

Chapitre 1

Déformation de coquilles

1.1 Introduction

1.1.1 Situation

Ce thème a été initié lors d'un séjour de longue durée dans le Soft Matter Group de l'Université d'Utrecht (prof. A. van Blaaderen). Je le replacerai dans le contexte dont il est issu, à savoir le domaine très vivant de la physique des colloïdes, mais on verra qu'au point de vue physique, il débouche sur une question très simple : quelle forme prend un ballon qui se dégonfle ? Contrairement à ce à quoi on aurait pu s'attendre, la littérature ne fournit pas de réponse satisfaisante à cette question. Les sections 1.2.3 et 1.2.4 montreront comment le recours simultané à des outils numériques et à des calculs d'élasticité simple, permettant d'interpréter des déformations observées sur divers types de systèmes, ont permis de défricher ce sujet, et de proposer des axes précis pour aller plus loin.

1.1.2 Les colloïdes

L'état colloïdal est un état finement divisé de la matière, où une dimension au moins est comprise entre le nanomètre et le micromètre. Pour cette gamme de taille, beaucoup d'énergies mises en jeu sont de l'ordre de l'énergie d'agitation thermique : les colloïdes sont donc des objets typiques de la Matière Molle. D'un point de vue fondamental, leur immense intérêt est de présenter un comportement thermodynamique équivalent à celui des atomes ou molécules [Vrij 78], ce qui permet d'avoir un système modèle que l'on peut investiguer par des méthodes relativement légères (rayonnement visible par exemple). Pour ne citer qu'un exemple récent : la mise en évidence d'ondes capillaires, dont la saisie à la surface des liquides classiques est une gageure, dans des phases colloïdales par microscopie confocale [Aarts 2004]. Les colloïdes sont également

présents dans de nombreuses applications (peintures, lubrifiants, cosmétiques, agro-alimentaire, émulsions photographiques, fluides magnétiques, interactions avec systèmes biologiques). Pour les deux approches, fondamentale et appliquée, il est souvent important de savoir contrôler la répartition en taille d'une population de colloïdes. Depuis les premières synthèses de suspensions monodisperses de colloïdes d'or [Zsigmondy 1925], des synthèses de suspensions monodisperses de polymères ou de silice [Stöber 68], plus adaptées aux applications pratiques comme fondamentales [Sacanna 2006] ont été mises au point, et de nombreuses équipes dans le monde savent maintenant réaliser toute une gamme de colloïdes sphériques, de taille et de nature variées et de polydispersité de plus en plus faible.

1.1.3 Une application majeure : la photonique

1.1.3.1 Cristaux micrométriques

L'amélioration des synthèses colloïdales, en réduisant la polydispersité des suspensions, a permis d'observer la cristallisation de colloïdes au sein d'une phase liquide [Pusey 86]. Les cristaux colloïdaux ainsi obtenus ont suscité un grand engouement car leur période n'est pas nanométrique, comme c'est le cas pour les cristaux atomiques, mais micrométrique : on a cette fois un modèle mésoscopique pour la cristallisation des atomes ou molécules. Les enjeux ne sont pas que fondamentaux, car de tels cristaux colloïdaux sont de bons candidats pour la réalisation de matériaux dits photoniques. Les matériaux photoniques sont nécessaires pour l'avènement de l'optronique, où la lumière remplace les électrons comme vecteur de l'information. Alors qu'en électronique on cherche à optimiser la conductivité des matériaux, en optronique c'est le vide qui est conducteur, et la difficulté est, là, de maîtriser le blocage de la propagation des ondes lumineuses pour un guidage sans déperdition. Les matériaux présentant une large bande interdite (Photonic BandGap), c'est-à-dire capables de bloquer la lumière pour une large gamme de longueurs d'onde, sont bien sûr particulièrement recherchés, et beaucoup des recherches les plus appliquées sur les cristaux colloïdaux vont dans ce sens. Il y a un intérêt particulier pour la compréhension fine des processus d'agrégation : maîtrise des interactions électrostatiques, réduction des défauts d'assemblage, réalisation de monocristaux de taille millimétrique. Il est à noter que, dans toutes ces études, l'échelle des objets est suffisamment grande pour qu'on puisse s'affranchir de la structure atomique, et traiter le matériau qui forme les colloïdes comme un milieu continu.

Par ailleurs, des prédictions théoriques ont montré récemment que l'on peut espérer des bandes interdites plus conséquentes pour des cristaux anisotropes [Yin 2001, van Dillen 2004]. Mais les cristaux anisotropes sont loin d'être obtenus aussi couramment que les cristaux isotropes. Il a été reporté en 2005, pour la première fois, l'obtention de cristaux colloïdaux "ioniques", issus du mélange de deux populations de colloïdes sphériques de charge opposée, dont la plupart

des structures était anisotrope [Leunissen 2005]. Le diagramme de phase de ces mélanges est extrêmement riche et a mis en évidence des structures jusqu'ici inconnues dans les cristaux atomiques classiques, mais sa finesse rend délicate l'obtention de monocristaux de grande taille.

Une voie autre voie possible pour obtenir des cristaux colloïdaux anisotropes est de partir de briques elles-mêmes anisotropes. Mais comment fabrique-t-on des colloïdes anisotropes ?

1.1.3.2 A la recherche de colloïdes anisotropes

La synthèse de colloïdes anisotropes est beaucoup moins développée que celle des colloïdes isotropes, car il est évidemment difficile de contrôler la monodispersité de deux dimensions à la fois, voire plus. L'objet de ce paragraphe est de faire brièvement le point sur les différentes voies existantes, et nous verrons comment la déformation de coquilles élastiques par capillarité peut ouvrir des perspectives en ce sens.

