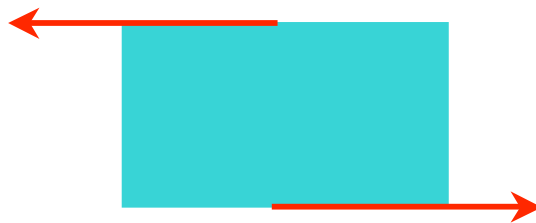


# Chapitre 7 - La matière molle

« Matière molle » : c'est à l'université d'Orsay, au début des années 1970, que Madeleine Veyssié introduisit ce terme pour désigner tout ce qui va des matières plastiques aux bulles de savon, en passant par les gels, les élastomères, les cristaux liquides, les crèmes cosmétiques, les boues, les pâtes céramiques, etc. Qu'ont donc en commun tous ces matériaux intermédiaires entre les liquides et les solides habituels, dont la liste peut paraître hétéroclite? Est mou, bien sûr, un matériau qui se déforme beaucoup lorsqu'on appuie dessus. Les physiciens ont généralisé cet adjectif pour désigner toute la matière dont la réponse à une sollicitation, qui n'est pas forcément mécanique, est grande. Dans ce domaine, les applications abondent. Les questions fondamentales aussi, aux deux extrêmes des échelles de taille. Comment, par exemple, se déplace une grosse molécule polymère dans l'enchevêtrement de ses voisines ? pourquoi et comment se replie une protéine ou une longue molécule d'ADN ? pourra-t-on un jour comprendre les surprenantes propriétés macroscopiques d'un liquide aussi important que l'eau à partir de sa structure microscopique ? Comment se décolle un adhésif ? et comment coule une pâte ? qu'en est-il aussi des nombreuses instabilités de forme des liquides ?

## Les grandes réponses de la matière molle



*Fig.7.1. Soumis à une contrainte de cisaillement, un solide se déforme de manière élastique réversible, alors qu'un liquide s'écoule.*

Si l'on applique une contrainte de cisaillement à un bloc de fer, il résiste (figure 7.1). Cette résistance dépend du module de cisaillement  $\mu$  qui est grand dans la matière dure, typiquement  $10^7$

bar, ce qui signifie une déformation d'un millionième seulement pour une contrainte de 10 bar. Qu'est ce donc qu'un solide ? C'est de la matière qui résiste élastiquement au cisaillement : quand on relâche la contrainte il revient à sa forme première (si toutefois la contrainte était inférieure à la limite élastique). Quant à un liquide, c'est au contraire de la matière qui coule lorsqu'on la cisaille.

Les choses seraient simples, et les liquides clairement distingués des solides, si tout cela ne dépendait pas de l'intensité de la contrainte. Si l'on cisaille faiblement un flan ou de la mousse de savon, on observe une déformation élastique, c'est-à-dire réversible, et grande. Mais si on applique une forte contrainte à cette matière molle, elle se déformera de manière irréversible, elle coulera ou s'étalera. On voit ainsi qu'une même matière peut être solide à faible contrainte et liquide à forte contrainte<sup>1</sup>. De fait, même la matière dure est déformable sous très forte contrainte ou à contrainte modérée si l'on attend assez longtemps. Pour fabriquer des fils métalliques, par exemple, on extrude le métal à travers un trou sans qu'il soit nécessaire de le faire fondre : sa plasticité est suffisante pour couler, sous forte contrainte, comme un liquide très visqueux. Ce qui fait donc que la matière est molle, c'est d'abord que sa déformation est grande même sous faible cisaillement (élasticité) mais aussi qu'au delà d'un seuil facilement accessible, elle se déforme comme un liquide (plasticité).

On peut ensuite généraliser et considérer comme matière molle tous les matériaux dont la réponse est grande, même à une sollicitation faible, que celle-ci soit mécanique, électrique, magnétique ou autre. Un cas particulièrement important est celui des cristaux liquides dont l'utilité à l'affichage (montres, écrans d'ordinateurs...) n'est plus à démontrer. Les colloïdes qui servent de révélateurs lors de certains tests médicaux sont un autre exemple de matière molle qui répond fortement, cette fois à une perturbation chimique. Dans certaines dispersions de fines particules dans l'eau, il suffit d'ajouter certains ions en faible quantité pour provoquer un gonflement énorme du système, ou au contraire son effondrement, ou encore la séparation du liquide et des particules solides. L'exemple des peintures illustre la richesse et la complexité de la matière molle, donc

---

<sup>1</sup> En réalité, cela dépend aussi du temps pendant lequel on applique cette contrainte : un matériau peut être élastique à l'échelle de la seconde et couler si l'on attend un mois

l'intérêt que celle-ci présente pour les physiciens. On demande en effet à une peinture d'être fluide mais de garder ses pigments en suspension. Elle doit ne s'écouler qu'au delà d'un certain seuil. Il faut qu'on puisse l'étaler sans trop d'effort sur la surface à peindre, puis que la surface de la couche se lisse sous l'effet de sa tension superficielle. En revanche, il serait désastreux que la peinture coule par terre. Enfin, après séchage à l'air, une couche dure, brillante ou mate, doit se former pour la protéger des différentes agressions possibles, chimiques ou mécaniques. Ces propriétés sont remarquablement combinées dans les peintures actuelles ... et pourtant elles sont contradictoires!

## Les lois de la matière molle, aux échelles mésoscopiques

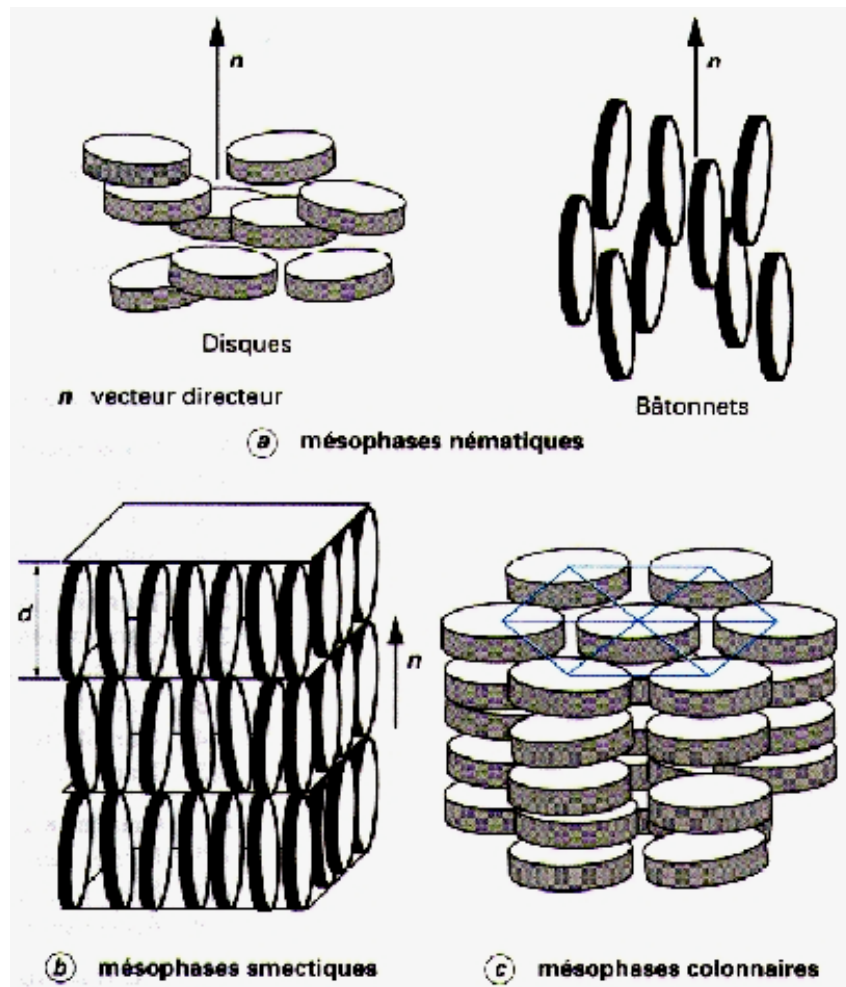
Les recherches sur la matière molle ont souvent été motivées par des applications nouvelles, mais les chercheurs ont vite réalisé que les progrès découlaient d'une compréhension des lois de comportement de ces matériaux. Les principaux succès ont été obtenus en se plaçant à l'échelle des dimensions intermédiaires, qui correspondent à des assemblages d'un grand nombre de molécules — ce sont les échelles dites «mésoscopiques». Les lois qui décrivent le comportement de la matière molle à ces échelles sont analogues aux lois qui décrivent des comportements critiques dans d'autres domaines de la physique.

