Matière active synthétique

Assembler des matériaux avec des micronageurs

Denis Bartolo⁽¹⁾ (denis.bartolo@ens-lyon.fr)
et **Cécile Cottin-Bizonne**⁽²⁾ (cecile.cottin-bizonne@univ-lyon1.fr)

(1) Laboratoire de Physique, ENS de Lyon, 46 allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07

(2) Institut Lumière-Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, 10 rue Ada Byron, 69622 Villeurbanne Cedex

Ces dix dernières années, la maîtrise des propriétés interfaciales d'objets micrométriques a permis la motorisation de robots colloïdaux, notamment par propulsion électrique ou électrochimique.

Ces micronageurs artificiels se sont révélés capables de s'auto-organiser en de nouvelles classes de matériaux aux propriétés inattendues.

Dans cet article, nous décrivons l'organisation originale de deux types de particules colloïdales autopropulsées : des colloïdes Janus non-attractifs exhibant un comportement collectif de type adhésif, et des colloïdes rouleurs (dits de Quincke) qui s'assemblent en des fluides que l'on ne peut empêcher de s'écouler.

Quelle pression est nécessaire pour maintenir un gaz dans un conteneur ? Quelle énergie peut-on stocker en condensant ce gaz en liquide ? Quel travail peut-on extraire de sa détente ? Il y a plus de cent cinquante ans, ces questions ont simultanément donné naissance à une révolution industrielle (les moteurs) et à une nouvelle science fondamentale, la thermodynamique. Il y a moins de dix ans, une nouvelle génération de moteurs

est née dans les laboratoires de physique et de chimie : des moteurs chimiques, thermiques ou électriques dont la taille n'excède pas quelques microns (la taille d'un pixel sur un écran, d'une bactérie ou encore le dixième du diamètre d'un cheveu). La possibilité de produire en masse ces micromachines leur a rapidement donné le statut de briques élémentaires pour l'auto-assemblage de nouveaux matériaux.

>>>

© V. Chikkadi et D. Bartolo.

Trajectoires dans un gaz de rouleurs de Quincke confinés dans une chambre circulaire de 2 mm de diamètre.

>>>

Depuis les émulsions jusqu'aux gels, en passant par les cristaux liquides, la quasi-totalité des unités de base de la matière dite molle ont été motorisées. Si la thermodynamique est parfaitement adaptée pour décrire le fonctionnement d'un moteur isolé, elle est incapable de prédire les propriétés de ces matériaux constitués de millions de moteurs en interaction. En à peine plus de cinq ans, ces systèmes ont donné lieu à autant de phénomènes spectaculaires que de questions fondamentales encore ouvertes. Leur compréhension est un des objectifs premiers de ce que l'on dénomme aujourd'hui la « physique de la matière active ».

Nous nous intéresserons principalement ici au cas des colloïdes actifs synthétiques : des particules micrométriques autopropulsées dispersées dans un liquide. Le contrôle des interactions entre particules colloïdales inertes avait révolutionné notre compréhension de la physique des liquides, en permettant la visualisation directe de leur structure et de leur arrangement microscopique [1]. De façon similaire, nous montrerons que les colloïdes motiles sont d'excellents candidats pour décrire deux classes de matériaux actifs : des matériaux cohésifs isotropes constitués de particules non-adhésives, et des liquides capables de s'écouler spontanément. La réalisation d'expériences quantitatives et robustes est au cœur d'une activité internationale intense. Elles sont devenues plus que nécessaires dans un domaine explosif qui a principalement bénéficié de l'impulsion de travaux théoriques, mais dont les fondements restent encore à établir.

Colloïdes actifs : des machines micrométriques

Les bactéries constituant un exemple typique de micromachines biologiques capables d'autopropulsion, il a donc été naturel de chercher dans un premier temps à développer des systèmes biomimétiques [2]. Des assemblages complexes ont permis de reproduire la géométrie des outils de propulsion bactériens (cils et flagelles). Toutefois, la réalisation de micromoteurs artificiels capables d'actionner ces structures reste encore hors d'atteinte. Toutes les structures biomimétiques existantes sont actionnées par un forçage externe qui contraint la direction de leur mouvement.