Méthodes chimiques. Les méthodes de synthèse chimique directe sont les plus anciennes, mais les monodispersités obtenues jusqu'ici sont loin d'atteindre les performances des colloïdes sphériques [Yin 2001]. On sait relativement facilement obtenir des bâtonnets, mais si la monodispersité est bonne dans la direction transversale [Alargova 2004], il est en revanche beaucoup plus difficile de contrôler leur longueur. Une solution est d'utiliser des agents coiffants (*capping agents*) : polymères, tensio-actifs ou ligands, choisis pour couvrir spécifiquement certaines faces, et ainsi ralentir la croissance dans la direction du grand axe en freinant la diffusion des réactifs [Liu 2004]. Récemment, de superbes nano-grains-de-riz ont été réalisés par greffage de silice sur des aiguilles d'oxyde métallique [Sacanna 2006], ce qui diminue beaucoup le rapport d'anisotropie et permet d'espérer une cristallisation à trois dimensions. Toutefois, pour l'application photonique la forte absorption des coeurs métalliques est incompatible avec un transport sans déperdition [Velikov 2002].

Sous-traitance biologique. La nature, elle, sait comment synthétiser des objets biologiques tous identiques et en grandes quantités : les virus, pour ne citer qu'eux, ont souvent été utilisés comme systèmes modèles de bâtonnets ou autres formes non sphériques ("tobacco mosaic virus" ou TMV, "frog virus" (FV) etc). L'inconvénient de ces bioparticules est qu'elles sont souvent fragiles, incompatibles avec nombre de solvants, et, bien sûr, que la modulation de leurs paramètres physiques est très limitée.

Utilisation de de colloïdes sphériques. Plus directement liée à la physique des colloïdes, et intéressante non seulement en regard des synthèses désirées mais aussi par la diversité des phénomènes physiques qu'elle met en jeu, une troisième

voie consiste à partir de colloïdes sphériques, et à les déformer ou les assembler en une structure bien définie.

La structure d'assemblage la plus simple est celle des *dumbbells* (haltères), obtenue en collant des sphères deux à deux [van Blaaderen 2004, Johnson 2005]. Assembler les colloïdes en petites structures peut être réalisé en solution, en diminuant les interactions répulsives qui les maintiennent à distance, mais de nombreuses combinaisons non désirées sont possibles et le rendement pour une structure donnée s'avère très faible après purification. On peut aussi contrôler le nombre de colloïdes dans la structure en forçant leur contact au sein des gouttes d'une émulsion elle-même monodisperse (obtenue via des techniques microfluidiques) dont la phase dispersée se dissout [Manoharan 2003], ou en les piégeant au cours d'une évaporation dans des trous calibrés obtenus par photolithographie [Yin 2001]. Ceci permet d'imposer des structures de manière sélective, mais la première méthode fabrique les objets un à un, et la seconde est une méthode de surface qui ne permet donc pas d'obtenir de grandes quantités d'objets.

La déformation quant à elle requiert beaucoup d'énergie, qu'il s'agisse de sphères de silice ou même de polymères organiques. Plusieurs études ont été menées ces dernières années sur l'irradiation ionique de particules colloïdales en vue de modifier leur forme [Roorda 2004, van Dillen 2004]. L'irradiation de sphères de silice provoque un échauffement qui les fait localement fondre, et l'anisotropie du processus donne des ellipsoïdes de silice oblates, remarquables de monodispersité si l'on part d'une population de sphères elle-même suffisamment monodisperse. Mais il n'est pas possible d'irradier plus d'une couche de sphères à la fois, ce qui là encore procure une quantité d'objets trop faible pour être exploitée. On peut en revanche irradier des colloïdes déjà cristallisés, ce qui au moins donne une structure anisotrope, mais alors les composants sont collés et non récupérables pour d'autres assemblages.

Une alternative à la difficulté de déformer des colloïdes pleins est de s'intéresser à des colloïdes creux. Ainsi qu'on va le voir dans la suite, les énergies mises en jeu dans la déformation de coquilles colloïdales sont suffisamment faibles pour que cela puisse être réalisé d'une manière tout à fait originale.

1.2 Déformation de coquilles colloïdales sphériques

1.2.1 Flambage en solution

L'équipe néerlandaise dans laquelle j'ai effectué ma recherche sabbatique avait mis au point une méthode très efficace de synthèse de coquilles sphériques micrométriques quasiment monodisperses (largeur de la distribution en taille de l'ordre de 3 - 4%) par *emulsion templating* [Zoldesi 2005, Zoldesi 2006]. Elle consiste à réaliser une suspension monodisperse de gouttelettes d'huile silicone à chaînes courtes par nucléation et croissance en phase aqueuse, et polyméri-