La physique des cristaux liquides, polymères et colloïdes a été comprise à la fin du XX<sup>e</sup> siècle. L'étude de ces cristaux liquides a fourni en passant une série d'exemples illustrant le rôle de la symétrie dans les changements d'états de la matière. P.G. de Gennes a ainsi montré la stricte analogie qui existe entre certains changements d'état de cristaux liquides et un phénomène aussi éloigné en apparence que la transition d'un métal de son état normal à un état supraconducteur.

Curieusement, les difficultés rencontrées aujourd'hui concernent à la fois l'échelle atomique et l'échelle macroscopique, de part et d'autre de l'échelle mésoscopique. On cherche par exemple à comprendre la structure d'un liquide aussi étonnant que l'eau, ou les lois physiques gouvernant certains processus biologiques, mais aussi des phénomènes courants tels que l'adhésion, la fracture, le frottement solide, etc.

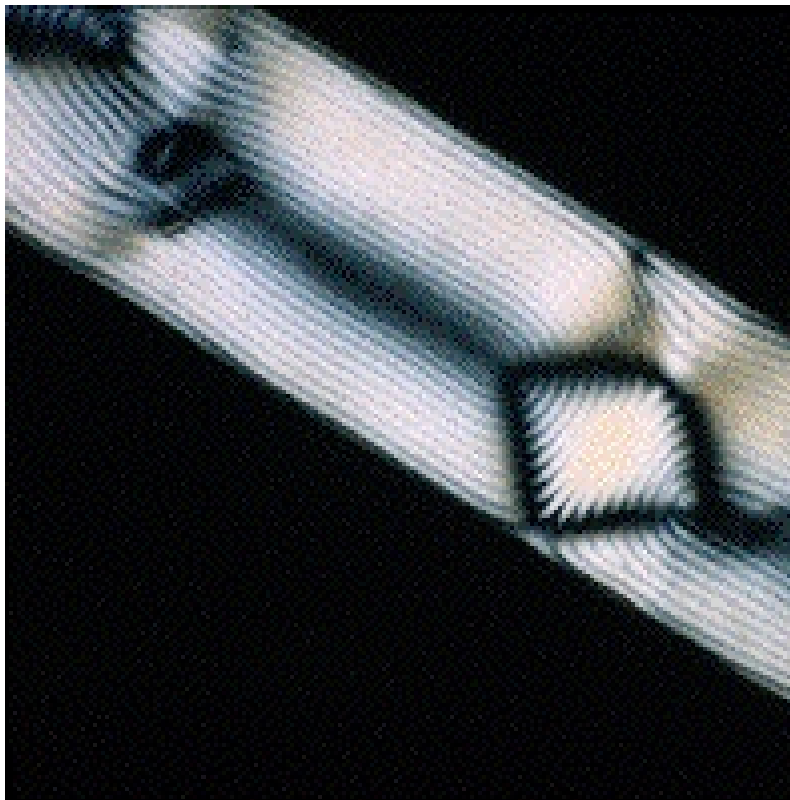
# Les cristaux liquides : des molécules qui s'alignent

Habituellement, dans un cristal, les molécules n'ont ni la liberté de se déplacer ni celle de tourner sur elles-mêmes (sauf dans les cristaux dits « plastiques »). Leurs degrés de liberté de translation et de rotation sont gelés. En revanche, dans un liquide ordinaire, les molécules sont libres de tous leurs mouvements. C'est à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle que l'on découvrit certains liquides qui cristallisaient en passant par plusieurs états intermédiaires bien définis. Leurs molécules ne perdent leurs différentes libertés qu'en plusieurs étapes successives. Ces états intermédiaires sont des cristaux liquides de différentes sortes, que Georges Friedel a classés en 1922 dans son célèbre article sur « les états mésomorphes de la matière ». On en connaît aujourd'hui plusieurs dizaines de types différents, appelés « smectiques », « nématiques », « cholestériques » ... et correspondant à différentes symétries possibles, mais il pourrait y en avoir beaucoup d'autres (Figures 7.2 et 7.3).



*Figure 7.2. Les cristaux liquides les plus simples sont constitués de molécules en formes de bâtonnets ou de disques. Ces molécules peuvent s'aligner spontanément (structures nématiques ou cholestériques) dans certains cas elles peuvent aussi ordonner leurs positions selon une direction de l'espace (structures smectiques). Source J. Prost.*

Beaucoup de ces cristaux liquides sont constitués de molécules en forme de bâtonnets allongés. Leurs applications utilisent la sensibilité de leur arrangement à la présence de parois et à l'application d'un champ électrique. En l'absence de paroi ou de champ extérieur, toutes les directions de l'espace seraient équivalentes et cela ne coûterait aucune énergie de changer en bloc l'orientation des molécules. Des traitements appropriés des parois permettent d'orienter les molécules de façon uniforme dans les cas les plus simples, torsadée dans la plupart des applications commerciales. Pour l'affichage, on joue alors sur l'antagonisme entre l'effet des parois et celui d'un champ électrique. Au delà d'un certain seuil, le champ fait basculer l'orientation des molécules, et si l'on regarde ce cristal liquide à travers un polariseur, il change d'aspect.



*Figure 7.3. Image prise au microscope polarisant d'un filament de phase cholestérique confiné dans un tube capillaire. Source : S. Fraden (Brandeis University Boston).*

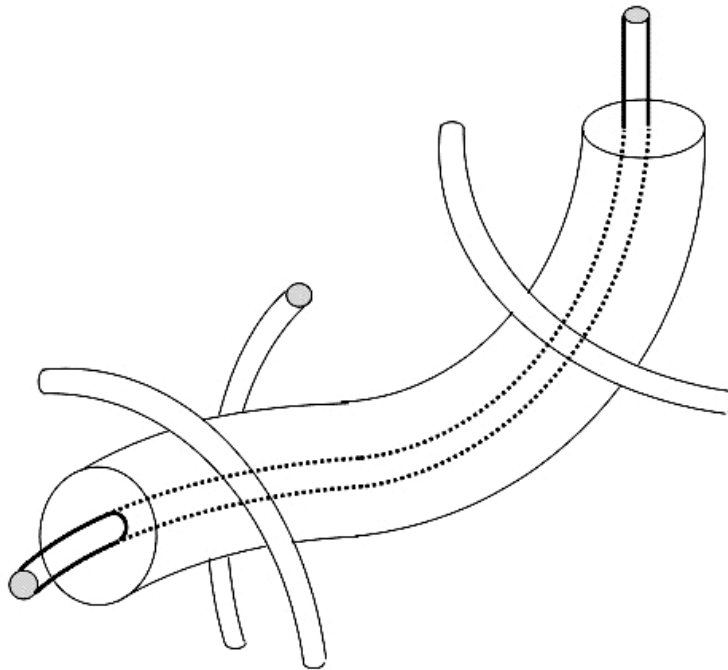
Malgré ses évidents succès, un tel procédé d'affichage souffre d'un double défaut : d'une part, la réponse du cristal liquide est lente, d'autre part, le seuil n'est pas aussi précis qu'on le souhaiterait. C'est un problème sérieux pour les moniteurs d'ordinateurs ou la télévision de haute définition car l'affichage doit y être rapide. La lenteur est liée au fait que la restauration de la direction initiale, après coupure du champ électrique, est un processus diffusif partant des surfaces. L'obtention de temps rapides nécessite donc l'utilisation de films d'épaisseur micronique ou submicronique, mais ceci coûte très cher si les écrans sont grands. Pour pallier le second défaut, on utilise des nématiques dits « brisés » où le seuil de basculement des molécules a lieu dans une plage de valeurs du champ qui est très étroite. En pratique, les deux problèmes sont résolus en mettant un transistor derrière chaque pixel : le seuil et la rapidité sont donnés par le transistor. Des solutions alternatives se dessinent avec l'utilisation de cristaux liquides ferroélectriques ou antiferroélectriques, c'est-à-dire où des charges électriques sont disposées de manière ordonnée. Les réponses sont plus rapides, mais la nécessité d'utiliser des systèmes d'épaisseur micronique demeure. La difficulté réside dans la maîtrise des surfaces, dont la technologie et la compréhension fondamentale progressent. La majeure partie des applications des cristaux liquides concerne l'électronique mais, en incluant des cristaux liquides dans un film polymère, on envisage aussi de fabriquer des écrans souples, dont la taille pourrait être assez grande pour l'affichage dans les lieux publics, ou qui pourraient permettre la production de vitres ou parois à transmission variable.