Une stratégie alternative consiste à s'éloigner des solutions biologiques et à utiliser pleinement une spécificité des objets micrométriques : leur grand rapport surface sur volume pour intégrer des moteurs électriques ou électrochimiques à leur surface. Ramené à l'échelle d'une voiture, cela reviendrait à inclure le moteur dans la carrosserie. Nous mettons ici plus particulièrement l'accent sur deux types de particules colloïdales autopropulsées : les colloïdes « Janus » et les « rouleurs de Quincke ».

Les colloïdes « Janus » sont des particules de taille micrométrique possédant deux faces distinctes. Un exemple est fourni par des particules d'or de diamètre $a = 2 \mu\text{m}$, dont un hémisphère est recouvert de platine (fig. 1a). De par leur densité élevée, ces particules sédimentent rapidement au fond d'une cellule d'observation

et forment un système bidimensionnel. Lorsqu'elles sont immergées dans un bain d'eau oxygénée, les deux faces des particules réagissent avec ce carburant et se propulsent grâce à un mécanisme subtil associant électrophorèse et diffusiphorèse [3]. De façon imagée, on peut dire que ce sont les plus petits systèmes de propulsion hybride à l'heure actuelle, combinant propulsion chimique et propulsion électrique. En régime dilué, ces micronageurs Janus sont des « marcheurs aléatoires persistants », comme décrit dans l'article d'introduction à ce dossier, avec une longueur de persistance d'environ $20 \mu\text{m}$.

Les « rouleurs de Quincke » exploitent deux phénomènes physiques : l'un connu depuis plus d'un siècle, l'autre depuis cinq millénaires. Le premier est une instabilité électro-hydrodynamique déjà envisagée pour la réalisation de moteurs électriques par G. Quincke en 1897 [4]. Brièvement, quand une sphère isolante immergée dans un liquide conducteur est soumise à un champ électrique suffisamment intense, la distribution dipolaire des charges à sa surface est instable à toute perturbation angulaire. Leur amplification conduit à la rotation spontanée de la sphère à vitesse constante autour d'un axe normal au champ. En les laissant sédimenter sur une électrode, les colloïdes roulent à vitesse constante le long de directions aléatoires (fig. 1b).

Convertir ce mouvement de rotation en translation a simplement consisté à réinventer la roue. Pour les expériences décrites ci-dessous, nous utilisons des billes de polystyrène commerciales de diamètre $5 \mu\text{m}$, immergées dans une huile aliphatique. La vitesse de ces rouleurs peut être de l'ordre de mille fois leur taille en une seconde. Ramenés à notre échelle, ils termineraient un marathon en moins d'une minute. Pourtant, ils seraient de piètres coureurs. En effet, la direction de leur vitesse résultant d'une brisure spontanée de symétrie (celle des charges de surface), elle est modifiée par la moindre irrégularité des surfaces et par les fluctuations thermiques effectives à ces échelles. À l'instar des colloïdes Janus, les rouleurs se comportent comme des marcheurs aléatoires persistants, mais avec une longueur de persistance plus grande, de l'ordre de quelques centaines de microns.

1. Colloïdes Janus et rouleurs de Quincke.

(a) Schéma d'un colloïde Janus or-platine se déplaçant dans une solution d'eau oxygénée. Une décomposition de l'eau oxygénée, représentée par les équations chimiques, a lieu sur chaque face du colloïde.

(b) Principe de la motorisation de colloïdes par effet Quincke. En présence d'un champ électrique E_0 , la distribution des charges de surface de la sphère est instable. Un dipôle incliné P se forme et applique un couple électrique Ω qui entretient la rotation, et donc le roulement du colloïde sur une électrode.

Des gaz et liquides de micromachines

En régime très dilué, les colloïdes Janus se comportent comme des gaz parfaits « chauds » pour lesquels on peut définir une température effective pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés, et qui dépend de l'activité du système pilotée par la concentration en eau oxygénée [3]. Cette température peut par exemple être mesurée en reproduisant l'expérience historique de Jean Perrin dans une cellule verticale, à partir du profil de densité d'une suspension de colloïdes Janus actifs, profil résultant de l'équilibre entre l'agitation thermique et la force de pesanteur [3].