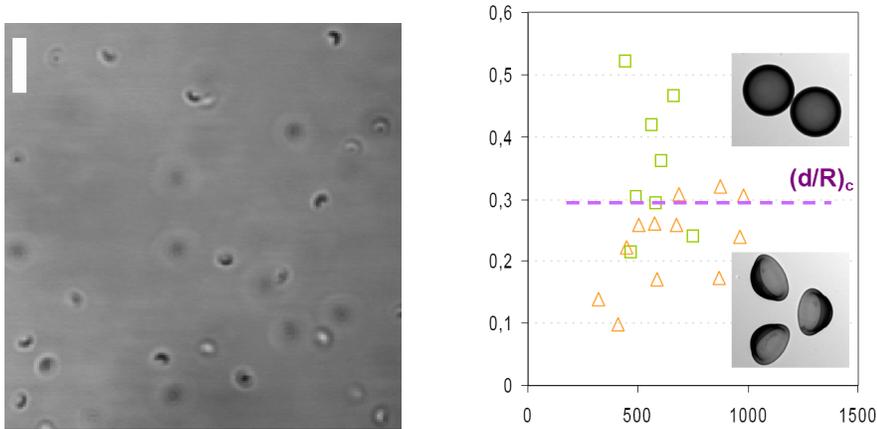


FIG. 1.1 – A gauche : Suspension aqueuse de coquilles colloïdales ayant flambé lors d’ajout d’éthanol. Microscopie optique par transmission, barre = 5 μm . A droite : coquilles initialement remplies d’alcool, après évaporation dans l’air. Sur le diagramme (en abscisse : R (μm), en ordonnée : d/R) les carrés représentent les coquilles qui sont restées sphériques après séchage, et les triangles correspondent à celles qui ont flambé.

ser ensuite une couche de silice à la surface des gouttes. On obtient ainsi une suspension aqueuse de coquilles enclosant de l’huile.

Lorsque les coquilles sont épaisses, on peut se débarrasser des solvants afin d’obtenir des sphères creuses vides. Une application possible de ces objets est de les faire cocristalliser avec des colloïdes pleins, formant ainsi au sein du cristal colloïdal des défauts susceptibles de jouer à l’échelle micronique un rôle comparable aux dopants qui procurent des propriétés semi-conductrices à un cristal *a priori* isolant [Joannopoulos 95].

En étudiant des coquilles plus fines dans la perspective de les déformer sous écoulement, j’ai découvert qu’on pouvait induire un flambage (ou changement brutal de forme) simultanément dans toutes les coquilles de la suspension, tout simplement en ajoutant de l’alcool à la phase aqueuse (figure 1.1-a). L’alcool permet à l’huile silicone de traverser les coquilles, qui sont poreuses, et de se dissoudre dans le milieu extérieur [Ng Lee 2003]. L’effet résultant est une diminution du volume intérieur de la coquille, qui va perdre sa symétrie sphérique pour s’adapter à cette contrainte à moindre coût énergétique.

On peut observer des phénomènes comparables dans l’air lorsqu’un liquide enclos dans une coquille sphérique s’évapore [Tsapis 2005] (un exemple courant est celui du petit pois qui se ride en séchant). Nous observons également du flambage en évaporation sur nos coquilles colloïdales (figure 1.1-b).

Nos observations expérimentales ont montré que la grandeur clé pour le flambage

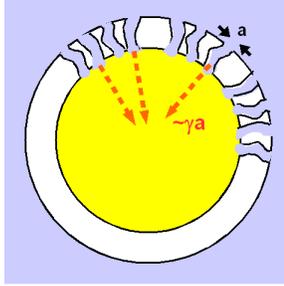


FIG. 1.2 – Schéma de la pression effective d'origine capillaire : les interfaces liquides piégées par canthotaxie exercent une force $\approx \gamma a$ au niveau de chaque pore, celui-ci occupant une surface caractéristique a^2 . L'effet à une échelle $\gg a$ est donc celui d'une pression en $\frac{\gamma a}{a^2} = \gamma/a$.

est le rapport d/R entre l'épaisseur de la coquille et son rayon. Le flambage est induit en-deçà d'une valeur seuil $\left(\frac{d}{R}\right)_c$, qui n'est pas la même en solution et dans l'air. Les grandeurs du problème sont compatibles avec l'expression de Landau donnant le lien entre une pression isotrope extérieure et les caractéristiques géométriques d'une coquille mince au moment du flambage [Landau 86] :

$$P = \frac{2E}{\sqrt{3(1-\sigma^2)}} \left(\frac{d}{R}\right)^2 \quad (1.1)$$

où E et σ sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau formant les coquilles.

Ici, la pression extérieure est une pression effective $\approx \Gamma/a$ à l'échelle de la sphère, induite par les interfaces d'énergie interfaciale Γ (respectivement la tension de surface de l'éthanol et $\Gamma_{\text{huile/solution queuse}}$ dans l'air et en solution) piégées par canthotaxie [Ondarçuhu 95] au niveau des pores de taille caractéristique $a \approx 2\text{nm}$ (figure 1.2). Le module d'Young E du mélange de silice et d'oligomères linéaires de PDMS formant les coquilles a été mesuré par nanoindentation [Zoldesi 2008] : $E \approx 200\text{MPa}$.

La pression équivalente réalisée par ce phénomène inédit de dissolution du solvant enclos peut atteindre 7MPa , soit l'équivalent d'une pression osmotique due à 2.8M de soluté, ce qui est important pour ce type d'objet.