Ce domaine exige une connaissance interdisciplinaire des polymères et des cristaux liquides, et tout est loin d'être élucidé. On souhaite ainsi comprendre l'effet du désordre des parois sur la texture du cristal liquide, par exemple des élastomères cristaux liquides. Certaines associations de deux types de monomères, appelées « copolymères », présentent parfois des propriétés très originales que théoriciens et chimistes de synthèse tentent de prévoir : c'est ainsi que fut récemment découvert le premier composé ferroélectrique longitudinal, ou que furent obtenus de nouveaux matériaux résistants aux chocs. Enfin, à l'interface avec la biologie, l'étude d'objets biologiques tels que les filaments du cytosquelette en présence de protéines sera très utile pour

fournir des points de repère à la biologie cellulaire. Inversement, la synthèse de cristaux liquides capables d'effectuer une fonction particulière, pourra s'inspirer de la biologie et fournira de nombreux sujets de réflexion à la physique.

## Les polymères : des molécules géantes

Les polymères et autres macromolécules sont des objets beaucoup plus grands que les molécules ordinaires. Ils peuvent relier deux points d'un fluide en écoulement, transmettre une force d'un point à un autre, retenir un volume de liquide près d'une surface. Pour se déformer, la matière polymérique fondue exige une reptation des macromolécules entre leurs voisines (Fig.7.4). Le concept de reptation a permis de comprendre la très grande viscosité de ces polymères fondus, et marqué les progrès réalisés depuis les années 1970. La physique des polymères est devenue rigoureuse et quantitative.



*Figure 7.4. Dans un polymère fondu, on considère que chaque macromolécule rampe dans un tube formé par ses voisines. C'est ce qui explique la grande viscosité du milieu. Toutefois, la taille de ce tube reste un peu mystérieuse car on ne sait pas la relier aux propriétés moléculaires. Cela nécessiterait une description détaillée des enchevêtrements, peut-être en termes de nœuds, ce qui semble très difficile. Pour les expérimentateurs, il est aussi délicat de changer ce paramètre de manière contrôlée.*

La contribution de P.G de Gennes à cette physique est essentielle et fut honorée par l'attribution du prix Nobel en 1991. Dans ce qu'on appelle un «Bon solvant», les interactions entre monomères sont répulsives. Partant d'une transformation mathématique assez formelle, de Gennes a su relier le problème de la configuration d'un polymère flexible dans un tel solvant à un problème de physique statistique des changements d'état. On a pu par exemple calculer le gonflement du polymère à partir de sa masse, en s'inspirant de la théorie dite «de renormalisation» des changements d'état continus de la matière. Cette méthode de calcul, qui avait valu à Ken Wilson le prix Nobel 1982, consiste à calculer les propriétés macroscopiques d'un système physique à partir de ses propriétés microscopiques, en considérant l'évolution de ces propriétés en fonction de la taille. On a ainsi compris la physique statistique des chaînes en solution, leur comportement au voisinage d'une surface, la viscosité des solutions diluées, etc. En outre, le développement des techniques de diffusion de rayonnement, notamment la diffusion de neutrons, a permis une confirmation expérimentale précise des calculs théoriques.

Malgré tous ces succès, la physique des polymères présente des défis qui devront être relevés dans les années futures. Lorsqu'on dissout un polymère dans l'eau, des charges électriques peuvent apparaître sur les chaînes et induisent une répulsion électrostatique à longue distance entre maillons. Certaines propriétés de ces «polyélectrolytes» sont surprenantes mais bien comprises. C'est le cas de certains gels de polyélectrolytes capables d'absorber jusqu'à 1000 fois leur volume d'eau. Mais la rigidité de ces chaînes est mal comprise, et la viscosité de solutions de polyélectrolytes reste très mal décrite par les modèles actuels. En fait, l'enjeu majeur de ce domaine est de comprendre la physique des biopolymères, qui sont des polyélectrolytes par exemple le repliement des protéines ou des acides nucléiques. Qu'est-ce qui impose la forme d'une protéine ou celle d'un chromosome? De quelle manière s'effectue le repliement de ces molécules biologiques qui conduit à une forme particulière? La découverte des prions a illustré l'importance biologique de ces questions.

Par ailleurs, et c'est non moins important, la dynamique des fluides contenant des polymères en solution abonde en phénomènes paradoxaux. Par exemple, un polymère liquide monte le long d'un bâton en rotation alors que le niveau d'un fluide simple baisse ; on peut aussi siphonner une solution de polymères en dessous du niveau du siphon, la viscosité de polymères liquides baisse énormément lorsque la contrainte augmente, les polymères réduisent la traînée turbulente... Ces



effets sont mal compris à l'échelle moléculaire. D'autres fluides complexes montrent des effets similaires mais il est particulièrement important de comprendre le cas des polymères parce qu'une bonne description microscopique semble possible et que, bien sûr, les applications sont nombreuses. Enfin, la physique des polymères s'oriente aussi vers des situations encore plus complexes où les polymères sont associés à des tensioactifs ou à des colloïdes. L'association de ces deux composants permet souvent la formation de matériaux dont la maîtrise est encore assez empirique.

## Les colloïdes, des pâtes aux nanoobjets

Les colloïdes sont des systèmes formés de très petits domaines de matière dans un certain état - une "phase" - dispersés dans une autre phase. Matériaux composites ou poreux, émulsions, mousses, fumées, aérosols, sont des exemples de colloïdes où chaque phase peut être solide, liquide ou gazeuse. On utilise l'adjectif colloïdal pour spécifier que, dans ces systèmes, les dimensions caractéristiques sont très inférieures au micromètre. Lorsque les domaines dispersés sont extrêmement petits, la quantité d'interfaces que contient le matériau est énorme. Par exemple, dans une dispersion concentrée de particules dont les diamètres sont de 15 nanomètres, chaque kilogramme de matière contient 100 000 m<sup>2</sup> d'interfaces! En conséquence, les systèmes colloïdaux ont les propriétés des interfaces et non pas celles des phases qui les composent. Ainsi, une pâte formée de particules mouillées par l'eau n'a pas les propriétés de l'eau, ni celles du solide macroscopique correspondant aux particules, mais plutôt des propriétés qui reflètent la nature des contacts entre particules. De même, une mousse n'a pas les propriétés des liquides qui forment les parois des cellules, ni celles des gaz qui les remplissent, mais plutôt celles des couches interfaciales qui séparent liquide et gaz. Ou encore, une émulsion très concentrée, par exemple une mayonnaise, peut se comporter comme un gel, c'est-à-dire un solide faible et gonflé, alors qu'elle ne contient que des liquides.

On peut facilement manipuler les propriétés d'un système colloïdal en jouant sur l'état des interfaces. Cela se voit très bien dans le cas des dispersions de particules solides dans un liquide, qui peuvent être dans un état fluide, pâteux ou solide, suivant les interactions entre particules dispersées. Lorsque les surfaces des particules ont entre elles des interactions répulsives (c'est-à-dire que le contact solide/liquide est favorisé par rapport au contact solide/solide), les particules

se déplacent facilement et la dispersion est un fluide. En revanche, lorsque les contacts sont adhésifs, les particules ne peuvent se déplacer qu'en brisant ces contacts. On a bien alors le comportement d'une pâte puisque l'écoulement ne peut être obtenu qu'en appliquant d'importantes contraintes mécaniques. Avec des interactions plus faibles et réversibles on peut aussi obtenir des propriétés mécaniques plus subtiles □ beaucoup de pâtes ne coulent qu'au delà d'un certain seuil, et l'écoulement est généralement plus facile à grande vitesse parce que les particules se dissocient progressivement sous l'effet des forces appliquées. Dans certains cas cependant, l'écoulement devient plus difficile à grande vitesse, parce que les particules se bloquent dans des configurations peu propices à leurs mouvements relatifs. Ces transitions de dissociation ou de blocage sont facilement accessibles par des modifications mineures du milieu de dispersion, qui permettent d'agir sur les forces entre les surfaces des particules.

