

Mémoire

Auteur : Bisin, Théodore

Promoteur(s) : Vandewalle, Nicolas

Faculté : Faculté des Sciences

Diplôme : Master en sciences physiques, à finalité approfondie

Année académique : 2023-2024

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/21309>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.



FACULTÉ DES SCIENCES

Auto-assemblages complexes et interactions capillaires

Théodore BISIN

Mémoire réalisé en vue de l'obtention du grade de
Master en Sciences Physiques

Comité de lecture :

Prof. É.OPSOMER
Prof. N.D.NGUYEN
Prof. T. BASTIN

Promoteur :

Prof. N.VANDEWALLE

Année académique 2023-2024

Remerciements

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes qui m'ont aidé, de manière directe ou indirecte, dans la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, je tiens à remercier Megan Delens, qui a toujours su se rendre disponible pour me corriger et m'épauler lorsque j'en avais besoin. Je remercie également mon promoteur, le Professeur Nicolas Vandewalle, pour son regard attentif sur l'avancée de mon travail de fin d'études, ses conseils avisés et ses relectures.

Je remercie aussi les membres du comité de lecture, le Professeur Eric Opsommer, le Professeur Thierry Bastin et le Professeur Ngoc Duy Nguyen, pour le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation de mon travail.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers les assistants, dont les conseils lors des réunions m'ont été précieux et qui m'ont aidé dans certaines situations.

Enfin, un grand merci à mes proches, qui m'ont soutenu moralement tout au long de cette année académique.

Résumé

Ce travail explore les mécanismes d'auto-assemblage de particules à l'échelle millimétrique en utilisant les interactions capillaires. Il s'intéresse particulièrement à la conception de "codons capillaires", des objets dont les interactions sont dictées par des charges capillaires positives ou négatives. Ces interactions permettent de créer des structures complexes, similaires à l'appariement des codons et anticodons biologiques.

Le mémoire est divisé en plusieurs parties, dont une revue de la littérature sur l'auto-assemblage, avec un accent particulier sur les particules anisotropes et les interactions capillaires. La conception des codons capillaires repose sur des techniques de fabrication additive (impression 3D) et aboutit à des simulations numériques pour modéliser les interactions entre ces codons.

Des expériences sont ensuite réalisées pour valider les modèles théoriques en observant les interactions réelles entre les codons imprimés. Les résultats montrent que la géométrie et l'écartement des branches des codons influencent fortement leur comportement d'appariement. En conclusion, l'étude démontre que les codons capillaires peuvent être utilisés pour simuler des processus d'auto-assemblage complexes, ouvrant des perspectives pour des applications dans la fabrication de matériaux avancés.

Abstract

This work explores the mechanisms of self-assembly of particles at the millimeter scale using capillary interactions. It focuses particularly on the design of "capillary codons," objects whose interactions are dictated by positive or negative capillary charges. These interactions enable the creation of complex structures, similar to the pairing of biological codons and anticodons.

The thesis is divided into several parts, including a literature review on self-assembly, with a particular focus on anisotropic particles and capillary interactions. The design of capillary codons relies on additive manufacturing techniques (3D printing) and leads to numerical simulations to model the interactions between these codons.

Experiments are then conducted to validate the theoretical models by observing the actual interactions between the printed codons. The results show that the geometry and spacing of the codon branches strongly influence their pairing behavior. In conclusion, the study demonstrates that capillary codons can be used to simulate complex self-assembly processes, opening up new possibilities for applications in advanced materials fabrication.

Table des matières

1	Introduction	2
2	État de l'art	5
2.1	Auto-assemblage	5
2.2	Anisotropie dans l'auto-assemblage	5
2.3	Interaction capillaire	6
2.3.1	Étude d'un objet sphérique flottant	6
2.3.2	Interaction capillaire entre deux objets sphériques flottants	7
2.3.3	Objets flottants anisotropes	8
2.3.4	Interactions entre deux objets anisotropes flottants	9
3	Codons capillaires	13
3.1	Matériels et techniques utilisés	14
3.1.1	Imprimante 3D	14
3.1.2	Techniques de profilométrie	14
3.2	Conception des codons capillaires	16
4	Simulations numériques	23
4.1	Tracé du potentiel d'interaction	23
4.2	Recuit simulé	25
5	Expériences et résultats	31
5.1	Déroulement des expériences	31
5.2	Analyses des résultats	34
6	Conclusion et perspectives	40
6.1	Conclusion	40
6.2	Auto-assemblage programmé	40

1 Introduction

L'auto-assemblage est l'organisation spontanée d'éléments en interaction pour former une structure spécifique. C'est un phénomène omniprésent dans la vie quotidienne et il peut être à l'origine de certains systèmes naturels ou matériels [1]. Ce processus a lieu à toutes les échelles. En effet, il se produit aussi bien dans le monde microscopique via des interactions moléculaires que dans le monde macroscopique via des forces gravifiques ou magnétiques. La figure 1 ci-dessous montre un tableau de différents systèmes auto-assemblés à différentes échelles.

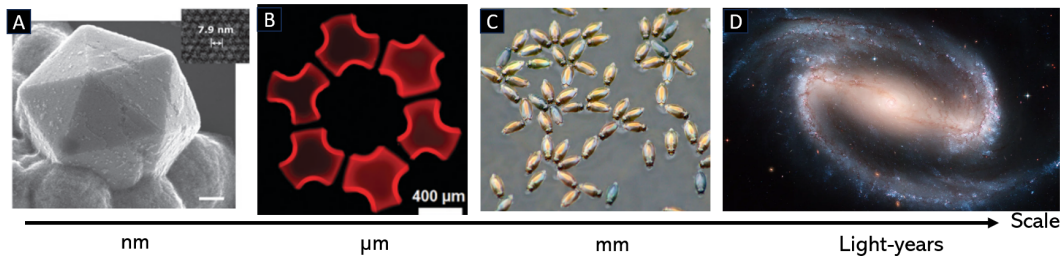


FIGURE 1 – Exemples de systèmes physiques ou biologiques où l'auto-assemblage prend place : **(A)** : Formation d'un cristal de molécules sous l'action de rayons UV [2]. **(B)** : Auto-assemblage capillaire de particules micrométriques dont la forme est modifiable [3]. **(C)** : Insectes regroupés par interaction capillaire [4]. Cela montre que l'auto-assemblage est omniprésent dans la nature. **(D)** : Les galaxies sont également une forme d'auto-assemblage [5]. Elles se forment sous l'action de la gravité. Image tirée de [6]

Plusieurs raisons poussent les chercheurs à étudier l'auto-assemblage. Il s'avère être un procédé de fabrication efficace pour certaines technologies, notamment dans le domaine de la robotique, de la nanotechnologie, des matériaux intelligents et de l'informatique [7, 1]. De plus, l'auto-assemblage est un processus indispensable pour le bon fonctionnement du monde vivant [8], comme par exemple lors de la synthèse des protéines où les anticodons sont capables de s'apparier à leur codons correspondants, comme illustré dans la figure 2.