1.2.2 Formes de flambage

L'observation en microscopie optique des plus grandes des coquilles flambées a permis de mettre en évidence une diversité des formes de flambage (exemples présentés figure 1.3). Le point commun est qu'une moitié environ de la coquille

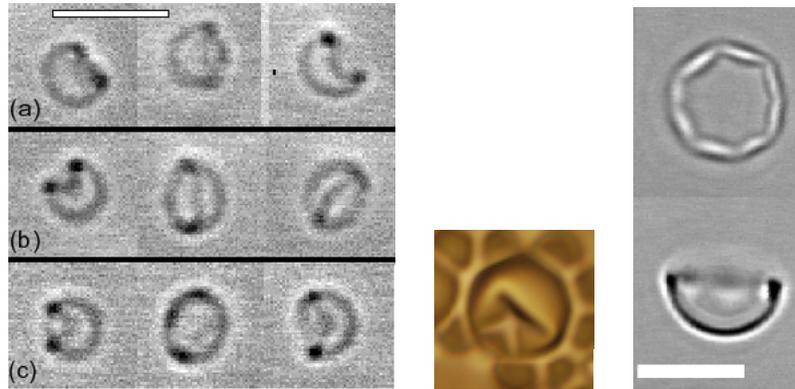


FIG. 1.3 – Différentes formes de flambage, microscopie optique par transmission. (a,b,c) Trois vues de trois coquilles différentes flambées en “grain de café” en solution, barre= $4\mu\text{m}$. (d) Coquille partiellement remplie d’huile ayant flambé par évaporation, image $17\times 17\mu\text{m}$. (e) Deux vues d’une même coquille flambée en solution, barre= $5\mu\text{m}$.

inverse sa courbure jusqu’à être en contact avec l’autre moitié, celle-ci gardant globalement sa forme. Ceci peut être réalisé soit avec une symétrie axisymétrique, soit avec la formation de rides, ou plis, dans la partie concave.

L’existence de dépressions non axisymétriques avec rides radiales n’avait jusqu’ici été reportée que pour des expériences de demi-sphères soumises à une charge ponctuelle [Pauchard 97, Pauchard 98] ou planaire [Cui 2004], ou pour des sphères adhérant sur une surface [Komura 2005].

Nous avons cherché à comparer ces formes avec ce qu’on peut trouver dans la littérature mais, de manière surprenante, le flambage de coques sphériques minces sous l’effet d’une pression extérieure isotrope a été très peu étudié [Quilliet 2006]. Depuis les calculs de Landau et Pogorelov proposant une pression critique d’initiation du flambage [Landau 86, Pogorelov 88], l’accent a essentiellement été mis sur le rôle des hétérogénéités sur cette pression critique [Stein 68, Wunderlich 2002]. Il existe une abondante littérature sur le flambage et le post-flambage (étude des formes prises après le déclenchement de l’instabilité de flambage) des formes cylindriques, à cause des nombreuses applications pratiques correspondantes (comportement de tuyaux et autres contenants en sous-pression), mais cette littérature n’a pas d’équivalent pour la symétrie sphérique, naturellement moins répandue dans les applications technologiques aux échelles où la gravité peut jouer un rôle. À l’ère de la microfluidique et de la nanofabrication, l’occurrence croissante de la géométrie sphérique est néanmoins susceptible de changer cette donne. Ceci est également susceptible de trouver un écho en physique des objets biologiques, où la forme adoptée par des objets simples (virus, globules rouges) est sujet d’étude depuis longtemps [Lidmar 2003]. Ini-

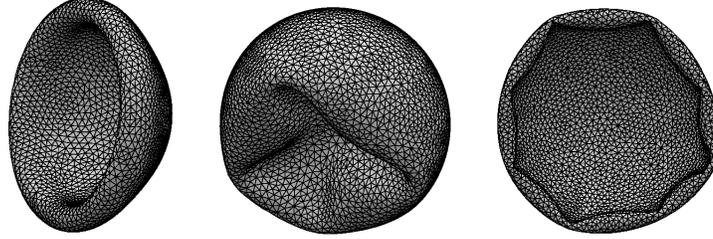


FIG. 1.4 – Simulation Surface Evolver de coquilles sphériques élastiques d'épaisseur variable, soumises à un dégonflement. Ces formes sont à comparer avec les figures 1.1-b, 1.3-d et 1.3-e.

tialement, les formes d'équilibres de globules rouges étaient approchées par de pures considérations de courbure [Lipowski 91, Seifert 97], mais plus récemment on a commencé à s'intéresser aussi au rôle du cytosquelette qui introduit de l'élasticité de cisaillement.

1.2.3 Etude numérique

En l'absence d'outils théoriques pour interpréter les formes observées, j'ai effectué des simulations de surfaces sphériques élastiques homogènes avec élasticité de courbure et de cisaillement, dont le volume intérieur diminue petit à petit. Ceci a été fait avec le programme Surface Evolver, conçu, maintenu et librement fourni par Ken Brakke de Susquehanna University.

Voici les principaux résultats obtenus par cette étude numérique [Quilliet 2007] :

- la quasi-totalité des formes observées a pu être reproduite avec ce modèle de coquilles homogènes (quelques exemples en figure 1.4) : elles ne sont donc pas imputables à d'éventuelles hétérogénéités dues à la méthode de synthèse. Les paramètres numériques permettant d'obtenir ces formes coïncident quantitativement avec les données expérimentales.