Cette facilité à manipuler des propriétés telle que la fluidité ou la cohésion fait que les systèmes colloïdaux sont souvent utilisés comme intermédiaires de fabrication : les pâtes céramiques, les pâtes cimentaires, les mélanges utilisés dans la fabrication des matériaux composites et les liquides déposés sur le papier pour l'opacifier sont des dispersions à l'échelle colloïdale. Dans ces applications, on ne recherche pas seulement un réglage fin des propriétés, on veut aussi pouvoir forcer le système à basculer d'un état fluide dispersé vers un autre qui est cohésif, homogène ou poreux. Ces transitions sont possibles parce qu'un système colloïdal peut adopter un très grand nombre de configurations. Les forces entre interfaces empêchent le système d'atteindre rapidement un état d'équilibre qui correspondrait à une séparation complète en deux phases distinctes.

On peut aussi manipuler des objets colloïdaux isolés dans un liquide ou posés sur une surface. L'usage actuel les appelle alors «nanobjets», et les techniques qui permettent leur manipulation sont appelées «nanotechnologies». Les applications les plus courantes concernent le diagnostic immunologique. Pour la détection des anticorps qui accompagnent une infection (par le VIH par exemple), on accroche sur une particule colloïdale des protéines qui se lient aux antigènes recherchés de manière sélective. Après cette étape de capture, les particules colloïdales sont récupérées (il suffit qu'elles soient magnétiques) et celles qui ont réussi la capture sont détectées en accrochant une autre protéine, porteuse d'un marqueur fluorescent. Pour le succès du diagnostic, les propriétés à l'échelle colloïdale sont critiques : en effet, la qualité d'un test se

mesure au nombre de faux positifs ou de faux négatifs qu'il produit. Les faux positifs résultent d'une adsorption non spécifique. Si des protéines fluorescentes peuvent s'accrocher même en l'absence d'anticorps, par exemple sous l'effet des forces colloïdales usuelles, on obtient des faux positifs ; les faux négatifs viennent d'une gêne stérique qui empêche la capture parce que les réactifs sont mal positionnés en surface. Des difficultés semblables affectent les tests de diagnostic moléculaire, dans lesquels on essaie de capturer et de reconnaître des monobrinns d'ADN en les faisant s'hybrider avec des séquences greffées sur une particule : les faux positifs résultent d'une adsorption non spécifique des brins sur les surfaces, et les faux négatifs d'un échec de l'hybridation, causé par les contraintes topologiques dues au greffage.

Dernier exemple de colloïde, les ferrofluides sont des suspensions de grains magnétiques de quelques nanomètres dans un liquide. Dans un bon ferrofluide, les particules doivent rester en suspension même à fort champ magnétique, et l'ensemble demeurer fluide. Le comportement d'un ferrofluide sous champ est celui d'un liquide possédant un paramagnétisme géant. Soumise à un champ magnétique tournant, une microgoutte de ferrofluide présente des morphologies étonnantes (Figure 7.5) qui pourraient trouver des applications en microfluidique, pour la fabrication de micropompes ou de micromoteurs.

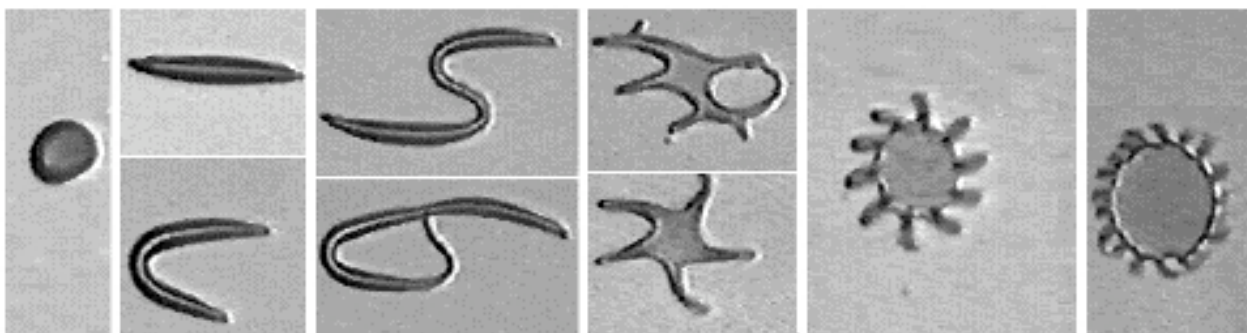
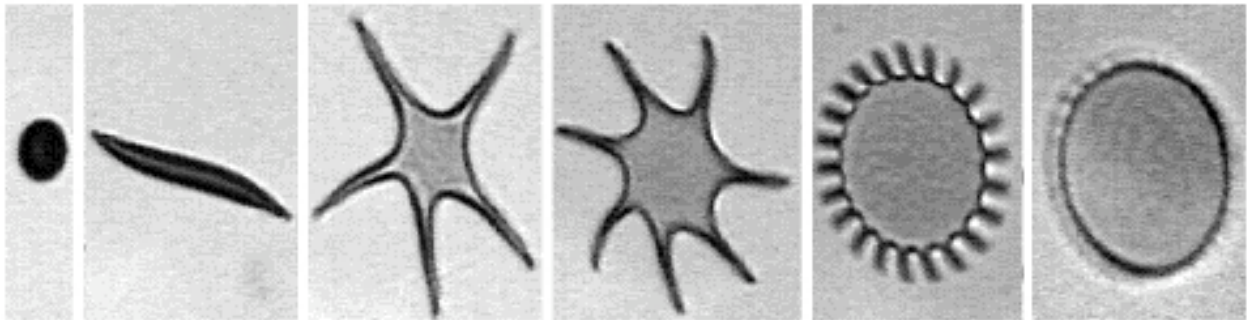


Figure 7.4. Quelques morphologies successives adoptées par une microgoutte de ferrofluide soumise à un champ magnétique tournant. Le champ tourne autour d'un axe perpendiculaire au plan de la figure. Source: J.C. Bacri.

L'imagerie médicale par résonance magnétique utilise la variation de concentration des protons de l'eau dans les différents tissus de l'organisme pour faire des images d'une grande précision. Or les nanoparticules magnétiques créent un champ magnétique aléatoire dans leur voisinage, elles modifient donc la dynamique de relaxation magnétique des protons environnants, ce qui permet d'obtenir des images contrastées des régions où elles se concentrent. Grâce à leur très petite dimension, comparable à celle des structures biologiques, ces nanoparticules sont capables de franchir les barrières de l'organisme, de s'insérer dans les tissus et d'interagir de manière précise avec les cellules. Dans les recherches actuelles, deux stratégies d'utilisation des nanoparticules magnétiques comme traceur intelligent se dégagent. La première consiste à diriger les nanoparticules vers des cellules cibles en leur couplant un ligand spécifiquement reconnu par des récepteurs membranaires exprimés par ces cellules. On espère détecter ainsi *in vivo* une expression génique dont le témoin visible serait la liaison entre la particule et le récepteur exprimé. On pourrait aussi envoyer les nanoparticules sur des tumeurs, et détruire ces tumeurs par chauffage local en exposant les nanoparticules à un champ magnétique oscillant à haute fréquence. La deuxième stratégie tire parti de la possibilité de faire entrer, *in vitro* et de façon spécifique, des nanoparticules en grand nombre dans la plupart des types cellulaires, y compris les cellules souches. N'affectant ni les propriétés de différenciation des cellules, ni leurs capacités fonctionnelles, ce marquage magnétique est particulièrement intéressant pour les nouvelles thérapies de transplantation cellulaire : il permet de visualiser par IRM *in vivo* et sur le long terme le devenir de la greffe cellulaire, voire même d'appliquer des forces magnétiques et de concentrer ainsi ces cellules au sein des organes à traiter.

## Quelques problèmes non résolus à l'échelle macroscopique...

La matière molle présente des instabilités macroscopiques qui demandent à être comprises. L'une d'entre elles concerne les émulsions, mélanges d'huile, d'eau et de tensioactifs, c'est-à-dire de molécules qui s'attachent aux interfaces eau-huile parce qu'elles ont une tête hydrophile et une queue hydrophobe qui préfère l'huile (elles sont dites « amphiphiles »). Le résultat en est généralement une dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile, ou d'huile dans l'eau, avec des

tensioactifs aux interfaces. Si l'on fait un mélange grossier avec peu d'eau (5 %) et du tensioactif (1 %) dans beaucoup d'huile (94 %), on obtient généralement des gouttes d'eau dans l'huile. Mais si l'on choisit bien le tensioactif (il doit être hydrophile), et si l'on cisaille lentement de mélange, on le transforme en une émulsion de gouttes d'huile emprisonnées par de minces films d'eau, comme une mousse savonneuse dont l'air serait remplacé par de l'huile. Au moment de l'inversion, il y a un changement catastrophique de la topologie que l'on ne sait pas décrire. On ne comprend pas, en effet, comment les gouttes d'eau peuvent se déformer puis se connecter de manière à former des films qui entourent les gouttes d'huile.

