

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 vladimirlfloyd, 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 安斉, Canoneer, M.Dörr & M.Frommherz.

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. 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	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. 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).

© Dunod, 2018

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

ISBN 978-2-10-077257-5

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'analogue 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 »