- le principal paramètre influant sur les formes obtenues est l'épaisseur relative $\frac{d}{R}$ des coquilles. Les coquilles les plus épaisses présentent une unique dépression axisymétrique (figure 1.4-a) ; les coquilles plus minces subissent au cours de leur dégonflement un flambage secondaire où des plis radiaux se développent à l'intérieur de la dépression (figure 1.4-b et c). Les plis permettent à l'hémisphère inversé d'adapter sa surface à l'intérieur de l'hémisphère non inversé. Qualitativement, on conçoit qu'il est plus aisé de faire plus de plis (et donc de diminuer l'énergie de cisaillement ou de compression 2D) lorsque la coquille est plus mince. Etudier le nombre de plis W est délicat car c'est une quantité très sujette à fluctuations. Néanmoins, en moyennant le nombre de plis sur la même plage de $\frac{\Delta V}{V}$, W montre une nette croissance lorsque $\frac{d}{R}$ diminue. On peut

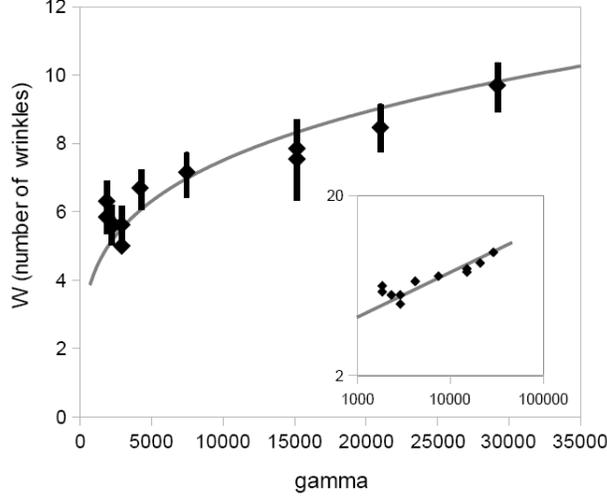


FIG. 1.5 – Nombre de rides (ou plis) W , moyenné entre $\frac{\Delta V}{V} = 0.53$ et 0.76 , en fonction du nombre de Föppl-von Karman $\gamma = 12 \left(1 - \frac{2\sigma^2}{1+\sigma}\right) \left(\frac{d}{R}\right)^{-2}$, où σ est le coefficient de Poisson du matériau formant les coquilles. Les barres d'erreur sont l'écart-type de W sur l'intervalle de $\frac{\Delta V}{V}$ considéré. La ligne continue est une loi de puissance en $\gamma^{1/4}$, *i.e.* en $\left(\frac{d}{R}\right)^{-1/2}$. Insert : représentation en échelles logarithmiques.

s'intéresser à la loi de puissance de cette variation. Les calculs de Landau sur les petites dépressions axisymétriques à la surface d'une sphère, qui mènent à l'équation 1.1, avaient montré que la zone de forte courbure qui borde la dépression est de largeur \sqrt{dR} . Si on garde cet ordre de grandeur pour la taille typique des structures formées sur la sphère dégonflée, on peut prévoir d'observer sur une dépression de périmètre $\propto R$ un nombre de plis variant comme $\frac{R}{\sqrt{dR}} = \left(\frac{d}{R}\right)^{-1/2}$. Ainsi qu'on le voit sur la figure 1.5, les simulations semblent retrouver cette loi de puissance.

- au cours du dégonflement, les coquilles subissent un premier flambage, brutal, vers une conformation avec une dépression axisymétrique. La variation relative de volume à laquelle advient ce premier flambage varie en loi de puissance avec l'épaisseur relative (figure 1.6) :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{buckling 1}} \propto \left(\frac{d}{R}\right)^{1.1}$$

Cet exposant est compatible avec les calculs d'énergie élastique [Quilliet 2006, Quilliet 2007] qui conduisent à une dépendance de $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{\text{buckling 1}}$ en $\left(\frac{d}{R}\right)^{6/5}$.

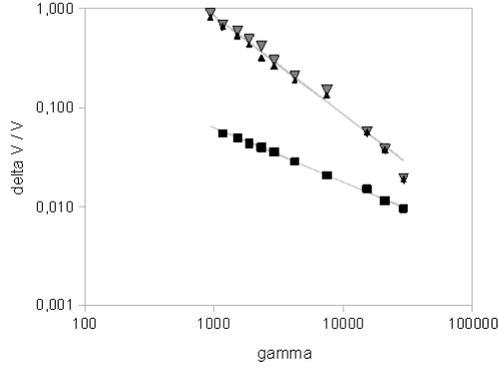


FIG. 1.6 – Seuils de flambage obtenus par simulations Surface Evolver. Ordonnée : variation relative de volume. Abscisse : nombre de Föppl-von Karman $\gamma \propto \left(\frac{d}{R}\right)^{-2}$ (voir légende de la figure 1.5). Carrés : flambage primaire vers une conformation avec une dépression axisymétrique. La droite interpolante a pour équation $\frac{\Delta V}{V} = 2.8 \gamma^{-0.55}$. Triangles : deux manières de détecter le seuil du second flambage, vers des conformations où l’intérieur de la dépression est plissé. La droite a pour équation $\frac{\Delta V}{V} = 850 \gamma^{-1}$.

Le second flambage, qui mène à la conformation avec plis, est continu, donc plus difficile à détecter. On a cette fois :

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{buckling 2} \propto \left(\frac{d}{R}\right)^{2.0}$$

Il n’y a pas pour le moment de propositions théoriques pour expliquer cette variation. Etudier le détail des simulations numériques obtenues permettra peut-être d’identifier les énergies pertinentes (par exemple : quel degré d’approximation fait-on en assimilant les plis à des cônes développables [Chaïeb 98]) et les zones dans lesquelles celles-ci se concentrent, et ainsi de fournir des directions pour le modèle à construire.