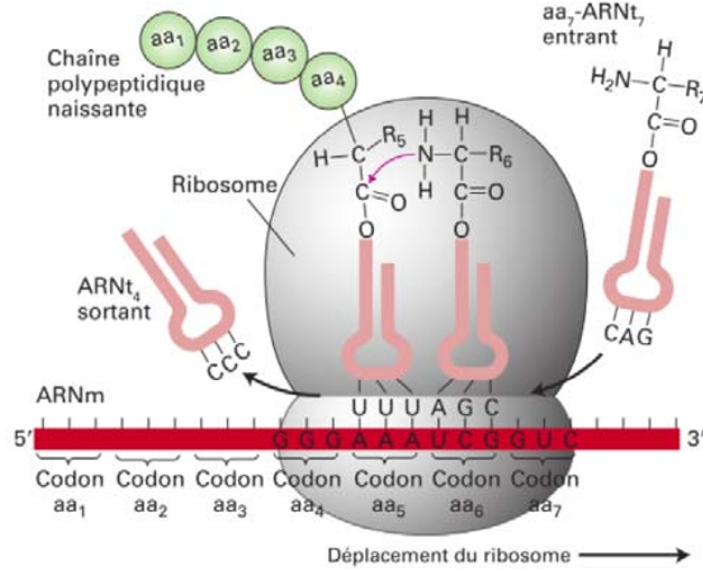


FIGURE 2 – Illustration de l'assemblage d'une chaîne polypeptidique lors de la traduction par un ribosome. Image tirée de [9].

L'information qui caractérise les interactions nécessaires pour l'auto-assemblage est directement encodée sur les éléments amenés à s'assembler. Cela peut se faire en ajustant une caractéristique propre aux différents éléments [8]. La conception de ces derniers est donc une étape importante qui impactera directement la structure finale.

Une interaction récemment utilisée pour l'élaboration de certains auto-assemblages est l'interaction capillaire, c'est-à-dire, l'interaction entre des objets flottants qui déforment la surface air-liquide à cause de la compétition entre leurs poids et la tension de surface [10]. Cet effet est également appelé "Effet Cheerios". En effet, lorsque des céréales flottent sur le lait, elles ont tendance à se regrouper ou à coller les bords du bol. Un premier avantage de ce type d'interaction est, la capacité de réaliser des auto-assemblages à l'échelle intermédiaire entre les échelles microscopiques et les échelles macroscopiques, permettant une technique de microfabrication peu coûteuse, située entre la méthode "bottom up" et la méthode "top down". [1].

Un second avantage de l'interaction capillaire est la possibilité de créer un effet attractif ou répulsif, complexifiant les possibilités d'auto-assemblages. Une charge, dont le signe dépend de la concavité du ménisque de la particule flottante est attribuée. Cette charge dicte la caractère répulsif ou attractif entre deux particules. L'interaction capillaire sur des particules sphériques homogènes a été étudiée en détail et les recherches se concentrent désormais sur des particules anisotropes permettant de complexifier l'assemblage et d'observer différentes structures [11], en particulier lorsque la forme de la particule varie [12, 13]. Plusieurs charges capillaires peuvent alors apparaître sur ces particules anisotropes, créant ainsi un effet multipolaire [14]. Le signe des charges capillaires est donc un facteur déterminant dans la structure finale.

En utilisant des objets ayant une forme spécifique, il est donc possible d'encoder de l'information binaire qui dictera l'interaction capillaire entre ces objets. Cela est possible à l'aide de charges tantôt positives et tantôt négatives. **L'objectif de ce mémoire est de concevoir de tels codons "capillaires" à l'échelle millimétrique et d'étudier leurs interactions complexes.** Les codons capillaires ont n charges attribuées, chacune pouvant être négative ou positive. Il y a

donc 2 états possibles pour chaque charge. C'est moins riche que le problème des bases nucléiques (4 états A,U,G,C) mais le problème reste néanmoins complexe.

Ce travail de fin d'études a été réalisé d'une part numériquement et d'autre part expérimentalement, afin de comparer les résultats du modèle théorique avec ceux obtenus dans la pratique. Pour y parvenir, il a fallu d'abord concevoir des codons propices à l'étude expérimentale de l'interaction capillaire, puis créer un programme capable de simuler l'interaction entre les codons, et enfin réaliser des expériences afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux et théoriques. Ces travaux sont présentés par la suite, après un état de l'art sur l'interaction capillaire.

2 État de l'art

2.1 Auto-assemblage

On parle d'auto-assemblage lorsque différents éléments parviennent à s'assembler spontanément et de manière réversible dans un certain environnement créant ainsi une structure spécifique sans interventions humaines [5, 8, 15]. Dans l'article majeur de Whitesides et Grzybowski [8], deux catégories sont définies : l'auto-assemblage statique et l'auto-assemblage dynamique.

Lors d'un auto-assemblage statique, le système formé atteint un minimum local ou global et ne dissipe pas d'énergie. C'est le type d'auto-assemblage le plus étudié et on y trouve un grand nombre d'exemples d'auto-assemblage comme la formation de structures par interaction capillaire [16] ou la formation de systèmes biologiques complexes importants [17]. La figure 3 montre deux structures en lien avec les deux exemples cités.

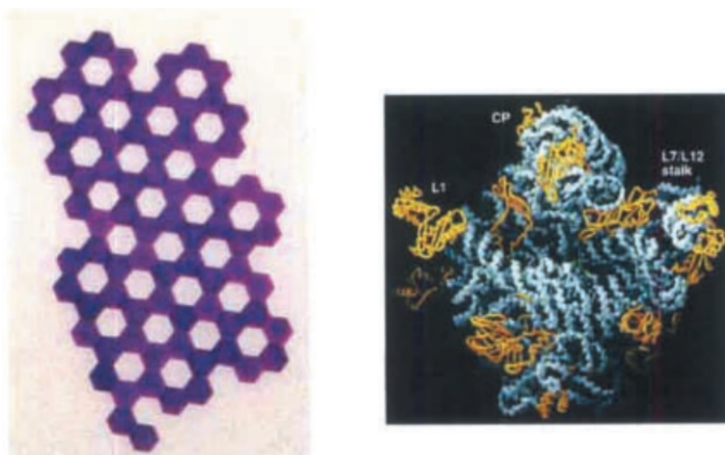


FIGURE 3 – Exemples de structures créées par l'auto-assemblage statique. **(Gauche)** : Agrégat de plaques polymériques assemblées avec l'interaction capillaire. Image tirée de [16]. **(Droite)** : Structure d'un ribosome. Image tirée de [18].

Lors des auto-assemblages dynamiques, l'interaction dont dépend la structure finale apparaît lorsque le système dissipe de l'énergie. Il faut donc réinjecter de l'énergie pour maintenir le processus d'auto-assemblage et conserver une structure donnée. La cellule est un exemple d'auto-assemblage dynamique car l'apport en énergie y est nécessaire pour pouvoir réaliser la mitose [8]. Un autre exemple est le mouvement collectif de certains organismes biologiques [19]. Ce type d'auto-assemblage joue donc un rôle capital dans le fonctionnement du vivant. Ces études participent à l'avancée de la matière active, un sujet en plein essor actuellement et beaucoup de chercheurs se penchent donc sur ces types d'auto-assemblage.