Il est encore plus surprenant de constater que des objets aussi simples que des gouttes liquides présentent parfois des formes incompréhensibles. Les dessinateurs de livres pour enfants représentent généralement les gouttes de pluie qui tombent comme des larmes, renflées d'un côté et pointues de l'autre. Il n'en est rien — une goutte en chute libre est sphérique, ce qui minimise sa surface. Dans certaines situations pourtant, on observe des surfaces liquides pointues (Figure 7.6). Une goutte d'eau glissant sur une paroi solide peut dans une certaine gamme de vitesse présenter une pointe à l'arrière — de même, une surface peut former des pointes en présence d'un champ électrique ou d'une buse aspirante. Quelle est la courbure de ces pointes ? A Cambridge, K. Moffatt vient de prédire que cette courbure augmente exponentiellement avec la vitesse du fluide. Si tel est bien le cas, ces pointes doivent être tellement acérées que ce problème doit être traité à des échelles qui vont de la molécule au centimètre. Qu'en est-il de la stabilité de ces pointes ? Dans certains écoulements instables, un film d'air peut-il s'insérer sous la goutte et perturber l'entraînement du liquide ? On devine que ces phénomènes d'apparence simple ont une grande importance pratique car, dans de nombreuses applications industrielles, ne serait-ce qu'en imprimerie, on a besoin de recouvrir rapidement des surfaces avec des films liquides. A nouveau, la recherche fondamentale rencontre la physique appliquée.

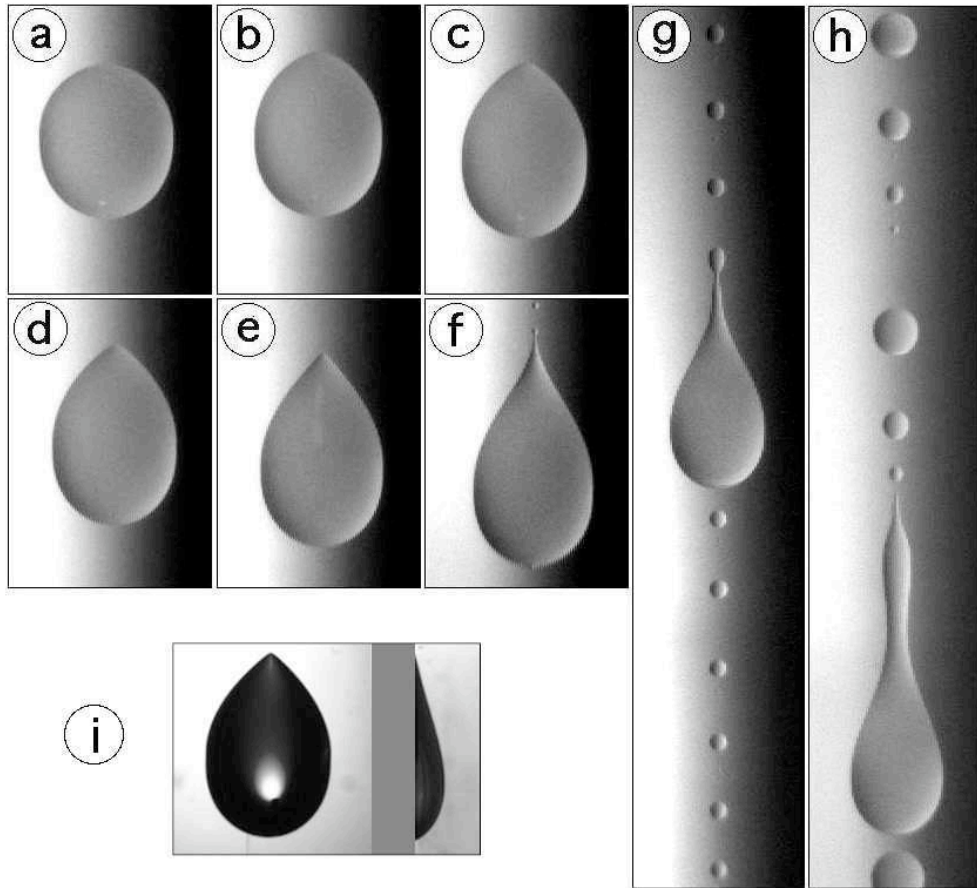


Figure 7.6. Les dessinateurs de livres pour enfants représentent généralement les gouttes de pluie qui tombent comme des larmes, renflées d'un côté et pointues de l'autre. Il n'en est rien : une goutte en chute libre est sphérique, ce qui minimise sa surface. Par contre, une goutte d'eau glissant sur une paroi solide peut, dans une certaine gamme de vitesses, présenter une pointe à l'arrière à cause de la friction exercée par le solide sur le liquide. Aux vitesses plus élevées, la traîne de la goutte perd des goutelettes, et ce décrochement peut devenir chaotique. Source : Laurent Limat

Le décollement d'un adhésif ou la rupture d'un joint de colle sont d'autres exemples de phénomènes concrets dont on aimerait comprendre les mécanismes. Sous tension, un matériau élastique mou rompt presque toujours par apparition de bulles. Or cette cavitation est rédhibitoire dès qu'une transparence parfaite est exigée, pour l'enrobage d'une fibre optique par exemple, où une bulle tous les kilomètres dans la couche protectrice est une source d'atténuation non négligeable du signal optique. Les physiciens butent sur plusieurs problèmes : la croissance de ces bulles se fait à partir de défauts qui ne sont ni identifiés ni maîtrisés à l'heure actuelle, ce qui conduit les industriels à prendre des coefficients de sécurité aussi énormes qu'arbitraires. Ce problème est encore plus important dans le cas de l'adhésion d'un matériau mou sur une surface

dure où la cavitation est toujours un phénomène précurseur du décollement (Figure 7.7). Les mécaniciens du solide savent prédire au delà de quelle tension seuil ces bulles croissent, mais on ne comprend toujours pas leurs mécanismes d'apparition, faute en particulier de mesures suffisamment contrôlées et systématiques.

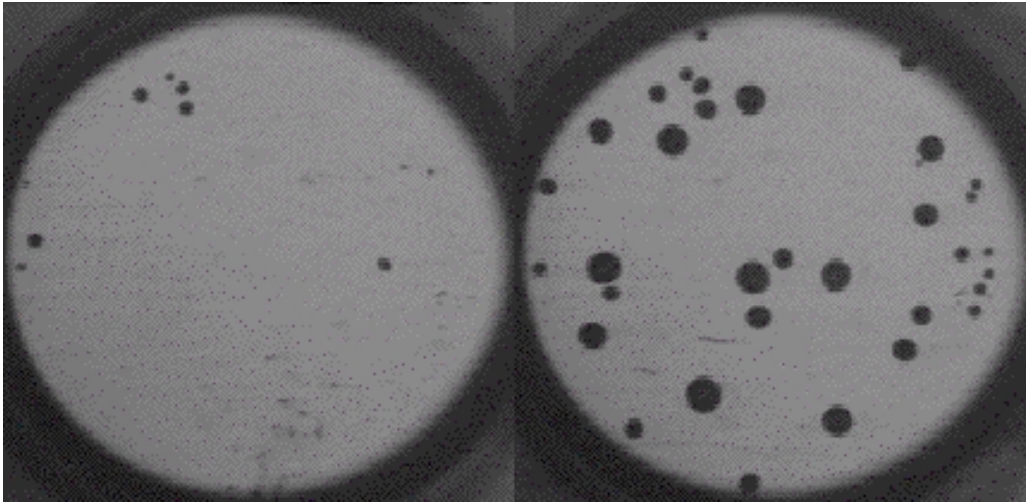


Figure 7.7. Décollement d'un adhésif par germination de cavités à l'interface adhésif-substrat. Les deux images représentent, vu de dessus, un disque de polymère de 6 mm de diamètre et 100  $\mu\text{m}$  de d'épaisseur sous une tension de 4 bar. A gauche, une seconde après l'application de la tension. A droite, 120 secondes plus tard. Les taches circulaires noires sont des bulles, précurseurs du décollement du polymère. ( Source  $\square$  A. Lindner et C. Creton).