Aux densités intermédiaires, si nous considérons maintenant une monocouche de colloïdes Janus reposant au fond d'une cellule horizontale, nous observons la formation spontanée d'agrégats de ces colloïdes, des groupes dynamiques qui fusionnent et se brisent perpétuellement. En inclinant très légèrement d'un angle Θ la cellule d'observation, nous pouvons caractériser la sédimentation de ces microparticules sous l'effet d'une gravité effective $g \cdot \sin(\Theta)$ (fig. 2a). En comparant les comportements obtenus en augmentant la concentration en carburant H_2O_2 , nous observons que la phase gaz (régime dilué), s'étend de plus en plus dans la cellule. Ce comportement traduit l'augmentation de la température effective du système avec son activité. La possibilité de mesurer quantitativement le profil de densité de colloïdes Janus, $\rho(z)$, en fonction de l'activité dans un champ de gravitation, permet de nous rapprocher d'une description thermodynamique de ces systèmes. Dans la partie supérieure de la cellule, nous retrouvons le comportement de type gaz parfait « chaud ».

En écrivant l'équilibre mécanique sur l'ensemble de la cellule, l'analyse peut être poussée au-delà du seul régime gaz. Nous pouvons ainsi, à partir des seuls profils de densité, déterminer la pression P nécessaire pour compenser l'effet de la gravité, et obtenir l'équation d'état $P(\rho)$ de ce système actif hors équilibre. À partir de cette équation d'état, il est alors possible d'étudier le facteur de compressibilité^(a) $Z = P/(\rho k_B T)$ et son évolution en fonction de ρ . Dans le cas passif (courbe noire en tirets sur la figure 2b), cette équation d'état peut très bien être décrite par une équation de type « disques durs » non-adhésifs à l'équilibre. En revanche, quand le niveau d'activité

des colloïdes augmente, le facteur de compressibilité Z présente un comportement très différent, et peut varier de façon non-monotone avec la densité (symboles en couleur sur la figure 2b). Pour des systèmes à l'équilibre (particules passives), un tel comportement non-monotone de la compressibilité est généralement associé à l'existence de forces attractives entre particules. En ajustant les profils expérimentaux du facteur de compressibilité des particules actives avec une équation développée pour les colloïdes passifs adhésifs (courbes en trait plein sur la figure 2b), nous pouvons définir pour chaque activité

une adhésion effective. Bien que non adhésifs, les colloïdes actifs présentent ainsi un comportement adhésif effectif. Nous avons montré que cette adhésion effective croît continuellement avec la vitesse des colloïdes Janus. Ainsi, plus le système est actif, et donc les particules rapides, plus celles-ci deviennent « collantes » et tendent à s'agglomérer entre elles. L'attraction effective entre les particules résulte principalement de leurs collisions. Par ailleurs, la comparaison de ces résultats expérimentaux avec des simulations numériques de disques durs autopropulsés, développées au L2C de Montpellier, montre un très bon accord.

>>>

2. Détermination de l'équation d'état d'un ensemble de particules Janus à partir d'expériences de sédimentation.

(a) Images de quatre expériences de sédimentation de particules Janus. En haut : vue schématique du dispositif expérimental ; une cellule d'observation est inclinée d'un angle $\Theta \sim 0,1^\circ$, les colloïdes formant une monocouche au fond de la cellule, sédimentent sous l'effet de la gravité effective $g \cdot \sin(\Theta)$. L'ensemble est observé avec un microscope inversé dont l'objectif est représenté sous la cellule. En bas à gauche, colloïdes inertes dans l'eau ; puis l'activité (ici pilotée par la concentration en eau oxygénée) augmente de la gauche vers la droite. On note que dans le cas le plus actif la phase diluée s'étend davantage selon la direction de la gravité.

(b) Évolution du facteur de compressibilité $P/(\rho k_B T)$ en fonction de la fraction surfacique ρa^2 . Courbe noire en tirets : cas passif de colloïdes inertes, la courbe peut être ajustée par l'équation du viriel^(b) associée à des disques durs passifs. En couleurs et traits pleins, différents degrés d'activité dans le cas actif ; les courbes bleues correspondent aux faibles activités et les courbes rouges aux fortes activités. Les courbes sont ajustées par une équation développée pour des colloïdes passifs adhésifs.

Des liquides qui s'écoulent spontanément : l'alignement fait la force

La seule motilité des particules n'est pas suffisante pour prédire leur dynamique collective. Contrairement à leurs pendants inertes, les particules autopropulsées, même sphériques, possèdent une polarité intrinsèque. Cette polarité peut être imposée, comme dans le cas des colloïdes Janus, ou émergente dans le cas des rouleurs de Quincke. En conséquence, les interactions entre particules actives peuvent coupler non seulement leurs positions mais aussi leurs orientations, et donc la direction de leurs vitesses.