2.2 Anisotropie dans l'auto-assemblage

Dans le contexte de l'auto-assemblage, les éléments amenés à s'auto-assembler peuvent présenter une forme asphérique, posséder une certaine hétérogénéité chimique ou bien être eux-mêmes composés de différentes sous-structures. On parle alors d'anisotropie. Cela permet de complexifier la structure finale et c'est pour cette raison que les recherches sur l'auto-assemblage se concentrent

désormais sur des éléments anisotropes appelés blocs élémentaires [11, 20]. De nombreux progrès ont été obtenus en électronique [21], en nanotechnologie [22, 23] et dans le domaine des énergies renouvelables [24] grâce à la complexification de ces blocs élémentaires. Quelques exemples sont illustrés sur la figure 4.

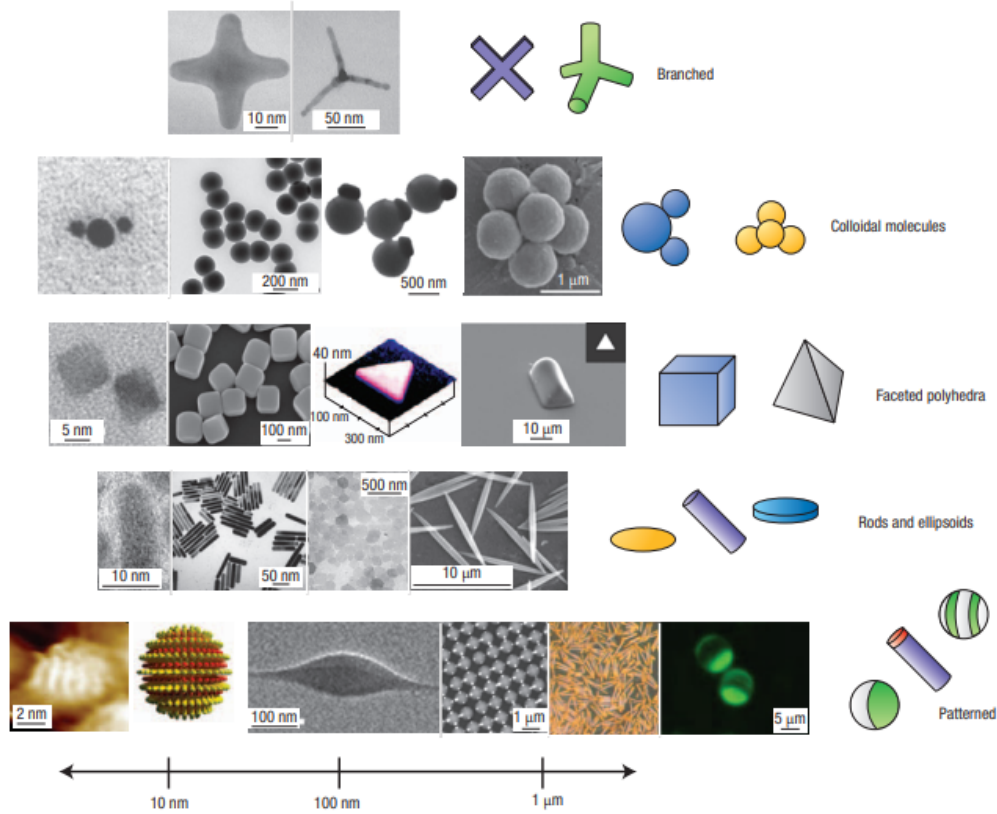


FIGURE 4 – Exemples de différentes particules, ou "blocs élémentaires", utilisées dans différents auto-assemblages. Image provenant de [25].

Il est possible de créer des objets anisotropes de différentes façons, par exemple, en changeant certaines caractéristiques comme leur rapport de forme, leur nombre de faces, leur nombre de branches ou les propriétés chimiques de certaines zones du bloc élémentaire. La structure finale peut alors être impactée de différentes façons selon les changements opérés sur les blocs élémentaires.

2.3 Interaction capillaire

2.3.1 Étude d'un objet sphérique flottant

Un objet flottant sur une interface liquide va la déformer. Cette déformation résulte de l'équilibre entre la force de gravité, la force d'Archimède et la tension de surface, qui empêchent l'interface air-liquide de se déformer en repoussant l'objet, créant ainsi un ménisque autour de celui-ci. La figure 5 illustre ce problème.

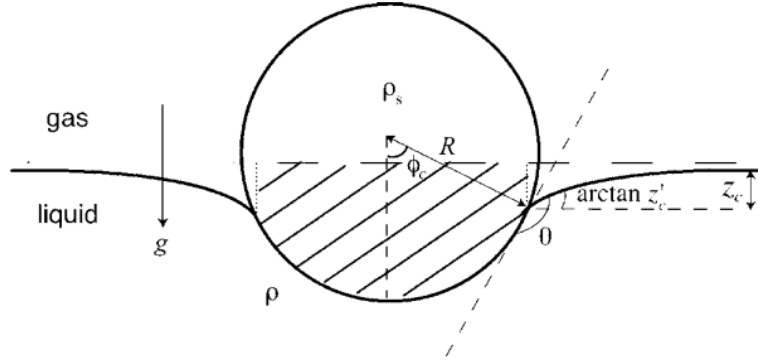


FIGURE 5 – Figure d’une sphère flottante déformant l’interface air-liquide. Des caractéristiques géométriques sont dessinées sur la figure. L’image provient de [10].

Dans un article de Vella et Mahadevan [10], ces déformations interfaciales sont étudiées plus en détail et, en résolvant l’équilibre de la pression hydrostatique avec la loi de Laplace, la formule de la hauteur de déformation du liquide $z(r)$ est obtenue. On a

$$z(r) = QK_0(r/\lambda) \quad (1)$$

où K_0 est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d’ordre zéro, $\lambda = \sqrt{\gamma/\rho g}$ est la longueur capillaire représentant une longueur typique de déformation du liquide et on définit Q , la charge capillaire, donnant la profondeur caractéristique du ménisque créé par l’objet flottant [26, 27]. La longueur capillaire λ vaut 2.7 mm pour une interface air-liquide. Cette solution $z(r)$ n’est valable qu’à une distance r suffisamment éloignée de la sphère ou si $R \ll \lambda$ [28, 29, 30].

La charge capillaire Q est positive ou négative en fonction de la concavité du ménisque formé autour de l’objet en question. Dans le cas convexe, la charge est positive et dans le cas concave, la charge est négative. En effet, selon l’intensité de la force d’Archimède et de la force de pesanteur, la sphère flottante peut avoir tendance à soit s’enfoncer soit à sortir du liquide impactant ainsi la concavité du ménisque, comme illustré sur la figure 6. On parlera de sphère lourde pour désigner les sphères dont le poids est supérieur à la force d’Archimède et de sphère légère dans le cas inverse. Dans le premier cas, c’est la tension superficielle qui retient l’objet flottant à l’interface air-liquide [31].

