modèle sphérique des transitions de phase à 2D (M. Fisher ; *Ann Phys* 1977)

Faire de la science en s'amusant

Finissons par ce poème de François Boucher (La souffleuse de savon que P.-G. de Gennes, épris de littérature, a choisi pour clore sa lecture Nobel) :

« Amusons-nous sur la terre et sur l'onde
Malheureux qui se fait un nom
Richesses, honneurs, faux éclats de ce monde,
Tout n'est que boule de savon »

LEÇON 1 Systèmes complexes mésoscopiques

Les objets de la matière molle, tels que les polymères, cristaux liquides ou détergents sont également baptisés systèmes ou fluides complexes. Leur caractéristique commune est la présence d'une échelle mésoscopique jouant un rôle clé dans la détermination des propriétés du système.

1.1 Mésoéchelle

Le terme **mésoéchelle** désigne une échelle intermédiaire entre les objets macroscopiques et ceux de taille atomique, c'est-à-dire comprise entre quelques angströms (Å) et environ 1 000 Å. C'est l'échelle caractéristique des grandes familles de systèmes de la matière molle que nous étudierons.

La Figure 1.1 représente quelques exemples de systèmes entrant dans cette catégorie. Le fait qu'un film de savon contienne plusieurs centaines de molécules d'eau dans son épaisseur ou qu'une chaîne de polymères soit composée souvent de plus d'un millier d'unités monomériques suffit à justifier que les théories continues sont encore valables pour décrire ces systèmes. Comme le nombre de particules N est grand ($N > 100$), la mécanique statistique peut s'appliquer.

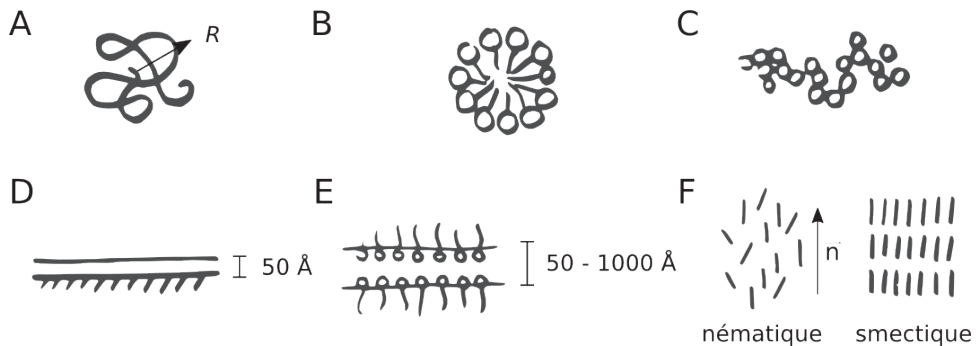


Figure 1.1 – Exemples de systèmes mésoscopiques de la matière molle.

- A) Chaîne de polymères ($N = 1000$; $R = N^\nu a$).
- B) Micelle de surfactant ($N = 100$).
- C) Agrégat de floculation ($N = 500$).
- D) Film de mouillage. E) Film de savon.
- F) Cristal liquide.

1.2 Désordre

Le désordre caractérise la matière molle. Illustrons cette propriété par deux exemples :

- les cristaux liquides possèdent, tout comme les cristaux, un ordre d'orientation. En revanche, les centres de gravité des molécules qui les constituent présentent un désordre de position et ils coulent comme des liquides ;
- les polymères sont souvent comparés à un plat de spaghettis enchevêtrés [1]. Soumises à l'agitation thermique, les longues chaînes se faufilent par reptation parmi les autres, comme des serpents dans la savane.

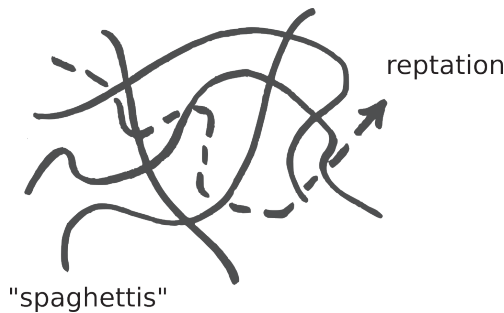


Figure 1.2 – Reptation d'une chaîne parmi les autres.

1.3 Topologie et géométrie

a) Connectivité

Lorsqu'on disperse un peu d'eau dans de l'huile, on forme une émulsion d'eau dans l'huile. En augmentant la quantité d'eau, on aboutit à la configuration inverse, à savoir une émulsion d'huile dans l'eau. Le passage entre ces deux états correspond à une **transition de percolation** [2] des gouttes d'eau. C'est un phénomène de seuil.