1.2.4 Modèle théorique de déformation par inversion de calottes sphériques

Les conformations avec dépression unique plissée qui ont été exposées dans le paragraphe précédent ne sont pas les seules que l’on peut rencontrer expérimentalement. Ainsi les formes observées par Tsapis et al [Tsapis 2005], ou celles des

petits pois séchés, relèvent plutôt de dépressions multiples réparties à la surface de la sphère. Ce paragraphe s'intéresse à ce type de déformations.

On peut montrer (voir par exemple [Komura 2005]) que pour des coquilles minces, les déformations impliquant cisaillement ou compression dans le plan coûtent beaucoup plus d'énergie que les déformations de pure courbure. Je me suis donc intéressée aux dépressions réalisées par inversion d'une calotte sphérique, en cherchant pour chaque variation relative de volume $\frac{\Delta V}{V}$ le nombre N de dépressions correspondant à la plus faible énergie élastique. Cette étude [Quilliet 2006] a permis de montrer que le paramètre pertinent pour décrire ce problème est une courbure adimensionnée :

$$\lambda = c_0 R \times \left(\frac{d}{R} \right)^{1/2}$$

où c_0 est la courbure spontanée de la surface considérée.

Le diagramme de phase donnant le nombre optimum de dépressions en fonction de $\frac{\Delta V}{V}$ et λ est présenté figure 1.7. Ces conformations ne correspondent pas forcément aux déformations de plus basse énergie d'une sphère se dégonflant (dans les cas où les deux types de conformations ont pu être reproduites dans les simulations, l'énergie élastique de la conformation à dépression unique, plissée ou non, était inférieure à celle de la conformation à plusieurs dépressions), mais elles correspondent néanmoins à des minima d'énergie locaux puisqu'on les retrouve dans des systèmes expérimentaux. On voit sur la figure que trois des quatre conformations expérimentales recensées peuvent être comprises par ce modèle.

Le quatrième type de conformation est celui de l'image (a) de la figure 1.7. Pour ces objets, la gamme de $\frac{\Delta V}{V}$ et de $\frac{d}{R}$ ne correspond pas aux zones de dépression unique axisymétrique (" $N=1$ ") du diagramme théorique. Elle ne correspond pas non plus à la zone située entre les deux droites de la figure 1.4 issue des simulations. Le modèle d'une coquille de matériau homogène n'est certainement pas adapté pour décrire ces capsules, qui sont en fait formées de multicouches de polyélectrolytes d'épaisseur, chacune, $\delta = 4\text{nm}$ [Gao 2001]. Dans l'hypothèse où les couches peuvent glisser librement les unes sur les autres, la forme prise sous stress osmotique est certainement plus liée à l'épaisseur relative $\frac{\delta}{R}=0.004$ d'une couche de polyélectrolyte qu'à celle de la coquille ($\frac{d}{R} = 0.026$). La forme de la figure (a) correspondrait alors à une conformation à plis comme celle obtenues par simulation figure 1.4-c, mais dans la limite où les plis sont en grand nombre, petits et très localisés près de la zone de forte courbure qui délimite la dépression : il seraient donc trop petits pour être observables avec les techniques expérimentales utilisées. Il serait intéressant de caractériser mieux, via théorie élastique et simulations, cette limite de conformation de coquilles ultra-fines.

Cet exemple montre comment la mise en commun des résultats théoriques et numériques permet de donner une direction quant au modèle à utiliser pour décrire le flambage observé dans un type d'objets particulier.

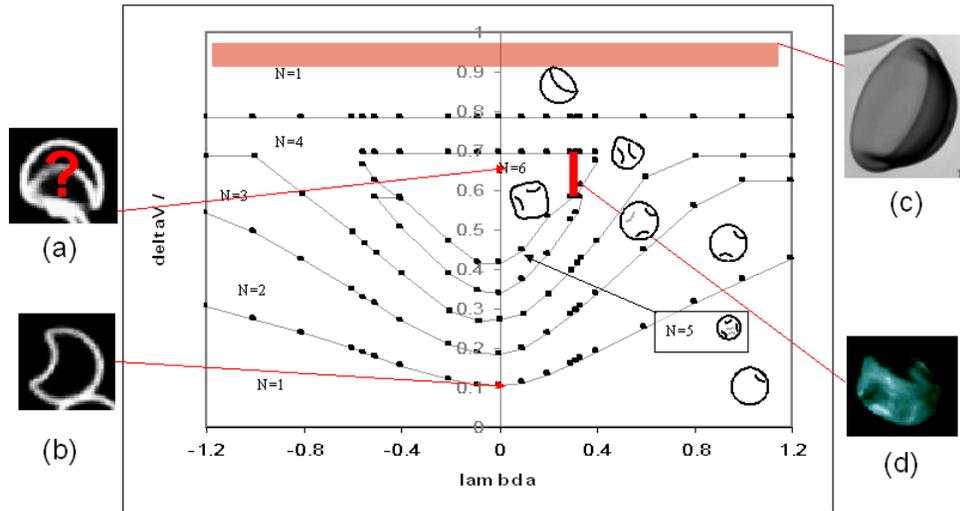


FIG. 1.7 – Nombre optimum de dépressions à la surface d’une sphère, réalisées par inversion de calotte sphérique [Quilliet 2006], et comparaison avec des formes de la littérature. (a) coquille sphérique de polyélectrolytes multicouches ($R \approx 1\mu\text{m}$, $\frac{d}{R} = 0.026$) flambée en solution par pression osmotique 22 kPa [Gao 2001]. (b) idem, 44.5 kPa. (c) coquille sphérique de silice/oligomères de PDMS ($R \lesssim 1\mu\text{m}$, $\frac{d}{R} = 0.17$) flambée en solution par dissolution du solvant enclos [Zoldesi 2006]. (d) flambage de la structure formée par l’agrégation des particules colloïdales à la surface, lors de l’évaporation, d’une goutte de suspension colloïdale. $R \approx 0.25\text{mm}$, $\frac{d}{R} = 0.09$ [Tsapis 2005].