2.3.2 Interaction capillaire entre deux objets sphériques flottants

Dans le cas où deux objets sphériques flottent à l’interface air-liquide, une interaction va apparaître entre ces derniers. Le potentiel d’interaction, basé sur la superposition des hauteurs de déformation $z(r)$ des deux sphères, est donné par :

$$U_{ij} = -2\pi\gamma Q_i Q_j K_0\left(\frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}{\lambda}\right). \quad (2)$$

Cette superposition n’est possible que si l’on considère des sphères de petite taille, déformant ainsi faiblement l’interface air-liquide [32]. Selon la formule du potentiel d’interaction, deux charges de même signe s’attirent et deux charges de signes contraires se repoussent. Cela peut physiquement s’expliquer par le fait que chaque sphère cherche à minimiser son énergie. Les sphères lourdes,

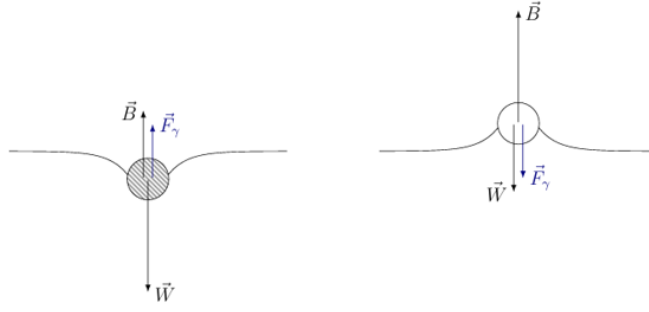


FIGURE 6 – **(Gauche)** : Cas d'un objet sphérique dont le poids \vec{W} est plus important que la force d'Archimède \vec{B} . Ce dernier crée une déformation convexe de l'interface air-liquide. **(Droite)** Cas d'un objet sphérique dont le poids est moins important que la force d'Archimède. Ce dernier crée une déformation concave de l'interface air-liquide. Le vecteur \vec{F}_γ désigne la force liée à la tension de surface. Images tirées de [31].

vont donc chercher à s'enfoncer dans le liquide et, inversement, les sphères légères, vont chercher à s'élever. Deux sphères flottantes ayant la même charge capillaire vont donc s'attirer puisqu'elles sont attirées par le ménisque créé par l'autre sphère. En effet, la forme convexe ou concave permet de respectivement gagner ou perdre de la hauteur dans le fluide selon la charge capillaire des deux sphères, créant ainsi des zones énergétiquement favorables pour deux sphères de même charge. Inversement, deux sphères de charges différentes, c'est-à-dire une sphère lourde en présence d'une sphère légère, auront tendance à s'éloigner l'une de l'autre. Comme le ménisque concave créé par la sphère lourde fait perdre de la hauteur, la sphère légère aura tendance à s'écarter pour maximiser sa hauteur et donc minimiser son énergie. Par un raisonnement similaire, la sphère lourde sera également repoussée par la sphère légère. Ces interactions sont illustrées à la figure 7.

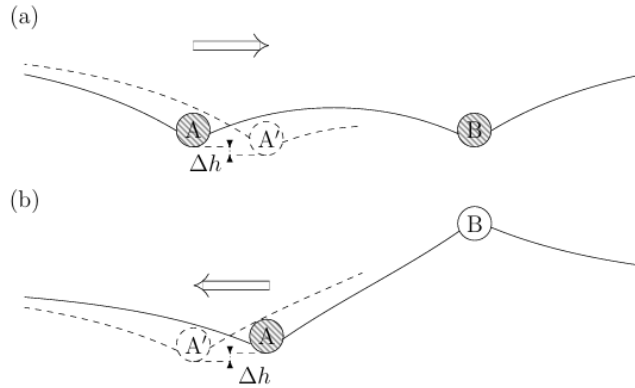


FIGURE 7 – La sphère A est lourde et tend donc à s'enfoncer dans le liquide. **(a)** : Si la sphère B est similaire à la sphère A, alors les deux sphères vont s'attirer pour s'enfoncer davantage dans le liquide. **(b)** Si la sphère B est légère, alors elle tend à s'éloigner de la sphère A pour gagner de la hauteur. Images tirées de [31].

2.3.3 Objets flottants anisotropes

Si l'objet flottant est anisotrope, alors la ligne de contact entre le bord de l'objet, le liquide et l'air ondule, et cela impacte la déformation de l'interface liquide autour de l'objet. Plusieurs

charges capillaires positives et négatives Q_α sont dispersées sur l'objet de manière à représenter les différents ménisques. Ce type d'objet flottant est appelé multipole capillaire [11]. La solution du profil de l'interface $z(r)$, pour un objet anisotrope i , caractérisé par α charges, est donc donnée par

$$z_i(r) = \sum_{\alpha \in i} Q_\alpha K_0 \left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|}{\lambda} \right). \quad (3)$$

2.3.4 Interactions entre deux objets anisotropes flottants

Sur base de ce qui a été démontré ci-dessus pour des objets monopolaires, le potentiel d'interaction entre deux objets anisotropes devient alors :

$$U_{ij} = -2\pi\gamma \sum_{\alpha \in i} \sum_{\beta \in j} Q_\alpha Q_\beta K_0 \left(\frac{|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|}{\lambda} \right). \quad (4)$$

Comme expliqué précédemment, il y a différentes façons de créer de l'anisotropie et selon le type d'anisotropie créé, la structure finale peut prendre différentes formes. La figure 8 illustre un exemple de l'effet multipolaire créé par la courbure de carreaux en forme de losange [33]. Ces derniers sont courbés de deux manières différentes, créant ainsi deux multipoles distincts. La structure finale dépend donc de la courbure choisie pour les losanges, comme l'illustre la figure 9. L'élévation ou la diminution du niveau d'eau montre les différents emplacements des charges. Selon la courbure appliquée, le multipole sera différent. Dans un tel cas, c'est la courbure qui est responsable de l'apparition de charges capillaires Q_α .