La percolation est un concept qui s'applique à un grand nombre de systèmes très variés. Elle se produit lorsqu'on prépare son café. La première goutte de café qui sort du percolateur correspond à un chemin continu d'eau dans la poudre de café. Dans un tout autre domaine, ces archipels d'îles à marée haute, qui, lorsque la marée baisse, se connectent les unes aux autres, se transformant ainsi en presqu'îles et permettent au voyageur de les explorer à pied. La propagation de maladies infectieuses (comme les épidémies de grippe) ou de feux de forêt illustre aussi ce phénomène de percolation. Pour revenir aux systèmes complexes, le processus de vulcanisation des polymères qui se produit lorsqu'un latex liquide se transforme en un solide (caoutchouc) par pontage des chaînes de polymères (Fig. 1.3) fait apparaître une transition de percolation : lorsqu'un nombre critique de points de réticulation est atteint, le système qui était liquide devient un solide.

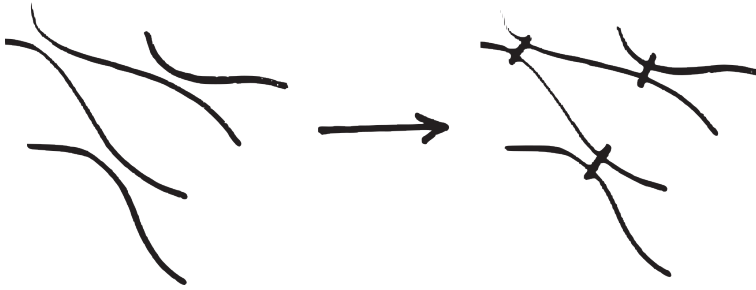


Figure 1.3 – Vulcanisation des polymères : du latex (liquide) au caoutchouc (solide).

b) Auto-similarité

Alors que certains systèmes comme les latex calibrés sont caractérisés par une seule taille caractéristique, d'autres sont des systèmes multi-échelle ou fractals [3].

De manière générale, les structures fractales sont auto-similaires : un zoom sur des parties de plus en plus petites de l'objet présente la même architecture que l'objet dans son ensemble. Citons notamment le cas du chou romanesco, du flocon de neige ou de la côte de Bretagne (Fig. 1.4)



Figure 1.4 – Exemples de fractales.

A) Chou romanesco. B) Flocons de neige. C) Côte de la Bretagne.

Un système fractal est caractérisé par un paramètre, sa dimension fractale D_f . Prenons l'exemple d'une ligne fractale. La longueur L de la ligne dépend de l'échelle de mesure ε . Ainsi, une mesure de la longueur L de la côte bretonne avec $\varepsilon = 1$ km ou $\varepsilon = 1$ m ne donnera pas le même résultat. La dépendance $L(\varepsilon)$ définit D_f : $L(\varepsilon) = \left(\frac{L}{\varepsilon}\right)^{D_f} \varepsilon$, où L est la taille globale. On définit de la même façon des surfaces fractales (Tableau 1.1). La dimension fractale D_f est inférieure ou égale à d , la dimension de l'espace.

Tableau 1.1 Dimension fractale D_f .

	Points	Ligne régulière	Surface lisse	Ligne « fractale »	Surface « fractale »
D_f	0	1	2	$1 < D_f < 3$	$2 < D_f < 3$
		$D_f \in \mathbb{N}$		$D_f \in \mathbb{R}$	

La courbe ou le flocon de Koch est un exemple mathématique classique (Fig. 1.5). Par construction, on voit que si ε est divisé par 3, la longueur est multipliée par $4/3$, ce qui se traduit par :

$$L\left(\frac{\varepsilon}{3}\right) = \left(\frac{4}{3}\right)L(\varepsilon)$$

Donc, en utilisant l'équation qui définit D_f , on trouve que la dimension fractale est :

$$D_f = \frac{\ln 4}{\ln 3}$$

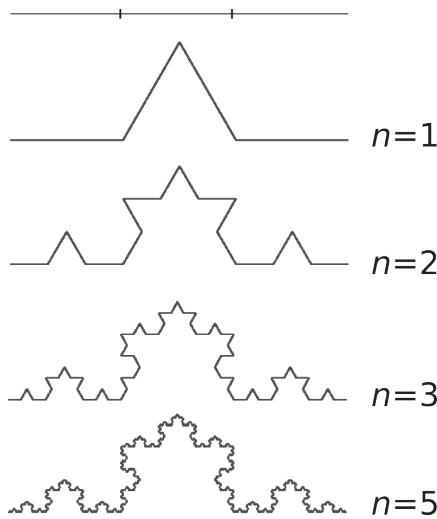


Figure 1.5 – Construction du flocon de Koch.