1.3 Conclusion

Les résultats exposés montrent d'une part qu'on peut obtenir des objets anisotropes par déformation en solution de coquilles sphériques, et d'autre part que la déformation dépend de paramètres que l'on sait contrôler pour toute une population. En d'autres termes, il est possible d'obtenir une suspension monodisperse d'objets anisotropes à partir d'une suspension monodisperse (en rayon et en épaisseur) de coquilles sphériques. On peut envisager de consolider ces objets a priori fragiles par croissance, après flambage, d'une couche supplémentaire de silice. Rappelons que ces différentes étapes pour l'obtention d'objets anisotropes aisément manipulables se produisent au sein d'une suspension. C'est donc une méthode de synthèse en volume, ce qui est intéressant (par opposition aux méthodes de surface) pour l'obtention de quantités importantes, condition *sine qua non* pour envisager une la réalisation de cristaux.

J'ai insisté sur les potentialités de cette étude liées à la photonique, car c'en est une application extrêmement directe, mais ce n'est pas le seul domaine où l'étude du flambage peut avoir des retombées pratiques. Les particules creuses ont de nombreuses autres applications : catalyse (grande surface spécifique), encapsulation (relargage contrôlé de médicaments, encres etc), élaboration de matériaux composites, imagerie. Pour cette dernière application en particulier, où les coquilles remplies d'air en suspension dans un liquide diffusent les ondes acoustiques et donc servent de marqueurs échographiques [Klibanov 2002, Marmottant 2005], il est particulièrement intéressant de connaître et maîtriser leur comportement sous pression oscillante. Une avancée importante serait d'avoir accès aux étapes intermédiaires de la déformation afin de pouvoir étudier la dynamique du postflambage, nécessaire pour la compréhension fine du phénomène (en particulier pour le choix du nombre de plis). Le flambage a également été invoqué à propos de la forme de certains objets biologiques (globules rouges, virus) [Lim 2002, Mukhopadhyay 2002, Lidmar 2003], et là encore le besoin se fait sentir d'une étude plus systématique, expérimentale mais aussi théorique. Pour ce type de problématique, on a vu que les simulations numériques ne sont pas un but en soi mais peuvent compléter des expériences ou fournir un support pour la théorie, par exemple en éclairant les balances d'énergie mises en jeu.

Bibliographie

- [Aarts 2004] D. G. A. L. Aarts, M. Schmidt, H. N. W. Lekkerkerker. Direct visual observation of thermal capillary waves, *Science* 304 :847, 2004
- [Alargova 2004] voir par exemple R. G. Alargova, K. H. Bhatt. Scalable synthesis of a new class of polymer microrods by a liquid-liquid dispersion technique, *Adv. Mater.* 16 :1653, 2004
- [Chaïeb 98] \foreignlanguage{english} {S. Chaïeb, F. Melo, J.-C. Gémard. Experimental study of developpable cones, *Phys. Rev. Lett.* 80 :2354-7, 1998}
- [Cui 2004] Z. Cui, G. Moltchanivskyj, and D. Bhattacharyya. Buckling and large deformation behaviour of composite domes compressed between rigid platens, *Composite Structures*, 66 :591, 2004.
- [Gao 2001] C. Gao, E. Donath, S. Moya, V. Dudnik, H. Möhwald. Elasticity of hollow polyelectrolyte capsules prepared by the layer-by-layer technique, *Eur. Phys. J. E* 5 :21, 2001
- [Joannopoulos 95] J. Joannopoulos, R. Meade, J. Winn. *\emph{Photonic Crystals}* , Princeton University Press : Princeton, 1995
- [Johnson 2005] P.M. Johnson, C.M. van Kats, A. van Blaaderen. Synthesis of colloidal silica dumbbells, *Langmuir* 21 :11510-7 (2005)
- [Klibanov 2002] A. L. Klibanov. Ultrasound contrast agents : development of the field and current status, *Top. Curr. Chem.* 222 :73, 2002
- [Komura 2005] S. Komura, K. Tamura, T. Kato. Buckling of spherical shells adhering onto a rigid substrate, *Eur. J. Phys. E* 18 :343, 2005
- [Landau 86] L. Landau, E. M. Lifschitz, *\emph{Theory of elasticity}* , 3rd ed., Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford 1986
- [Leunissen 2005] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A.-P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen. Ionic colloidal crystals of oppositely charged particles, *Nature* 437 :235, 2005
- [Lidmar 2003] J. Lidmar, L. Mirny, D. R. Nelson. Virus shapes and buckling transitions in spherical shells, *Phys. Rev. E* 68 :051910, 2003
- [Lim 2002] G.H.W. Lim, M. Wortis, and R. Mukhopadhyay. Stomatocyte-discocyte-echinocyte sequence of the human red blood cell : Evidence for the bilayer-couple hypothesis from membrane mechanics, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99 :16766, 2002.
- [Lipowski 91] R. Lipowski, Reinhard. The conformation of membranes, *Nature* 349 :475, 1991
- [Liu 2004] Z. Liu, Z. Hu. Size-controlled synthesis and growth mechanism of monodisperse tellurium nanorods by a surfactant-assisted method. *Langmuir* 20 :214, 2004
- [Manoharan 2003] V.N. Manoharan, M.T. Elsesser, D.J. Pine, Dense packing and symmetry in small clusters of microspheres, *Science* 301 :483-6 (2003)