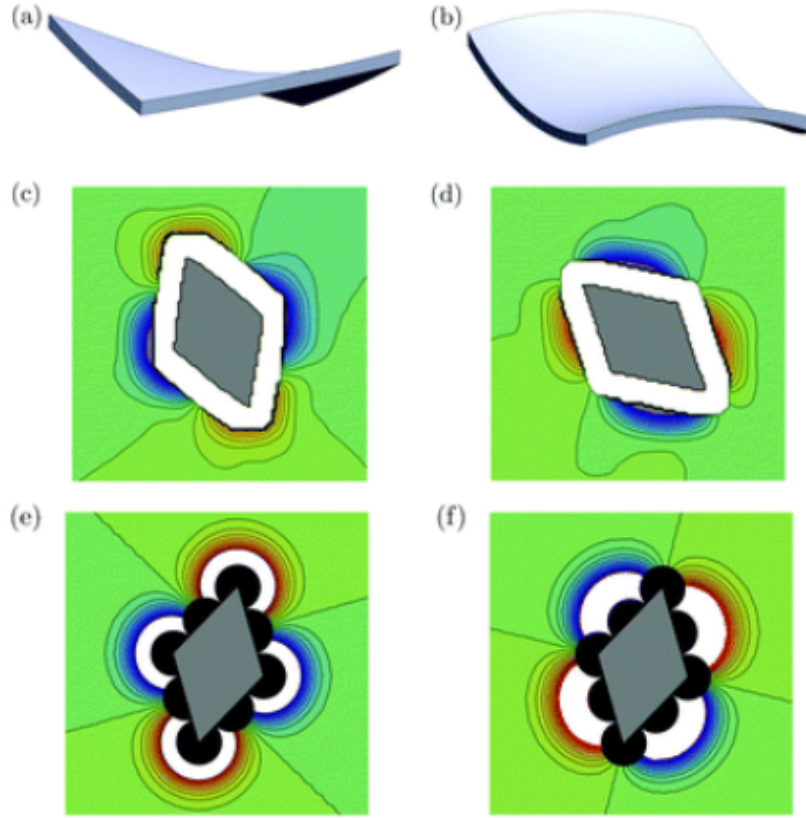


FIGURE 8 – (a) Image 3D du premier losange, courbé le long de ses diagonales. L’une des courbes est convexe et l’autre concave. (b) Image 3D du second losange, courbé le long de ses médianes. L’une des courbes est convexe et l’autre concave. (c) et (d) montrent les résultats expérimentaux de la profilométrie du liquide, lorsque ces objets flottent sur l’eau. Les zones vertes représentent la partie du liquide non-perturbée par le losange, les zones rouges correspondent à une élévation de la hauteur liquide et les zones bleues représentent une diminution. Les images (e) et (f) sont les simulations numériques du profil de liquide autour des charges capillaires positives et négatives placées aux pointes (e) et sur les côtés (f). Images tirées de [33].

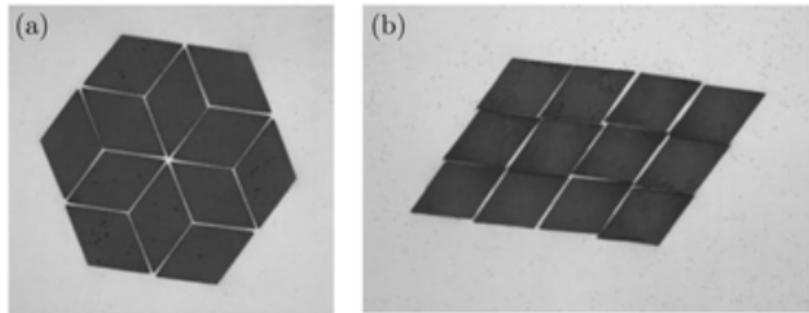


FIGURE 9 – Photos de deux assemblages avec différentes particules (a) : Les losanges choisis correspondent à ceux décrits à la figure 8(a) . (b) : Les losanges choisis correspondent à ceux décrits à la figure 8(b). Images tirées de [33].

Il est possible de créer un effet multipolaire en changeant la forme sphérique d’un objet flottant.

La figure 10 compare la profilométrie d'un objet micrométrique flottant en forme d'ellipsoïde à celle d'un objet flottant sphérique. L'ellipsoïde crée différentes déformations du liquide et peut donc être considéré comme un quadrupôle.

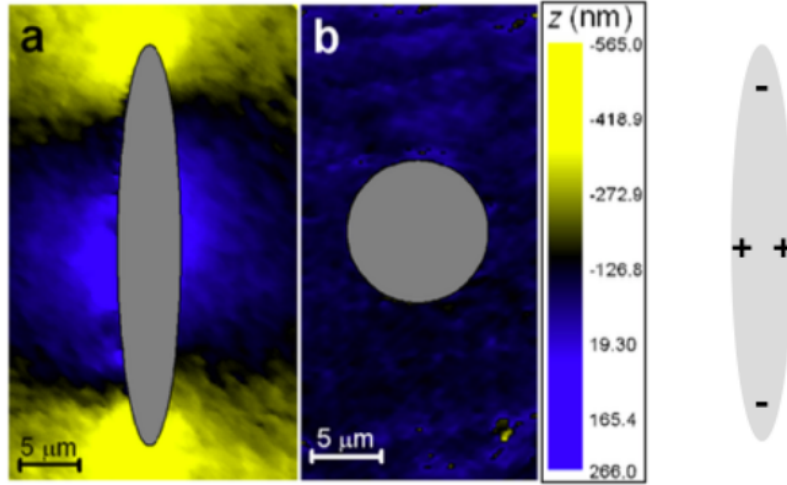


FIGURE 10 – **(Gauche)** : Profilométrie du liquide autour d'un objet en forme d'ellipsoïde en **(a)** et en forme de sphère en **(b)**. **(Droite)** : Visualisation des positions des charges capillaires présentes autour de l'ellipsoïde. Il est considéré comme un quadrupôle. Image tirée de [34].

Cette forme ellipsoïdale peut se retrouver dans la nature. Les oeufs de moustiques, par exemple, ont cette forme et peuvent s'assembler pour former des structures particulières lorsqu'ils flottent à la surface de l'eau [35]. Ces assemblages sont illustrés à la figure 11.

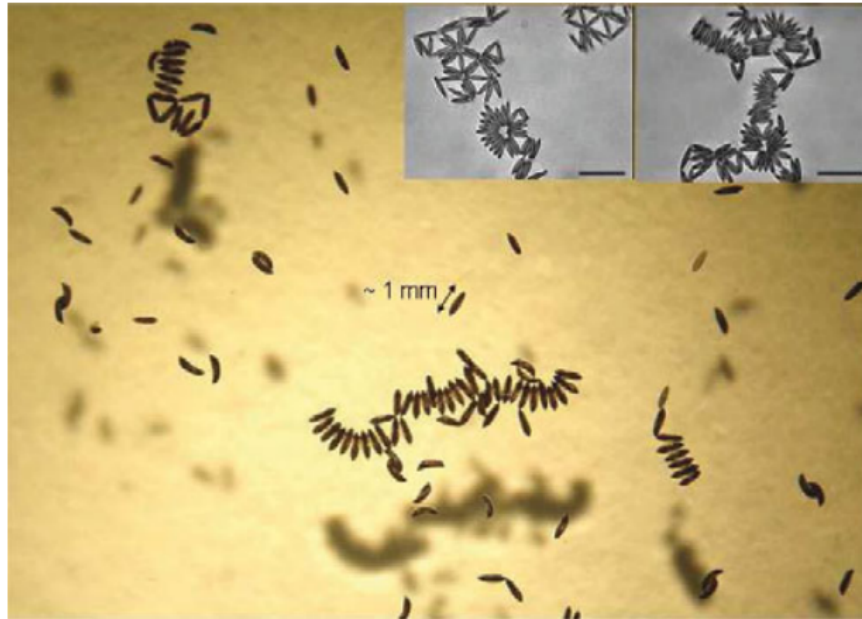


FIGURE 11 – Auto-assemblage d'oeufs de moustique flottant sur l'eau. Image tirée de [35].