Dans le cas d'une chaîne de polymère, on découpe la chaîne de N monomères en unités appelées « blocs ». Chaque bloc a une taille ε et contient g monomères. À la Leçon 21, nous définirons l'exposant ν , qui caractérise la conformation de la chaîne de polymère, et nous montrerons que la relation entre taille et nombre de monomères est valable à toutes les échelles : $R = N^\nu$, $\varepsilon = g^\nu a$. Cette relation nous permet d'écrire :

$$L(\varepsilon) = \left(\frac{N}{g}\right)\varepsilon = \left(\frac{R}{\varepsilon}\right)^{1/\nu} \varepsilon,$$

et d'obtenir la dimension fractale de la chaîne de polymère :

$$D_f = \frac{1}{\nu}.$$

Tableau 1.2 Dimension fractale D_f d'une chaîne de polymère.

Chaîne	idéale	collapsée	gonflée
ν	1/2	1/3	3/5
D_f	2	3	5/3

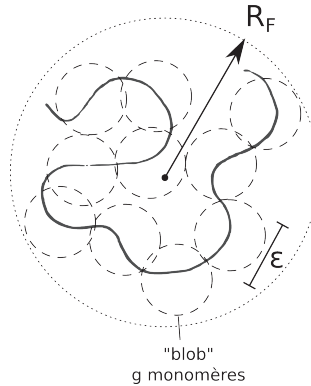


Figure 1.6 – Chaîne de polymère découpée en sous-unités baptisées « blob ».

ENCART 1 Structure fractale du métro parisien

Les fractales ont été introduites dans les années 1970 par le mathématicien Benoît Mandelbrot. Comme nous l'avons vu dans la Leçon 1, on peut construire des objets fractals par des procédés mathématiques (par exemple des systèmes de fonctions itérés comme pour la courbe de Koch), mais on trouve aussi des objets fractals physiques qui se forment « naturellement » comme les fougères, les côtes maritimes ou les réseaux de vaisseaux sanguins et de neurones. Il relève parfois d'une simple curiosité ludique que de se demander si une structure, observée dans le monde qui nous entoure et remarquée parce que sa nature irrégulière ou ramifiée semble auto-similaire, est véritablement fractale. Ensuite se pose éventuellement la question de la signification de la dimension fractale calculée.

Cette approche a été celle de L. Benguigui et M. Daoud [4] lorsqu'ils se sont demandé si les réseaux de métro et d'express régional (RER) parisien étaient fractals. Ce réseau s'est développé progressivement à partir du début du XX^e siècle, en commençant par six lignes, puis en s'étendant jusqu'en banlieue. L'avantage d'étudier Paris est que la ville est relativement circulaire, ce qui simplifie l'analyse. La Figure 1.7A montre une version schématique des lignes, où les points représentent les stations. Il suffit ensuite de compter le nombre de stations $N(R)$ situées dans des cercles de rayon R croissant. Deux cas limites simples peuvent être anticipés. Si la ville est uniformément couverte de stations, leur densité, $\rho(R) = N(R)/4\pi R^2$, est constante, donc $N(R) \sim R^2$. À l'inverse, si les stations sont

• situées à égale distance d les unes des autres le long de f lignes orientées radialement, on s'attend à ce que $N(R) \sim f \cdot R/d \sim R$. Pour une distribution aléatoire, on a $N(R) \sim R^{D_f}$, qui définit la dimension fractale D_f .

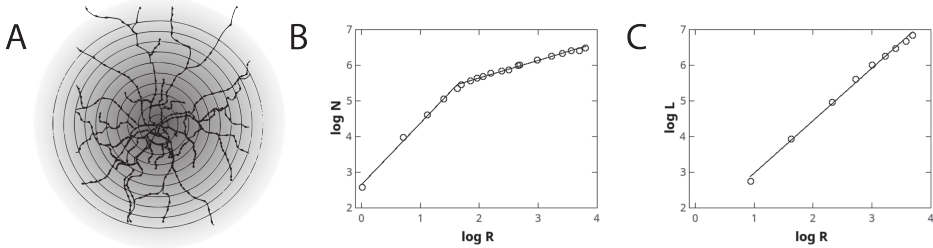


Figure 1.7 – A) Dessin du réseau ferré parisien (Métro et RER).
 B) Graphe du nombre de stations N en fonction de la distance R au centre de la ville.
 C) Graphe de la longueur totale L des lignes en fonction de la distance R au centre de la ville.