Un exemple concret est fourni par les rouleurs de Quincke. Dilués, ils se comportent comme un gaz isotrope et homogène de marcheurs aléatoires persistants. Mais, au-delà d'une concentration seuil, les rouleurs s'organisent pour former de véritables troupeaux colloïdaux, comme illustré dans la figure 3a [5]. Une fraction macroscopique de la population forme un groupe compact où toutes les particules se déplacent le long de la même direction moyenne, de façon cohérente à l'intérieur d'un gaz isotrope de rouleurs. Ces troupeaux peuvent être vus comme des gouttes de liquide sans analogue dans les systèmes à l'équilibre thermodynamique : ce sont des liquides polaires, capables de s'écouler spontanément sans application de force extérieure. L'extension du troupeau augmente avec la densité moyenne. À haute densité, les rouleurs finissent par former un liquide polaire homogène. Ces liquides adaptent leur vitesse à la géométrie du récipient qui les contient et forment, par exemple, des structures de type vortex dans tous les confinements bidimensionnels convexes (figures 3b et 3c).

L'émergence de ce mouvement collectif a pu être décrite quantitativement en établissant les lois d'interactions entre ces colloïdes, qui perturbent localement le champ électrique à l'origine de leur propulsion et le champ de vitesse du solvant qui les entoure. À l'inverse d'un nageur qui serait ralenti ou accéléré par la traînée de son compétiteur mais qui garde son cap vers la ligne d'arrivée, les colloïdes de Quincke maintiennent leur vitesse, mais modifient la direction de leur déplacement en réponse aux perturbations créées par leurs voisins. Les interactions électriques et hydrodynamiques favorisent l'alignement

des vitesses entre colloïdes proches, exactement comme les interactions d'échange favorisent l'alignement des *spins* dans certains matériaux magnétiques. Pour poursuivre l'analogie, la vitesse moyenne de la population de colloïdes joue le rôle de l'aimantation : un gaz isotrope est analogue à une phase paramagnétique, alors que les liquides polaires sont le pendant des phases ferromagnétiques. Pour autant, l'analogie n'est pas totale. Les rouleurs ne sont pas fixés sur un réseau, ils sont libres de se déplacer et donc de changer en permanence de voisins. Cette différence confère des propriétés inattendues aux particules actives. Par exemple, la transition ordre-désordre dans un tel ensemble de « *spins* motiles » est associée à une séparation de phase où coexistent un état ordonné (un troupeau) et un état désordonné (un gaz isotrope). Cette transition est en ce sens beaucoup plus proche des transitions gaz-liquide à l'équilibre que des transitions magnétiques.

Si ces liquides actifs devaient être utilisés dans des applications pratiques, ils seraient nécessairement amenés à s'écouler dans des géométries plus complexes qu'un simple canal. Un prérequis indispensable à des applications potentielles est la robustesse de ces écoulements spontanés aux hétérogénéités de l'environnement. Nous avons

testé cette robustesse en incluant des obstacles positionnés aléatoirement dans des microcanaux contenant des rouleurs. Nous avons constaté que la vitesse des troupeaux n'est pas perturbée par la présence d'obstacles ; par contre, leur structure spatiale est directement affectée par le désordre [6]. Le mouvement collectif est en effet maintenu par l'auto-organisation de l'écoulement en un réseau de rivières éparses, qui coulent en suivant les chemins les plus dénués d'obstacles (fig. 4). Par ailleurs, la longueur des troupeaux diminue continuellement avec le nombre d'obstacles pour disparaître brutalement au-delà d'un nombre seuil. Dans les forêts d'obstacles plus denses, aucun écoulement spontané n'émerge. La suppression de l'ordre orientationnel est une transition dynamique discontinue, dont nous avons pu rendre compte théoriquement. Bien que gelé, l'impact du désordre est analogue à celui de la diffusion orientationnelle des vitesses. Comme dans le modèle théorique pionnier introduit en 1995 par Vicsek et coll. [7], l'émergence et la suppression du mouvement collectif résultent de la compétition directe entre les interactions d'alignement et la diffusion des orientations des colloïdes actifs.