En fait, la mécanique des matériaux est elle-même assez mal comprise. Par exemple, on ne sait pas décrire le fluage d'un matériau polymère amorphe alors qu'on sait bien décrire la plasticité d'un cristal en termes de mouvements de dislocations et de lacunes. Quant à la propagation des fractures, en particulier lorsque le matériau présente des joints collés, ou à la physique du frottement entre deux solides en contact, voilà d'autres domaines de recherche qui sont d'une grande importance pratique, et où les questions fondamentales non résolues abondent.

... et à l'échelle microscopique.

A l'échelle microscopique, les problèmes posés ne sont pas plus faciles. Deux exemples suffiront à le montrer. L'importance du premier est évidente  $\square$  on ne comprend toujours pas bien les propriétés de l'eau  $\square$  Le second (comment les cellules adhèrent-elles les unes aux autres  $\square$ ) témoigne à nouveau de l'intérêt des physiciens de la matière molle pour les questions de biologie.

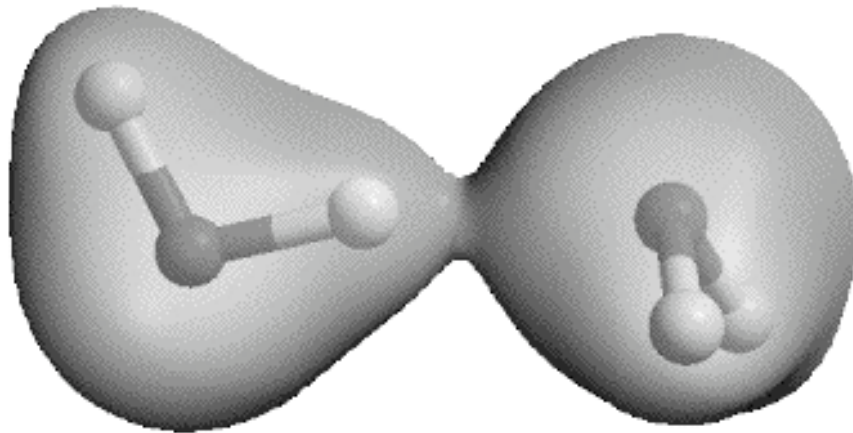


Figure 7.8. Deux molécules d'eau reliées par une liaison hydrogène. Les noyaux des atomes sont indiqués en couleur sombre (pour les oxygènes) et blanche (pour les hydrogènes). Les régions ombrées représentent la densité électronique totale. Le tunnel reliant les deux molécules correspond à la liaison hydrogène, établie par une attraction de la molécule de droite vers l'hydrogène de la molécule de gauche. On peut vérifier, par une rotation d'une des molécules, que cette liaison ne s'établit que lorsque les atomes O, H et O sont alignés. Source R. Vuilleumier.

L'eau est le liquide le plus abondant à la surface de la Terre. Le milliard de  $\text{km}^3$  d'eau qui forme les océans s'échange avec celle du manteau, sous l'écorce terrestre. L'eau est un liquide dont les propriétés sont surprenantes, à l'état pur et comme solvant. C'est un liquide qu'on dit « associé » car les molécules  $\text{H}_2\text{O}$  y sont connectées par des liaisons hydrogène (Figure 7.8). Ces liaisons fluctuantes sont particulièrement intenses si bien que l'eau est un liquide très cohésif : ses températures de cristallisation et d'ébullition sont très élevées pour un liquide qui n'est ni ionique, ni métallique, et dont la masse molaire est faible. Ainsi, l'eau reste liquide à pression atmosphérique jusqu'à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , alors que l'extrapolation de la série  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$  donnerait une température d'ébullition de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ . Même parmi les liquides associés par liaisons hydrogène, la cohésion de l'eau est remarquable. Par exemple, l'ammoniac  $\text{NH}_3$  bout à  $-33\text{ }^\circ\text{C}$  et l'acide fluorhydrique  $\text{HF}$  à  $+20\text{ }^\circ\text{C}$  (Figure 7.9).



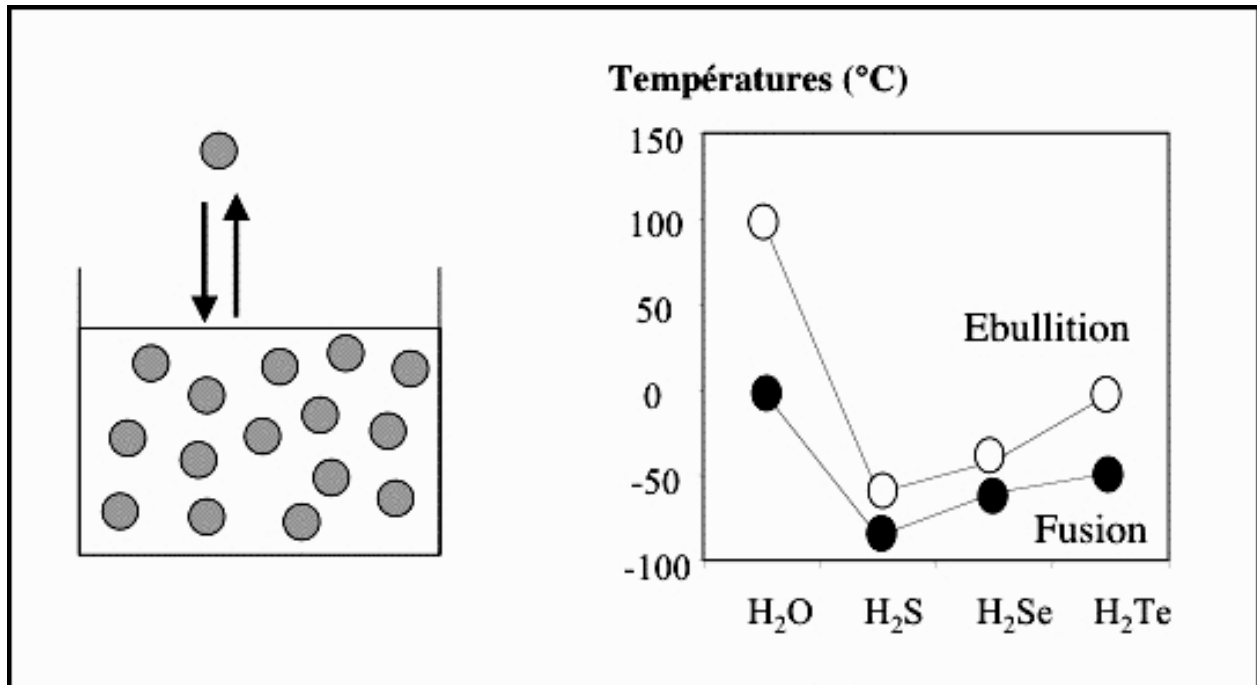


Figure 7.9. La cohésion d'un liquide est mesurée par l'énergie qu'il faut fournir pour extraire une molécule du liquide (ébullition) ou simplement pour l'amener à sa surface (tension superficielle). La cohésion de l'eau est anormalement forte par rapport à celles des homologues H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te. Par extrapolation de températures d'ébullition de cette série, on attendrait pour l'eau une température d'ébullition située vers -80 °C, or on la trouve 180 °C plus haut.

La cohésion de l'eau se traduit aussi par une chaleur spécifique énorme : il faut 3 fois plus d'énergie pour réchauffer de un degré une masse d'eau que pour la même masse de pentane, et 10 fois plus que pour la même masse de fer. Cette chaleur spécifique est aussi deux fois plus élevée que celle de la glace, alors que la plupart des liquides ont des chaleurs spécifiques proches de celles des solides correspondants. Cette anomalie est due au fait que l'énergie fournie à l'eau est consacrée à la rupture des liaisons hydrogène plus qu'à l'agitation thermique des molécules. La capacité calorifique des océans est donc grande, ce qui joue un rôle stabilisateur important pour la température de la Terre. Les chaleurs latentes de cristallisation et vaporisation sont telles que le transfert thermique par évaporation des océans et condensation en pluie est très efficace.