• Le résultat de l'étude est représenté sur la Figure 1.7B en échelle logarithmique. On observe deux régimes. Pour des distances $R < R_0 = 6,5$ km ($= e^{1,8}$), $N(R) \sim R^2$. Pour $R > R_0$, $N(R) \sim R^{0,47}$, soit $D_f \sim 0,5$. Or, la ville de Paris, banlieue exclue (c'est-à-dire limitée par le boulevard périphérique), a précisément un rayon de 6,5 km. Alors que le réseau de métro intra-muros est compact, il devient fractal au-delà du périphérique, et même très peu dense (car $D_f < 1$), ce qui signifie que les lointaines villes de banlieue sont encore mal desservies.

• De la même façon, les auteurs de ce travail ont montré que la longueur totale des lignes de RER vers la banlieue, $L(R)$, a aussi une dimension fractale, $D = 1,47$ (Fig. 1.7C). En se limitant au réseau de métro, Paris, Moscou et Berlin sont toutes caractérisées par une dimension fractale $D = 1,7-1,8$ [5], ce qui correspondrait à une valeur optimale. Coïncidence ou non, 1,7 est aussi la dimension fractale d'agrégats de particules colloïdales dont la formation est limitée par la diffusion.

• Pour aller plus loin, on peut également utiliser la dimension fractale d'un réseau de transport pour représenter la croissance d'une ville. Par exemple, à Séoul, entre 1980, marquant l'apparition des premières lignes de métro, et le début des années 2000, la dimension fractale du réseau est passée de 1,15 à 1,35 [6]. Clairement, le réseau de métro de Séoul n'est pas encore arrivé à saturation.

LEÇON 2 Objets fragiles

Les objets de la matière molle ou fluides complexes forment des structures fragiles, capables de se faire et se défaire, car les interactions mises en jeu sont faibles, comparables à l'agitation thermique.

2.1 Interactions faibles

La physique du solide est le domaine des liaisons fortes (liaisons ionique, covalente, électronique) dont les énergies sont de l'ordre de l'électron-volt ($1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$).

La matière molle est le domaine des liaisons faibles, caractérisées par une interaction de l'ordre de l'agitation thermique $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann et T la température). À température ambiante ($T = 300 \text{ K}$), $k_B T = 1/40 \text{ eV} = 4 \times 10^{-21} \text{ J}$.

Les quatre principaux types d'interactions faibles sont :

- les **interactions de Van der Waals** (Fig. 2.1A et Leçon 3). Elles sont omniprésentes, à longue portée, et en général attractives. Par exemple, des grains collés par des interactions de Van der Waals ont une énergie de liaison $U \approx \frac{k_B T R}{d}$, avec R le rayon de la particule, et d la distance au contact. Pour des particules de rayon R de l'ordre de 1 micron et $d \sim 1 \text{ nm}$, U est de l'ordre de $100 k_B T$. L'agitation thermique n'est pas suffisante pour les séparer ;

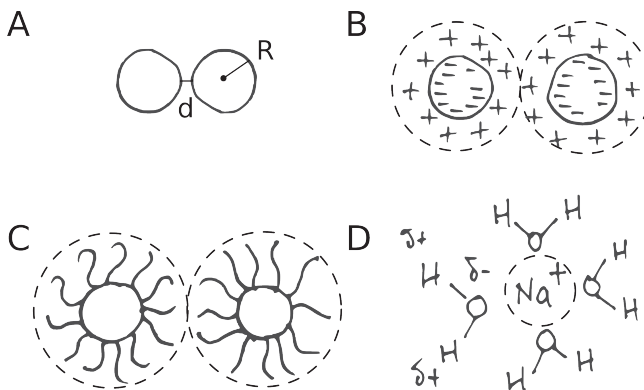


Figure 2.1 – A) Interaction de Van der Waals. B) Stabilisation électrostatique. C) Stabilisation stérique. D) Solvatation.

- les **interactions électrostatiques** (Leçon 4). Elles existent en milieu aqueux entre particules chargées. Elles sont à portée variable, contrôlée par la concentration en sel et la valence du contre-ion, et répulsives entre des particules de même nature. C'est le nuage de contre-ions représenté sur la Figure 2.1B qui les empêche de s'approcher et de se coller par Van der Waals ;
- les **interactions stériques** (Leçon 23). Elles sont importantes dans l'étude de systèmes à base de polymères, ou d'assemblages de tensio-actifs. Elles sont à longue portée et répulsives. La *corona* représentée sur la Figure 2.1C désigne le nuage de monomères qui empêche les particules de se rapprocher ;

- les **interactions de solvation** et par liaison hydrogène. Elles résultent de la structure spécifique de certains liquides (notamment l'eau). Elles sont à très courte portée et directionnelles (Fig. 2.1D).

2.2 Grandes réponses

Les systèmes complexes ont la particularité de répondre à de petites perturbations en produisant de grands effets. Illustrons cette propriété par quelques exemples.