Les colloïdes de Quincke ne sont pas les seuls systèmes ayant permis l'observation

3. Auto-organisation de colloïdes « rouleurs de Quincke ».

(a) Vue de dessus d'une population d'environ 9000 rouleurs de Quincke roulant sur une électrode plane. Un troupeau émerge spontanément dans la population. Toutes les particules se déplacent le long de la même direction dans un canal microfluidique rectangulaire.

(b et c) Liquides polaires auto-organisés sous forme de vortex dans des conteneurs convexes.

de mouvements collectifs dirigés. Ce phénomène, commun à tous les systèmes actifs dotés d'interactions d'alignement, a aujourd'hui été observé dans des systèmes synthétiques, depuis les échelles moléculaires (assemblées de biopolymères et de moteurs moléculaires) jusqu'aux échelles macroscopiques (matériaux granulaires). L'universalité de ces comportements collectifs dépasse le seul cadre de la matière active synthétique. Ils ont été aussi quantitativement observés et décrits pour des classes de systèmes radicalement différents : les mouvements corrélés observés dans des nuées d'oiseaux et des nuées d'insectes sont régis par les mêmes lois de la physique.

Conclusion et perspectives

La physique de la matière active est un domaine encore en pleine expansion, restant largement dominé par les contributions théoriques. L'avenir de ce domaine dépendra de nos avancées le long de trois voies. La première est celle de l'application des outils et concepts de la physique de la matière condensée et de la physique statistique à la description de systèmes biologiques composés d'éléments motiles en interaction : du cytosquelette au troupeau d'animaux, en passant par les tissus cellulaires et les biofilms. La seconde sera la poursuite des efforts engagés depuis cinq ans pour confronter quantitativement expériences modèles et théorie. Cette confrontation seule permettra d'établir des fondations solides à la description d'une vaste classe de systèmes loin de l'équilibre thermodynamique. La troisième est aujourd'hui conditionnée par notre capacité encore incertaine à faire passer les systèmes actifs synthétiques du statut de bel objet de recherche à celui de véritables matériaux fonctionnels.

Comme cela a été le cas il y a plus de cinquante ans lors de l'avènement des cristaux liquides, le succès de cette démarche devra passer par un effort coordonné entre physiciens théoriciens, expérimentateurs, chimistes et probablement biochimistes des matériaux. ■

(a) Le facteur de compressibilité Z est communément utilisé comme variable dans les équations d'état. Pour un système volumique, il permet de comparer le volume d'un corps (liquide ou gazeux) au volume d'un gaz parfait aux mêmes pressions et températures.

(b) L'équation du viriel est une équation d'état utilisée pour décrire le comportement des fluides.

4. Écoulement de rouleurs de Quincke dans un microcanal avec des obstacles.

(a) Troupeaux de rouleurs colloïdaux traversant une forêt d'obstacles microfabriqués (disques noirs), remplie d'un gaz isotrope. Les flèches représentent la direction de la vitesse des particules actives.

(b) Composante longitudinale du courant en rouleurs colloïdaux dans un canal décoré d'obstacles (disques blancs). Un réseau de rivières émerge.

Références

- 1• J.-P. Hansen et I. R. McDonald, *Theory of simple liquids (4th edition, with application to soft matter)*, Elsevier (2013).
- 2• R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone et J. Bibette, "Microscopic artificial swimmers", *Nature*, **437** (2005) 862.
- 3• C. Cottin-Bizonne, C. Ybert et L. Bocquet, « Un moteur à l'eau de mer pour déplacer des particules micrométriques », *Revue de la Physique* **36** (2013) 10-15.
- 4• É. Lemaire, L. Lobry, N. Pannacci et F. Peters, « Un exemple d'étude rhéophysique : l'électrorotation appliquée au contrôle de la viscosité d'une suspension », *Revue de la Physique*, **6** (2007) 9-11.
- 5• F. Ginot, I. Theurkauff, D. Levis, C. Ybert, L. Bocquet, L. Berthier et C. Cottin-Bizonne, "Nonequilibrium Equation of State in Suspensions of Active Colloids", *Physical Review X*, **5** (2015) 011004.
- 6• A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot et D. Bartolo, "Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids", *Nature* **95** (2013) 503.
- 7• A. Morin, N. Desreumaux, J.-B. Caussin et D. Bartolo, "Distortion and destruction of colloidal flocks in disordered environments", *Nature Physics* **13** (2017) 63.
- 8• H. Chaté et G. Grégoire, « La forme des groupements d'animaux », *Pour La Science*, Hors-série (juillet-septembre 2004)