- [Marmottant 2005] P. Marmottant, S. van der Meer, M. Emmer, M. Versluis, N. de Jong, S. Hilgenfeld, D. Lohse. A model for large amplitude oscillations of coated bubbles accounting for buckling and rupture, *J. Acoust. Soc. Am.* 118 :3499, 2005
- [Mukhopadhyay 2002] R. Mukhopadhyay, G.H.W. Lim, and M. Wortis. Echinocyte shapes : bending, stretching, and shear determine spicule shape and spacing, *Biophys. J.*, 82 :1756, 2002
- [Ng Lee 2003] J. Ng Lee, C. Park, G. M. Whitesides. Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, *Anal. Chem.* 75 :6544, 2003
- [Ondarçuhu 95] T. Ondarçuhu. Total or partial pinning of a droplet on a surface with a chemical discontinuity, *J. Phys. II France* 5 :227, 1995
- [Pauchard 97] L. Pauchard, Y. Pomeau, and S. Rica. Déformation des coques élastiques, *C. R. Acad. Sci. II b*, 324 :411, 1997.
- [Pauchard 98] L. Pauchard, S. Rica, Contact and compression of elastic spherical shells : the physics of a {} “ping-pong” ball, *Phil. Mag. B* 78 :225-33, 1998.
- [Pogorelov 88] A. V. Pogorelov, \emph{Bending of surfaces and stability of shells} , Am. Math. Soc., Providence 1988
- [Pusey 86] P. N. Pusey, W. van Megen. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres, *Nature* 320 :340, 1986
- [Quilliet 2006] C. Quilliet. Depressions at the surface of a sphere submitted to an isotropic external pressure, *Phys. Rev. E.* 74 :046608, 2006
- [Quilliet 2007] C. Quilliet, C. Zoldesi, C. Riera, A. van Blaaderen, A. Imhof. Anisotropic colloids through non-trivial postbuckling, submitted EPJE.
- [Roorda 2004] S. Roorda, T. van Dillen. Aligned gold nanorods in silica made by ion-irradiation of core-shell colloidal particles, *Adv. Mat.* 16 :235, 2004
- [Sacanna 2006] S. Sacanna, L. Rossi, B. W. M. Kuipers, P. Philipse. Fluorescent monodisperse silica ellipsoids for optical rotational diffusion studies, *Langmuir* 22 :1822, 2006
- [Seifert 97] U. Seifert. Configurations of fluid membranes and vesicles, *Adv. Phys.* 46 :13, 1997
- [Stein 68] M. Stein. Some recent advances in the investigation of shell buckling, *AIAA J.* 6 :2339, 1968 ; reedited in *J. Spacecr. Rockets* 40 :908, 2003
- [Stöber 68] W. Stöber, A. Fink, E. Bonn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloids Interface Sci.* 26 :62, 1968
- [Tsapis 2005] N. Tsapis, E. R. Dufresne, S. S. Sinha, C. S. Riera, J. W. Hutchinson, L. Mahadevan, D. A. Weitz. Onset of buckling of drying droplets of colloidal suspensions, *Phys. Rev. Lett.* 94 :018302, 2005
- [van Blaaderen 2004] A. van Blaaderen. Colloids under external control, *MRS Bulletin* feb. :85, 2004
- [van Dillen 2004a] T. van Dillen, A. van Blaaderen, A. Polman. Shaping colloidal assemblies, *Materials Today* 40-6, 2004.

- [Velikov 2002] K.P. Velikov, T. van Dillen, A. Polman, A. van Blaaderen, Photonic crystals of shape-anisotropic colloidal particles, *Appl. Phys. Lett.* 81 :838, 2002.
- [Vrij 78] A. Vrij, A. Nieuwenhuis, H. M. Fijnaut, W.G.M. Agterof. Application of modern concepts in liquid state theory to concentrated particle dispersions, *Faraday discussions of the Chemical Society* 65 :101, 1978
- [Wunderlich 2002] W. Wunderlich, U. Albertin. Buckling behaviour of imperfect spherical shells, *J. Non-Linear Mech.* 37 :589, 2002
- [Yin 2001] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia. Template-assisted self-assembly : a practical route to complex aggregates of monodispersed colloids with well-defined sizes, shapes, and structures, *J. Am. Chem. Soc.* 123 :8718, 2001
- [Zoldesi 2005] C.I. Zoldesi, A. Imhof. Synthesis of monodisperse colloidal spheres, capsules and microballoons by emulsion templating, *Adv. Mat.* 17 :924-8 (2005)
- [Zoldesi 2006] C.I. Zoldesi, C.A. van Walree, A. Imhof. Deformable hollow hybrid silica/siloxane colloids by emulsion templating, *Langmuir* 22 :4343-52 (2006)
- [Zoldesi 2008] C. I. Zoldesi, I. L. Ivanovska, C. Quilliet, G. J. L. Wuite, A. Imhof. Elastic properties of hollow colloidal particles, submitted *Advanced Functional Materials*
- [Zsigmondy 1925] R. Zsigmondy, P. A. Thiessen. *Das kolloide Gold. Kolloidforschung in Einzeldarstellungen, Band I*, Leipzig, 1925