– Les cristaux liquides (Chapitre 3)

Ils sont sensibles à des champs électriques (\vec{E}) et magnétiques (\vec{B}). L'affichage dans les écrans à cristaux liquides est réalisé grâce à l'action de champs électriques très faibles capables de faire basculer l'orientation moléculaire.

– Les mousses (Leçon 18)

Des traces de détergent (ou tensio-actif) dispersées dans l'eau génèrent un nuage de mousse après agitation.

– La transition sol-gel

Des traces d'oxygène dans l'air transforment la sève de l'hévéa liquide en caoutchouc solide. Mais l'oxygène est trop réactif et finit par couper les molécules. Les bottes de caoutchouc d'hévéa se désagrégèrent et tombaient en poussière sur les pieds des Indiens (Fig. 2.2). En 1830, Goodyear a montré qu'en remplaçant l'oxygène par du soufre les caoutchoucs restaient stables pendant des années. Cela va donner naissance aux pneus.

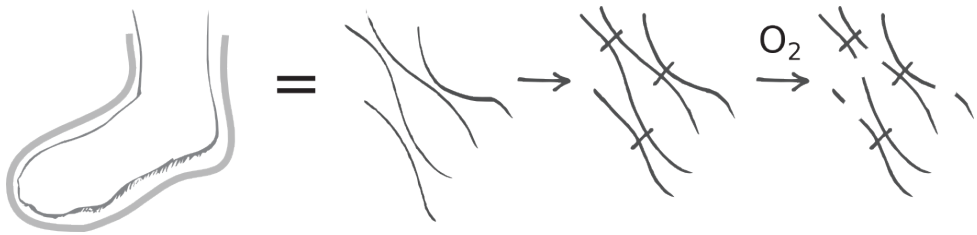


Figure 2.2 – Expérience des Indiens (pied enveloppé ; liquide ; solide, pontage O, S ; O trop réactif).

– La floculation des colloïdes (Fig. 2.3)

Une faible quantité de sel fait floculer une suspension colloïdale. Ce processus est utilisé en particulier pour le traitement des eaux usées.

En 1800, Faraday a fait une expérience sur des colloïdes d'or. Il a remarqué que la suspension de couleur rouge flocule en changeant la salinité et devient bleutée.

En rajoutant de la gélatine, la solution reste stable, mettant en évidence l'effet stabilisateur dû aux interactions stériques.

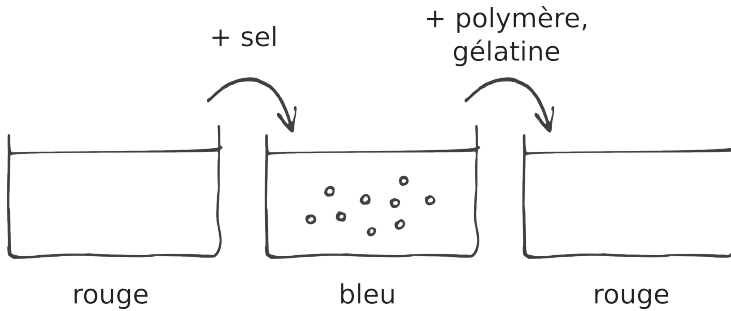


Figure 2.3 – Flocculation.

– Les films de tensio-actifs (Chapitre 4)

Dans l'Antiquité, les marins calmaient la mer pendant la tempête en lançant de l'huile. Une simple monocouche à la surface de l'eau abaisse la tension de surface de l'eau, modifie l'hydrodynamique interfaciale et fait chuter l'amplitude des vagues (expérience de Benjamin Franklin – Fig. 2.4). Mais l'abaissement de la tension de surface se traduit aussi par le fait que l'eau mouille les plumes des canards (qui dès lors s'enrhument) et ne permet plus aux insectes de marcher sur l'eau (Encart 7).

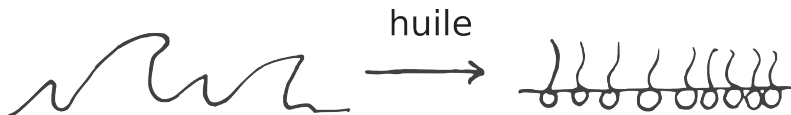


Figure 2.4 – Changement d'hydrodynamique interfaciale par une simple monocouche de tensio-actif : d'une mer agitée à une mer d'huile...

Les grandes fonctions de réponse décrites ici sont généralement une caractéristique des systèmes près d'un point critique, c'est-à-dire dans des conditions très particulières. Ainsi la susceptibilité χ (l'aimantation $M = \chi H$, $H =$ champ magnétique) diverge à la transition ferromagnétique à la température critique T_C . Citons aussi les transitions liquide-gaz et la démixtion des mélanges binaires.