La composition chimique est un paramètre important dans la formation du ménisque et im-

pacte l'interaction capillaire [25]. Un objet chimiquement inhomogène permet donc de complexifier l'auto-assemblage, comme illustré avec un exemple à la figure 12. Cet exemple montre également l'importance des types de fluides utilisés. En effet, il n'est pas nécessaire de se restreindre à une interface air-liquide pour pouvoir observer des interactions capillaires [36].

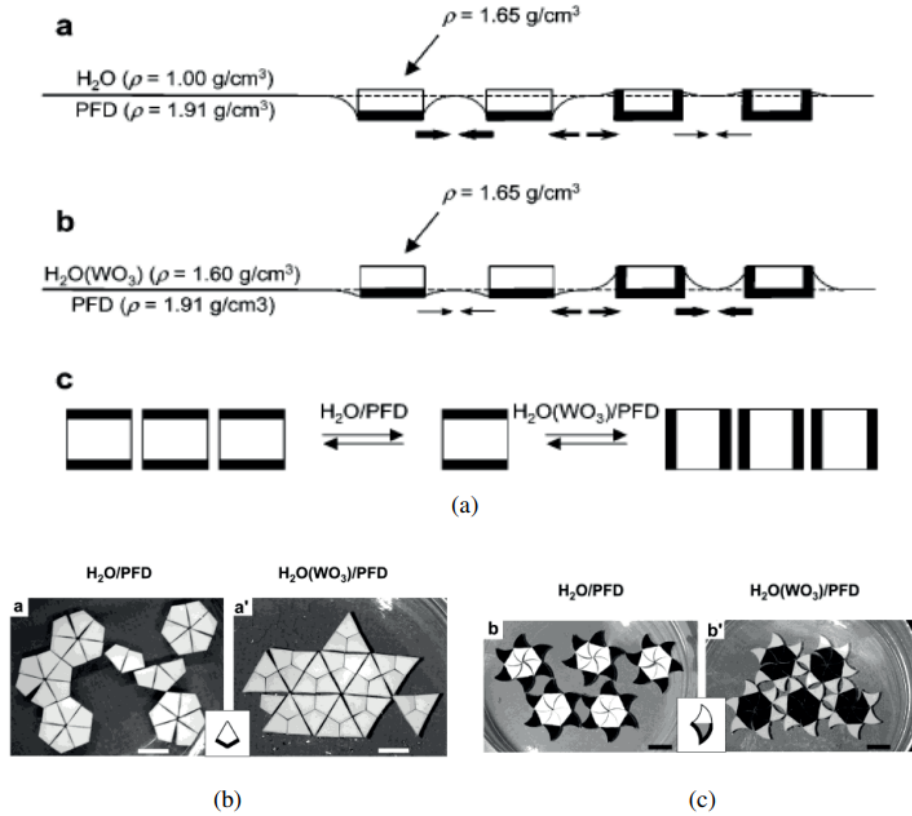


FIGURE 12 – (a) : Schéma représentant l'interaction entre des objets possédant une partie hydrophobe, représentée par des bords noirs épais et une partie hydrophile, représentée par des bords noirs fins. Deux types de fluide sont utilisés. Un fluide H_2O/PFD et un fluide $H_2O(WO_3)/PFD$. PFD est l'abréviation de perfluorodécane, un liquide hydrophobe. (b) et (c) sont des clichés d'objets inhomogènes auto-assemblés en structures particulières grâce à l'interaction capillaire. Le schéma 2D de l'objet est montré avec des bords noirs épais et minces représentant respectivement la partie hydrophile et hydrophobe. Images tirées de [36].

Dans cette section, plusieurs exemples d'auto-assemblages et de blocs élémentaires ont été présentés. Dans la suite, les détails de la conception des blocs élémentaires utilisés dans le cadre du travail de fin d'étude vont être discutés.

3 Codons capillaires

Les blocs élémentaires utilisés pour ce travail de fin d'étude sont appelés codons capillaires. Ce sont des objets fins avec un certain nombre de côtés sur lesquels a été ajoutée la même combinaison de trois branches courbées. Ces branches courbées créent plusieurs ménisques et donc des charges capillaires. De plus, elles sont adaptées de manière à ce que les charges créées aient la même valeur absolue mais avec des signes différents. De la même manière qu'avec les losanges présentés à la section 2.3.4, c'est la courbure de certaines parties des codons qui permet de faire apparaître les charges, comme on peut le voir à la figure 13. L'objectif est d'étudier l'interaction entre ces codons afin de savoir lesquelles s'assemblent ou non.

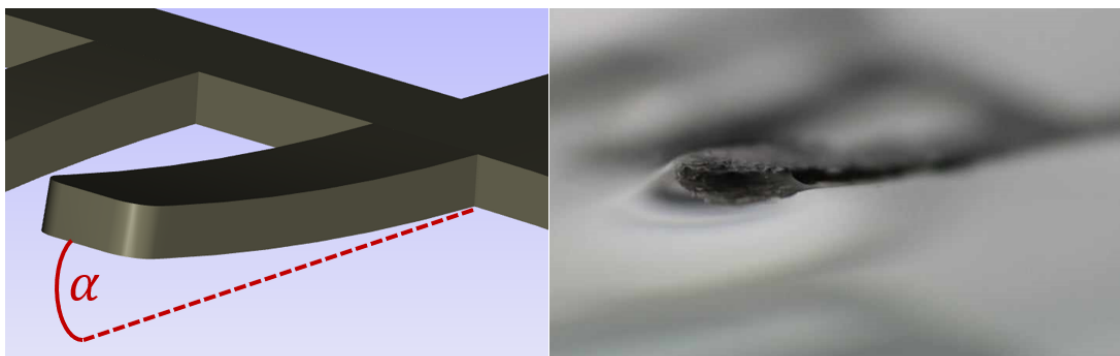


FIGURE 13 – **Image de gauche** : Visualisation numérique d'une branche courbée du codon, créant un angle α entre elle et le plan de la forme géométrique centrale. **Image de droite** : Photo d'une branche d'un codon flottant sur l'eau sur laquelle la déformation de l'interface air-liquide est observable.

Ces objets sont appelés codons en raison du trio de charges qui dicte l'interaction, ce qui n'est pas sans rappeler les codons biologiques, dont l'interaction est dictée par les bases nucléiques A, U, G, C. La figure 14 reprend de manière schématique l'appairage de deux codons biologiques et de deux codons "capillaires". De plus, afin d'appuyer cette ressemblance, les codons capillaires vont être conçus de manière à favoriser l'appairage avec son anticodon capillaire. C'est à dire, un autre codon dont les charges sont dans l'ordre contraire afin que chaque charge voit en face d'elle la même charge.