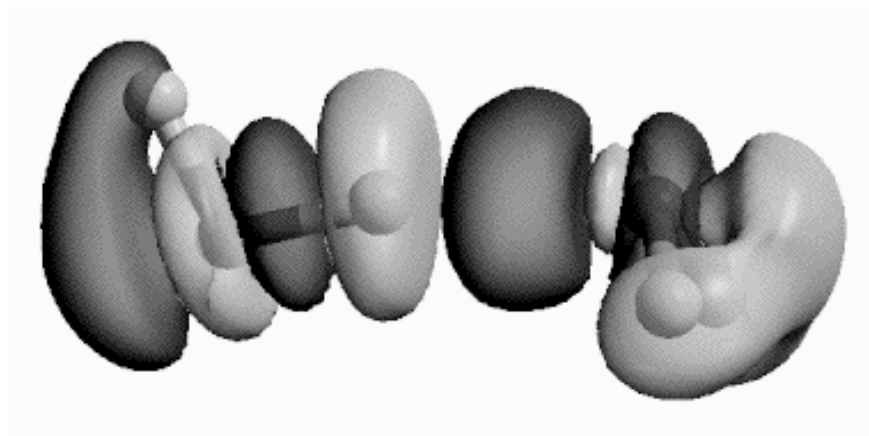


Figure 7.10. Effet de la liaison hydrogène sur le moment dipolaire des molécules d'eau. Le dimère de la figure 7.8 est représenté en indiquant l'effet de la liaison sur la répartition des électrons (c'est à dire la différence entre la densité électronique totale dans le cas où il y a une liaison, et celle dans le cas où la liaison n'est pas établie). Les zones sombres correspondent à des régions où la formation de la liaison a provoqué une accumulation d'électrons, et les zones blanches aux régions qui ont été vidées de leurs électrons. On observe une structure du type «Hamburger multicouches» les doublets électroniques non liants de l'oxygène de droite (zone sombre centrale) ont chassé les électrons de l'hydrogène (zone blanche centrale), et cette influence s'est répercutée de part en part. Il en résulte un renforcement extraordinaire du moment dipolaire de la molécule d'eau, qui vaut 3D dans l'eau liquide, au lieu de 1,85 D pour la molécule isolée. Source[R. Vuilleumier.

L'eau est aussi un liquide très cohésif d'un point de vue diélectrique : les molécules d'eau portent des dipôles électriques qui s'orientent sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ou autour d'un ion introduit dans le liquide. Cette réaction est très forte: la constante diélectrique de l'eau vaut 80 à 20 °C, soit 6 fois plus que ce qu'on attendrait d'après les propriétés de la molécule isolée. Cet effet coopératif est dû aux liaisons hydrogène, qui polarisent fortement les molécules d'eau (Figure 7.10). C'est cette polarisation des molécules d'eau qui donne à l'eau de mer ou aux liquides physiologiques leur capacité à dissoudre des ions en très grandes quantités.

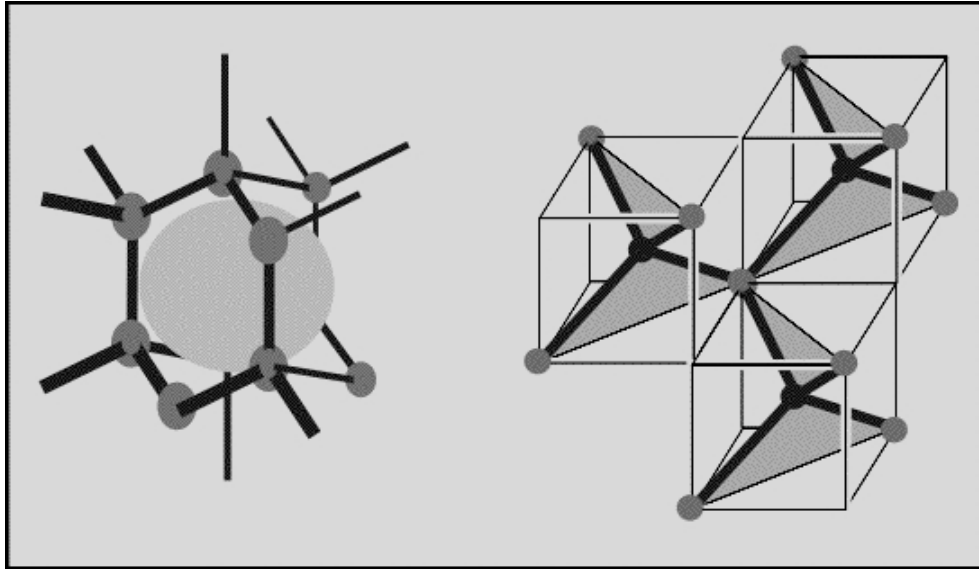
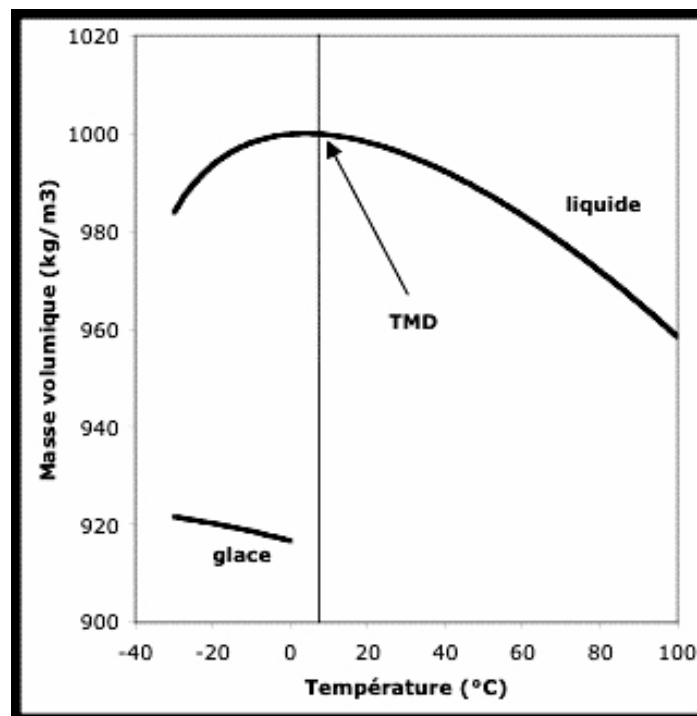


Figure 7.11. Deux représentations du réseau cristallin de la glace, montrant la localisation des molécules d'eau (petits disques gris), des liaisons H (tiges) et des cavités (régions gris clair dans l'image de gauche, cubes non occupés dans celle de droite). La glace est un solide plein de vides : les atomes O et H y occupent seulement 46 % du volume total. L'eau liquide est, de même, un liquide plein de vides : les atomes O et H y occupent seulement 49 % du volume total. Ces cavités jouent un rôle important pour les propriétés de l'eau en tant que solvant.



*Figure 7.12. La densité de l'eau varie de manière anormale avec la température—elle diminue à basse température, et celle de la glace est plus faible encore. Cette expansion est due au couplage entre création de liaisons hydrogène et formation de cavités dans la structure de l'eau liquide.*

La densité de l'eau est aussi anormalement faible. À titre de comparaison, le néon, avec une configuration électronique semblable, est 20 % plus dense. L'eau liquide est donc pleine de cavités. Où sont ces cavités? Dans une molécule d'eau, l'atome O a deux liaisons covalentes avec deux H et est, en outre, susceptible d'effectuer deux liaisons hydrogène avec des molécules voisines. Ces quatre liaisons favorisent un environnement tétraédral qui laisse des cavités entre les molécules (Figure 7.11). Dans l'eau froide, en dessous de 4 °C, cette structure tétraédrale se renforce, les cavités deviennent de plus en plus nombreuses, et l'eau se dilate au lieu de se contracter comme les autres liquides (Figure 7.12). Dans la glace, les molécules ont un arrangement tétraédral encore plus rigoureux, ce qui donne une densité encore plus faible—la glace flotte sur l'eau alors que presque tous les solides sont 10 % plus denses que leurs liquides respectifs. Cela a des conséquences considérables pour notre environnement : la banquise arctique flotte et protège l'eau profonde du refroidissement extérieur. Si la glace était plus dense que l'eau liquide, elle coulerait au fond des océans qui gèleraient en entier.