Cette propriété se retrouve en matière molle parce que les systèmes qui sont assemblés par des forces ténues ont des fluctuations géantes, comme des phénomènes critiques. Par exemple, l'étirement d'une chaîne de polymère (voir Leçon 20), L est proportionnel à l'amplitude des fluctuations de la distance bout à bout $\langle \bar{R}^2 \rangle$ (Fig. 2.5).

$$\langle \bar{R} \rangle = \bar{0}, \langle \bar{R}^2 \rangle^{1/2} = R_F, L \approx \langle \bar{R}^2 \rangle f$$

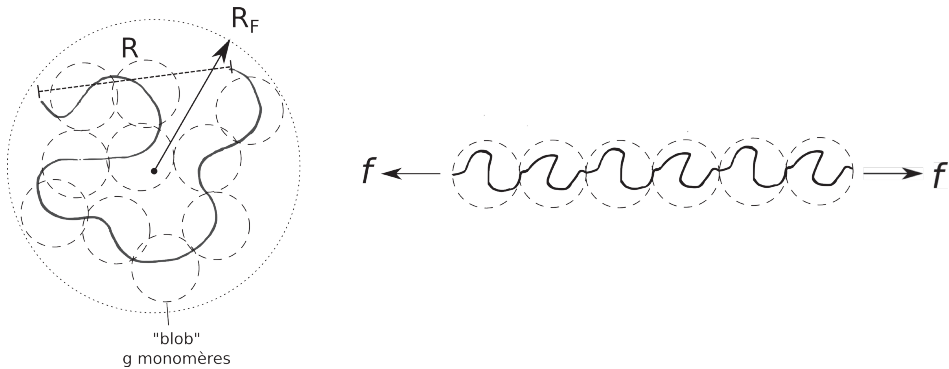


Figure 2.5 – Étirement d'une chaîne par application d'une force f .

2.3 Matière molle et biologie

Les concepts de la matière molle s'appliquent aussi à la biologie. Toutes les architectures biologiques, les molécules du code génétique, les protéines, les membranes cellulaires, sont des structures maintenues par des interactions faibles, comparables à l'agitation thermique et en perpétuel renouvellement. Il n'y aurait pas de vie sans matière molle !

Mentionnons par exemple que la séparation de deux brins d'ADN par rupture séquentielle des liaisons hydrogènes se fait avec des forces très faibles, de l'ordre du piconewton ($f \sim 10^{-12}$ N) (Fig. 2.6A). De même, un globule rouge peut se faufiler dans des microvaisseaux, témoignant d'une élasticité exceptionnelle (petite contrainte, grande déformation) (Fig. 2.6B).

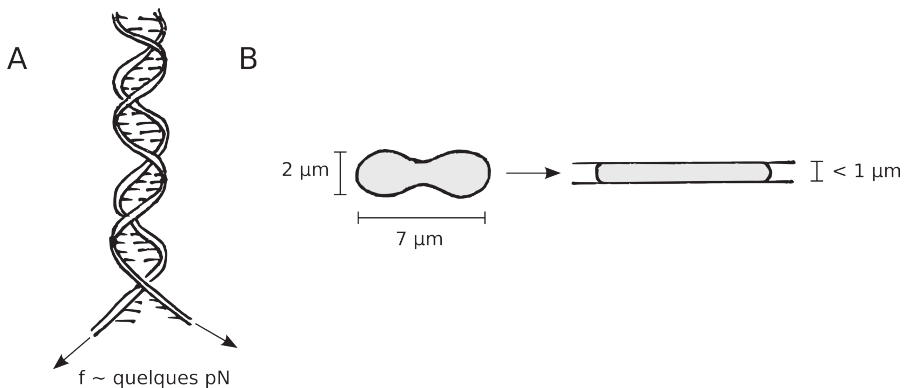


Figure 2.6 – A) Séparation de deux brins d'ADN. B) Le globule rouge peut se faufiler dans un micro-vaisseau.

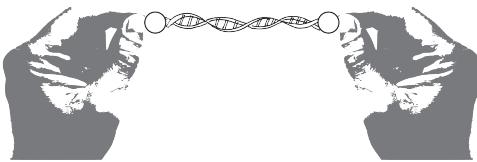
ENCART 2 La molécule d'ADN hyper-élastique

Les polymères sont une classe de matériaux de la matière molle. Comme les cristaux liquides ou les mousses, ils sont caractérisés par une grande réponse à des perturbations faibles. Ces réponses peuvent être observées sur des systèmes

macroscopiques comme un flan ou un élastique qui se déforme beaucoup plus qu'un bloc ou une tige de fer sous l'effet d'une traction. Mais que se passe-t-il à l'échelle moléculaire ?