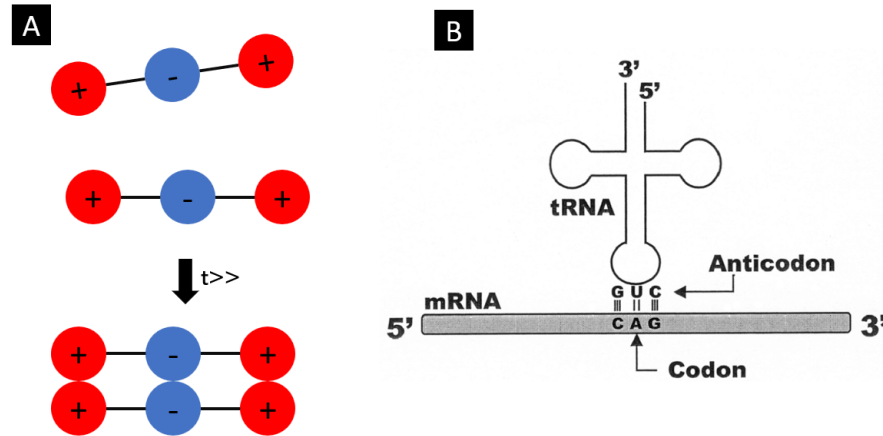


FIGURE 14 – (A) : Interaction capillaire entre deux trios de charges appartenant respectivement à deux codons. Dans un tel cas, après un certain temps, les deux trios de charges se sont totalement appariés. Le signe des charges est indiqué sur le schéma. (B) : Appairage d'un codon biologique avec l'anticodon qui lui correspond. Les bases nucléiques sont indiquées sur le schéma.

3.1 Matériels et techniques utilisés

3.1.1 Imprimante 3D

La conception numérique 3D des codons a été réalisée à l'aide de Solidworks. Ils sont ensuite exportés sous format STL afin d'être imprimés par une des deux d'imprimantes 3D à disposition dans le laboratoire :

- **Stratasys Object Prime 30** : Cette imprimante se base sur la méthode Polyjet. Des gouttelettes de résine sont déposées sur une surface dédiée et sont solidifiées à l'aide de rayons UV. Le type de résine utilisée est proche du plastique acrylonitrile butadiène styrène (ABS) et l'objet imprimé possède une face glossy et une face mat [37].
- **Stratasys J35 Pro** : La technologie utilisée est similaire à l'imprimante précédente et elle utilise le même type de résine. Cependant, les objets imprimés ont une masse volumique plus faible car ils sont composés de résine ABS et de résine de support dans les couches internes de l'objet.

L'objet imprimé a une composition et donc une masse volumique et une mouillabilité différente selon le type d'imprimante utilisé.

3.1.2 Techniques de profilométrie

La profilométrie permet de mesurer les variations de hauteur de l'interface liquide déformée par un objet flottant [33]. C'est donc un outil permettant de vérifier si des ménisques suffisamment importants apparaissent autour de l'objet. Différentes techniques optiques existent pour réaliser des mesures de profilométrie [38, 39, 40] dont celle dite "Background Oriented Schlieren" (BOS) basée sur l'impact de la réfraction sur l'image obtenue à l'aide d'une caméra. Deux applications BOS ont été mises en place au laboratoire :

- **Free-Surface Synthetic Schlieren method (FS-SS)** : Des points sont disposés selon un certain motif sur une plaque placée au fond d'un liquide. Au-dessus du liquide, une caméra est placée afin de capturer les rayons lumineux verticaux. La caméra capte donc les rayons du motif déformé suite à la réfraction. Sur base de la mesure de cette déformation,

il est possible, à l'aide de certaines approximations géométriques, de calculer le gradient de surface et de s'en servir pour réaliser la profilométrie. Cependant, les approximations utilisées rendent le calcul du gradient de surface fortement sensible aux erreurs de mesures et limitent l'application aux petites déformations de surfaces [41].

- **Double motif Synthetic Schlieren method (DP-SS)** : Cette application permet de se défaire de la mesure de la profondeur de l'eau en ajustant le dispositif expérimental. En effet, un autre motif est ajouté afin d'avoir un double motif permettant de se défaire des approximations géométriques lors du calcul de la déformation de la surface. De plus, un objectif bitélécentrique, laissant passer uniquement les rayons parallèles à l'axe optique, a été placé sur la caméra afin d'éviter la parallaxe [31].

Dans la suite, on préfère travailler avec l'application FS-SS, parce qu'elle semble présenter des résultats plus homogènes et se prête mieux à la déformation créée par les codons. Une photo du dispositif utilisé au laboratoire est montrée à la figure 15. La figure 16 illustre schématiquement l'application FS-SS.

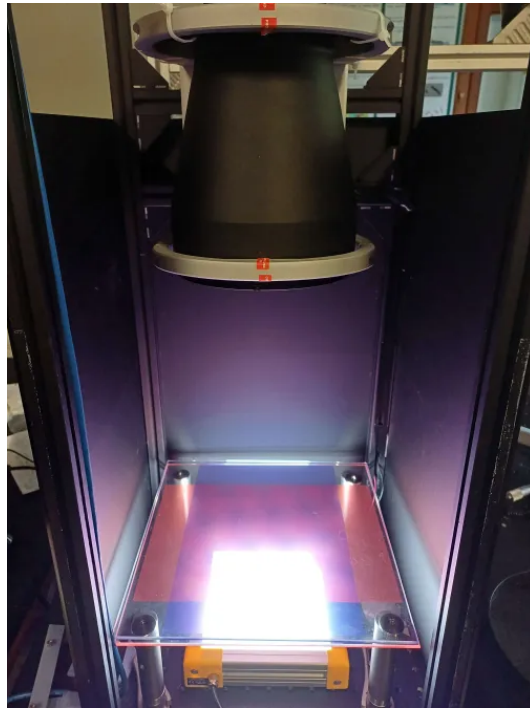


FIGURE 15 – Photo du dispositif expérimental pour réaliser les profilométries. Un écran lumineux est placé en dessous du motif pour avoir une intensité lumineuse suffisamment forte que pour être détectée par la caméra placée au-dessus.