Les propriétés dynamiques de l'eau sont non moins surprenantes. En général, les propriétés des fluides confinés dans des pores ou des films nanométriques diffèrent considérablement de leurs propriétés dans des grands volumes : sous l'effet des pressions de confinement, ces liquides se stratifient, et ils résistent comme des solides lorsqu'on essaie de les faire s'écouler. Cette solidification a des conséquences importantes pour les problèmes de tribologie ou d'adhésion et pour le comportement des milieux granulaires. Cependant, contrairement aux autres liquides, l'eau reste fluide même dans des géométries extrêmement confinées. Cette résistance à la solidification semble être due aux anomalies volumiques de l'eau, qui devient plus fluide lorsqu'elle est soumise à une pression de confinement. La persistance de l'état fluide de l'eau est capitale pour le fonctionnement des cellules biologiques : en effet, de nombreux processus requièrent le déplacement de couches d'hydratation avant le contact entre macromolécules, ou avant le passage d'un ligand vers son récepteur. De même le passage des ions à travers les canaux

qui traversent les membranes des cellules n'est possible que parce que l'eau confinée dans ces canaux reste dans un état fluide.

Enfin, l'eau est aussi un solvant étonnant. On comprend bien que les molécules polaires ou ioniques se dissolvent facilement dans l'eau tandis que les molécules apolaires le font beaucoup plus difficilement. Cette préférence est à l'origine de phénomènes physicochimiques comme la micellisation des molécules de tensioactifs, la formation des membranes biologiques, et le repliement ou la dénaturation des protéines. Cependant la dissolution dans l'eau de ces molécules hydrophobes ou amphiphiles se fait de manière tout à fait anormale – alors que la dissolution dans n'importe quel solvant est un processus défavorable du point de vue des énergies, mais favorisé par l'entropie, c'est l'inverse qui se produit pour la dissolution des molécules apolaires dans l'eau. Ces effets varient fortement avec la température – de plus les solubilités augmentent aussi bien quand on va vers les basses températures (c'est bien pour les poissons, qui respirent l'oxygène dissous) que lorsqu'on va vers les températures élevées (l'eau super-critique est un bon solvant, utilisé, par exemple, pour extraire la caféine). Le minimum de solubilité coïncide à peu près avec le maximum de densité de l'eau pure, ce qui suggère que ces solubilités anormales sont liées à l'équation d'état de l'eau liquide, qui est anormale elle aussi. Il semble raisonnable d'imaginer que le coût d'introduction d'un soluté dans l'eau est le coût de formation d'une cavité dans le liquide, qui est élevé parce que la molécule d'eau est une très petite molécule, et qu'il faut exclure toutes ces molécules de la cavité – mais on ne comprend pas bien l'origine entropique de ce coût.

Ces propriétés ont-elles une origine commune – Les théories anciennes attribuaient toutes ces anomalies au fait que les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène. Mais l'eau est anormale même si on la compare aux autres liquides associés (éthanol, glycols, formamide, etc.) qui ne présentent ni les propriétés volumiques anormales de l'eau, ni son polymorphisme, ni son comportement comme solvant. Invoquer la présence de liaisons hydrogène ne suffit donc pas. Peut-être découvrira-t-on un jour un liquide aussi anormal que l'eau. A l'heure actuelle, la compréhension de la structure et des propriétés de l'eau est un véritable défi.

Des théories de l'eau ont connu le succès en expliquant certaines anomalies avant d'être abandonnées faute d'expliquer l'ensemble des propriétés. Parmi elles, la théorie dite «des

Icebergs, dans sa version liquide pur (l'eau liquide serait formée de petits groupes de molécules, ayant la structure de la glace, séparées par un liquide désordonné) et dans sa version solvant (autour d'un soluté apolaire, les molécules d'eau se réorganiseraient pour former plus de liaisons hydrogène que l'eau pure, ce qui expliquerait le coût entropique de l'introduction du soluté). De nombreuses théories ont aussi postulé des structures particulières, semblables par exemple aux cages que forment les molécules d'eau dans les hydrates de gaz cristallins. Depuis une dizaine d'années, une série de modèles postulent que l'eau est formée d'agrégats fluctuants de molécules qui peuvent être arrangées de deux manières distinctes, l'une compacte et l'autre moins. L'eau pourrait donc exister sous deux formes liquides distinctes, l'une peu dense que l'on connaît, et l'autre plus dense qui existerait dans un domaine de températures dont on ne peut que s'approcher dans des conditions expérimentales réelles. Cette hypothèse de deux états distincts de l'eau liquide est en partie justifiée par la découverte récente de deux formes différentes de glace amorphe, l'une dense et l'autre moins. Elle propose une interprétation possible des propriétés de l'eau très froide, qui peut rester dans un état de surfusion jusqu'aux environs de  $-40$  degrés Celsius. Pour vérifier certaines conséquences de cette hypothèse, on tente actuellement de tester la cohésion interne de l'eau pure avec des ultrasons particulièrement intenses, plus de 1000 bar d'amplitude.

Il peut sembler paradoxal que dans une civilisation capable de prouesses technologiques considérables, on n'arrive pas à décrire le liquide constitutif de tous les systèmes vivants. D'une part, les informations expérimentales sont limitées. Par exemple, on ne sait pas mesurer les fonctions de corrélation qui décrivent les arrangements de petits groupes de trois molécules ou plus dans un liquide. Depuis un demi-siècle, on est limité à la mesure des fonctions de corrélation de paires. D'autre part, on ne sait pas bien décrire un liquide dans lequel les molécules forment des liaisons ayant un fort caractère orientationnel. On sait modéliser ces liaisons, simuler les mouvements des molécules soumises à ces interactions et à l'agitation thermique, reproduire ainsi certaines propriétés du liquide, mais on n'a pas encore réussi à construire une vraie théorie qui reproduise les trois comportements essentiels (équilibre liquide-vapeur avec son point critique, maxima de densité et constante diélectrique) avec le minimum d'ingrédients.

Quelques mots, enfin, d'une autre classe de problèmes microscopiques, illustrée par l'adhésion cellulaire. La biologie a identifié les agents responsables de cette adhésion (protéines,

glycoprotéines et acides nucléiques) mais longtemps décrit leurs interactions par leurs effets, sans en expliquer les mécanismes physiques. Or ce niveau de description ne suffit plus. Dans une première étape, les outils développés par la physique de la matière molle peuvent permettre de mesurer finement ces interactions. Grâce à une émulsion magnétique, on peut par exemple greffer des protéines à la surface de gouttes ou de particules. On disperse dans l'eau des gouttes d'huile calibrées dont la taille est comparable à la longueur d'onde de la lumière. Chaque goutte contient des grains magnétiques qui s'alignent si l'on applique un champ magnétique, et devient alors un petit aimant (un «dipôle magnétique»). Ces dipôles forment des chaînes en fonction du champ appliqué. La distance entre gouttes dans une chaîne résulte alors de la compétition entre forces ioniques répulsives dues aux surfaces des gouttes, forces magnétiques attractives et forces d'adhésion entre molécules greffées. Si les gouttes sont calibrées, cette distance est régulière, et l'émulsion diffracte la lumière. Il suffit donc d'approcher un petit aimant pour qu'elle se colore en rouge, puis en vert. La couleur de la dispersion permet ainsi de tester les forces d'adhésion entre molécules. En général, les interactions entre protéines sont répulsives à grande distance mais attractives à courte distance, ce qui induit l'adhésion. De plus, cette adhésion est sélective, elle suppose que des molécules complémentaires se reconnaissent. Le même type d'étude de la reconnaissance moléculaire entre molécules biologiques se fait par adsorption sur des vésicules phospholipidiques, sortes de membranes cellulaires artificielles, dont la très faible élasticité est adaptée à la mesure de pico-forces entre molécules isolées. On peut étudier des interactions entre protéines qui ne sont pas rigidement liées à une surface : on respecte ainsi la liberté orientationnelle des interactions en milieu biologique. On peut aussi faire facilement des moyennes sur des événements entre molécules uniques. Les physiciens de la matière molle accèdent donc, depuis peu, aux interactions qui règlent l'adhésion cellulaire, aux interactions antigène-anticorps, et aux mécanismes qui sont à l'origine de la cohésion d'assemblages plus complexes de macromolécules biologiques. Au-delà de la mesure de ces interactions, se pose la question de leurs mécanismes. Ces mécanismes sont fondés sur les comportements de macromolécules et de petits ions en milieu aqueux. Il est vraisemblable qu'à un stade ou un autre, on aura besoin, là aussi, d'une meilleure compréhension de l'eau elle-même.

## Pour en savoir plus...

J. Prost, P. G. de Gennes, *The physics of liquid crystals*, Oxford University Press 1995

P.G. de Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press 1979

D. Quéré, F. Brochard-wyart, P.G. de Gennes, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin 2002

D.F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain*, Wiley-VCH 1995

B. Cabane, S. Henon, *Liquides: solutions, dispersions, emulsions, gels*, Belin 2003