L'expérience par la pensée idéale consiste à attraper une chaîne de polymère par les deux extrémités et à les éloigner (Fig. 2.7A). Une mesure simultanée de la force appliquée en fonction de l'allongement permet de déterminer l'élasticité de la chaîne de polymère. Mais il est compliqué en pratique de synthétiser des polymères de masse moléculaire contrôlée et suffisante pour qu'ils soient visibles à l'œil nu, donc manipulables. En revanche, l'ADN condensé dans chaque chromosome humain a une longueur bout à bout de quelques centimètres, et la plupart des ADN de bactériophages par exemple (qui infectent les bactéries) font plusieurs dizaines de microns. L'ADN fait donc figure pour les biophysiciens de polymère modèle. Les bases de l'ADN, adénine (A), thymine (T), guanine (G) et cytosine (C) associées à un sucre et un groupe phosphate sont les nucléotides qui forment les monomères de l'ADN. Sa structure particulière en double hélice en fait un polymère dit semi-flexible (voir Leçon 20) Son comportement est proche de celui d'un polymère idéal. La configuration de l'ADN dans l'eau est celle d'une pelote statistique dominée par l'entropie. Nous calculerons à la Leçon 20 la raideur de ce ressort entropique. Pour l'instant, on peut s'attendre, qualitativement, à ce que la force nécessaire pour « débobiner » la pelote soit faible, de la même manière que lorsqu'on récupère le bout d'un fil d'une pelote de laine (à condition qu'il n'y ait pas de nœud). Quel est l'ordre de grandeur de cette force ? Également, comme pour la plupart des matériaux qui sont linéairement élastiques aux petites déformations (c'est-à-dire que la force mesurée est proportionnelle à son allongement), on peut s'attendre à une déviation de ce comportement linéaire aux plus grandes déformations, avec un durcissement ou un ramollissement du matériau. Qu'en est-il pour l'ADN ? Comment mesurer la relation force-extension de cette pelote de polymère ?

A



B

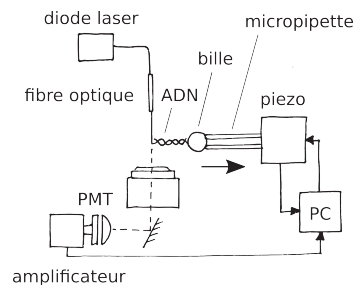


Figure 2.7 – A) Expérience par la pensée destinée à mesurer les propriétés élastiques d'une molécule d'ADN. B) Dispositif de mesure de force utilisant une microfibre (adapté de [8]).

Au milieu des années 1990, deux groupes, celui de Carlos Bustamante à l'Université de l'Oregon [7] et celui de Didier Chatenay à l'Institut Curie [8] ont réalisé l'expérience proposée sur la Figure 2.7A. Bien que la configuration expérimentale soit légèrement différente, le principe est le même. Nous décrivons ici l'expérience du groupe français. L'ADN choisi est celui du bactériophage λ (un virus) qui

possède 48 502 paires de bases et a une longueur totale de 16,4 μm . Pour le voir au microscope, on peut utiliser des molécules fluorescentes (aux noms de YOYO, TOTO...) qui s'intercalent dans le sillon de la double hélice. Mais, l'expérience proprement dite a été réalisée en aveugle, en exploitant le fait que les extrémités des molécules d'ADN sont chimiquement différentes des autres groupes et très réactives. Elles ont été fonctionnalisées, d'un côté par un stéroïde, la digoxygénine (Dig), et de l'autre par une vitamine, la biotine (Biot). La biotine a une grande affinité pour une protéine (qu'on trouve dans le blanc d'œuf), l'avidine (Av) et la digoxygénine a un anticorps spécifique, l'antidigoxygénine (anti-Dig). Aussi, lorsqu'on trempe dans une solution contenant ces molécules d'ADN fonctionnalisées une micro-bille couverte d'avidine et une fibre optique décorée d'antidigoxygénine, les extrémités de l'ADN finissent, sous l'action de l'agitation thermique, par s'ancrer d'un côté à la bille et de l'autre à la fibre. La fibre et la bille servent donc de poignées pour étirer la molécule d'ADN. Pour mesurer la force, on utilise la fibre comme dynamomètre ou capteur de force. L'éloignement de la bille, connectée à la fibre par l'ADN, génère une flexion de la fibre qui se comporte comme une poutre. Pour avoir une bonne sensibilité, celle-ci a été affinée par attaque chimique jusqu'à un diamètre d'environ 10 μm , puis calibrée pour connaître sa rigidité. Ensuite, sous un microscope, il suffit de mesurer la distance entre la surface de la fibre et celle de la bille, qui correspond à la longueur de la molécule d'ADN et de mesurer la déflexion de la poutre au fur et à mesure que la bille attachée à un micromanipulateur est éloignée. Le schéma de l'expérience est reproduit sur la Figure 2.7B.

Les forces mesurées vont de 1 pN à une centaine de pN. Au début, l'ADN s'allonge sous faible force. Cela correspond au régime entropique mentionné précédemment. Lorsque l'on s'approche de la longueur de contour de l'ADN, la force nécessaire pour allonger un peu plus l'ADN augmente plus brutalement, car on commence à étirer les liaisons atomiques. Le modèle du ver, classique en théorie des polymères permet de bien rendre compte de ces deux régimes. En revanche, la surprise est venue de ce qui se passait au-delà d'un seuil en force d'environ 70 pN. À cette valeur, le double brin d'ADN s'allonge brutalement de 60 % (Fig. 2.8A). Enfin, pour des forces plus grandes encore, on retrouve un comportement élastique similaire à celui observé initialement, avant d'observer une rupture (ou détachement de l'une des deux extrémités). Cette zone de fort allongement à force quasiment constante est un plateau (dit de surétirement) qui est réminescent des transitions de phase du premier ordre, comme l'ébullition de l'eau : lorsqu'on chauffe de l'eau, vers 100 °C, celle-ci commence à s'évaporer et il y a coexistence de vapeur et d'eau liquide. La température reste à 100 °C jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée et que l'énergie apportée serve à chauffer la vapeur. Ici, il s'agit d'une transition de structure de l'ADN. Des simulations numériques [9] ont suggéré ensuite que ce surétirement de l'ADN est associé à un déroulement de la double hélice (Fig. 2.8B) et une séparation des paires de base le long de l'axe de la molécule. Les bases ne sont plus alors empilées en hélice mais presque perpendiculaire à l'axe du squelette phosphaté, dans une configuration « échelle ».

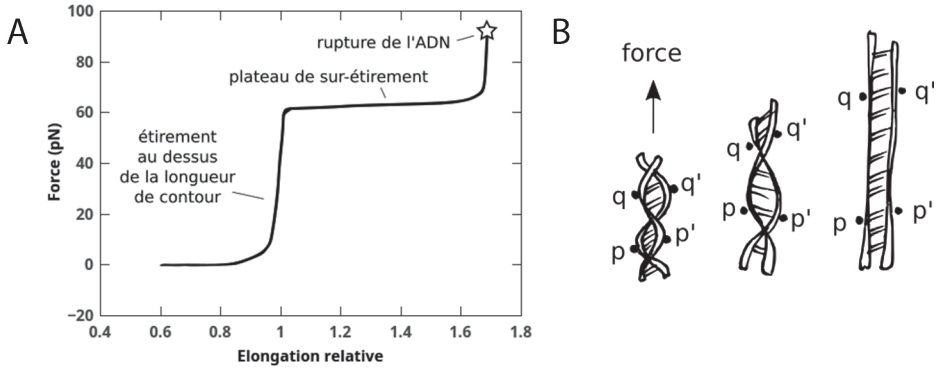


Figure 2.8 – A) Courbe force-extension d’une molécule d’ADN double brin montrant la transition de surétirement. B) Représentation schématique des conformations de l’ADN au cours de l’étirement. Les points p, p’, q et q’ permettent de fixer des repères le long de la double hélice.

Cette étude, dont on pourrait croire qu’elle met en évidence une forme de l’ADN bizarre, parce que générée par l’application de forces extérieures significatives (à cette échelle), a en réalité initié de très nombreuses études en biophysique. Certaines protéines interagissant avec l’ADN telles que la protéine de recombinaison recA ou l’ARN polymérase qui assure la transcription de l’ADN ne peuvent fonctionner que lorsque l’ADN est (localement) dans cette configuration super-étirée.

LEÇON 3 Forces de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont d’origine dipolaire. Ces forces sont omniprésentes et en général attractives.

3.1 Classification et portée de l’interaction de Van der Waals

Les forces de Van der Waals (VdW) imaginées par Johannes Diderick Van der Waals (1837-1923) ont trois origines physiques différentes. Elles regroupent les interactions entre molécules polaires (Keesom), entre molécules polaires et non polaires (Debye) et entre molécules non polaires (London). Elles conduisent toutes à une interaction attractive en $\frac{1}{r^6}$.

Détaillons ici le cas des molécules non polaires. Les fluctuations du nuage électronique de la molécule A créent un dipôle instantané $\vec{\mu}_i$. La molécule B se polarise sous l’effet du champ électrique \vec{E}_B créée par $\vec{\mu}_i$ ($\langle \mu \rangle = 0$) :

$$E_B \approx \frac{\mu_i}{r_{AB}^3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0},$$