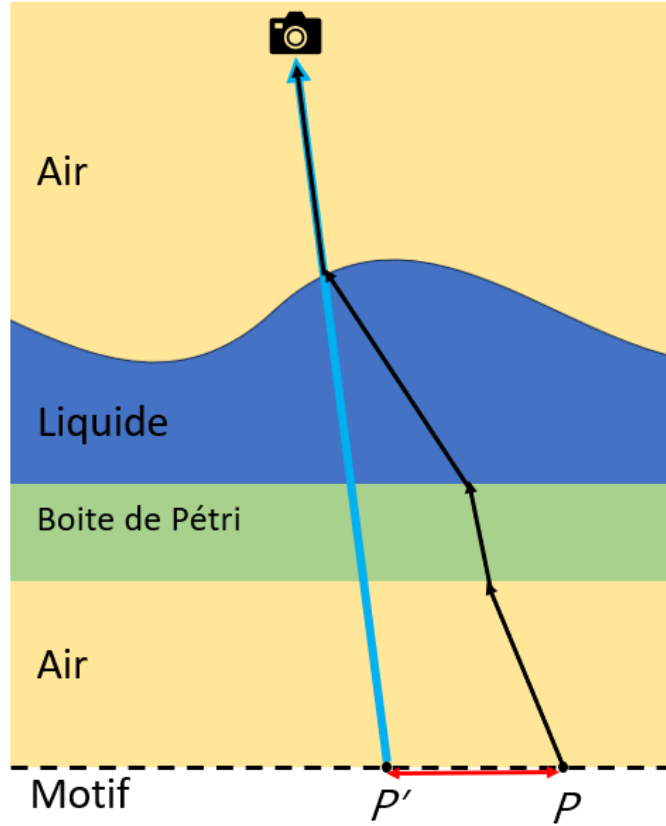


FIGURE 16 – Schéma de la méthode FS-SS. La caméra reçoit le point lumineux P du motif comme s'il était à la position P' . Cela est montré sur le schéma à l'aide d'une flèche bleue. Les flèches noires indiquent le véritable chemin parcouru par la lumière. En se basant sur le motif de base et le point du motif reçu par la caméra, il est possible de trouver la distance qui sépare le point P et le point P' , indiquée par une double flèche rouge. Avec quelques calculs et approximations, il est possible de relier linéairement la distance entre P et P' au gradient de surface. Chaque milieu a une épaisseur h et un indice de réfraction n particulier.

3.2 Conception des codons capillaires

La courbure d'une branche peut être orientée vers l'extérieur ou vers l'intérieur du liquide, ce qui permet de créer respectivement des charges capillaires positives ou négatives. Ainsi, pour un codon à trois charges, il y a 2^3 combinaisons différentes possibles. L'objectif est de faire différentes combinaisons de charges capillaires. Les charges doivent être idéalement égales en norme en jouant sur la courbure des branches. L'épaisseur de chaque codon est constante et est de l'ordre de quelques millimètres. Les codons doivent être conceptualisés de manière à pouvoir tester les interactions capillaires expérimentalement en évitant le plus possible certains effets parasites pouvant influencer l'interaction entre deux trios de charges. C'est pour cette raison que plusieurs essais et modifications ont été effectués sur la forme des codons avant de trouver la plus adéquate aux études expérimentales d'interactions capillaires.

Les premiers codons ont été créés sans remplissage de la partie centrale de la forme géométrique afin d'être assez légers pour flotter, sans trop s'enfoncer dans le liquide. Cela permet de ne pas trop écranter les charges positives du codon. Trois branches sont placées sur chaque face pour éviter les effets de bords. Ce qu'on appelle "effet de bords", dans ce cadre, c'est la déformation du liquide présente autour de la forme centrale du codon et autour du début des branches, due au poids

du codon. Ces effets agissent comme des charges capillaires négatives dans l'interaction entre les branches et il faut donc s'arranger pour qu'ils deviennent négligeables. Ainsi, en mettant un trio de branches sur chaque côté, on augmente les chances que deux codons se trouvent et on limite les effets de bords. Les codons sont montrés à la figure 17. Les premiers codons carrés avaient leurs branches écartées d'une longueur équivalente à une fois la longueur capillaire ($1\lambda = 2.7 \text{ mm}$) afin de les distancer de la longueur typique de déformation du liquide pour éviter le recouvrement des ménisques. Pour connaître la combinaison de charge du codon, on précisera les signes de chaque charge du trio dans leur ordre d'apparition, de gauche à droite, sur le côté qui fait face à l'observateur. Ainsi, par exemple, le codon sur la figure 18 sera nommé "codon $- - +$ ".

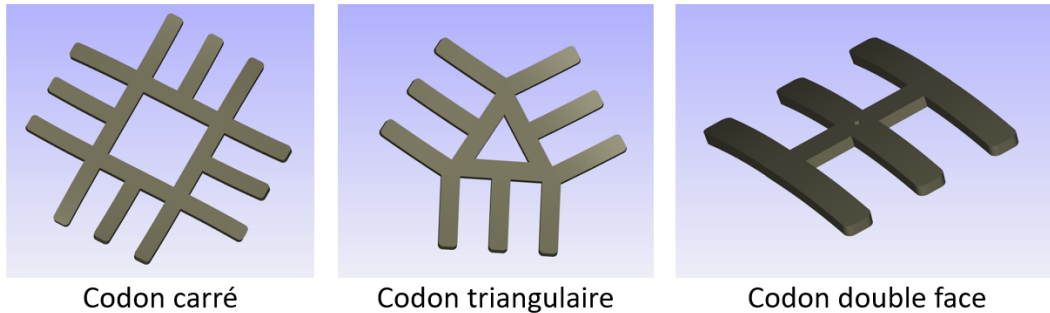


FIGURE 17 – Images des trois premiers types de codons conçus. Chaque codon a une épaisseur de 0.4 mm et chaque branche mesure 4 mm de longueur et 1 mm de largeur avec un angle de flexion de 10° ou -10° . Les branches d'un même côté sont séparées d'une distance de 1λ . Le codon carré possède quatre côtés de 6.35 mm. Le codon triangulaire possède trois côtés à 6.35 mm. Le codon double face a deux trios de branches placé sur les longueurs d'une branche centrale rectangulaire de 6.35 mm de longueur.

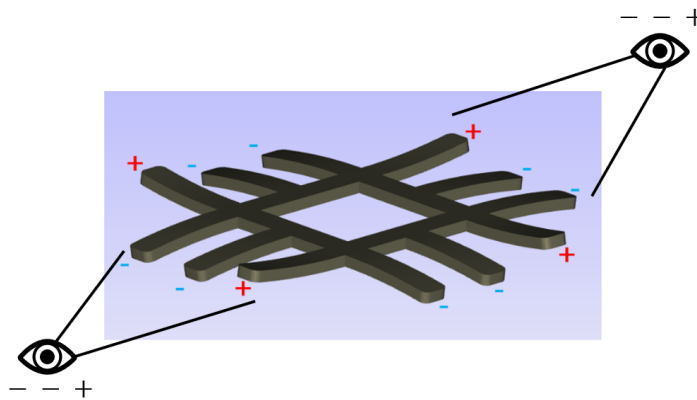


FIGURE 18 – Exemple d'un codon " $- - +$ ". L'observateur voit, sur le côté en face de lui, deux premières charges négatives et une dernière charge positive, en se déplaçant de gauche à droite.

Les codons triangulaires, bien que prometteurs, ne seront pas exploités par la suite. Les codons "double face" semblent présenter des effets de bords trop importants. En effet, des charges négatives importantes apparaissent sur le côté des branches externes, comme on peut l'observer sur la figure 19. Le codon retenu pour la suite est le codon carré afin de pouvoir réaliser des réseaux de codons ayant des trios de charges différents sur chaque côté, à la manière de dominos.

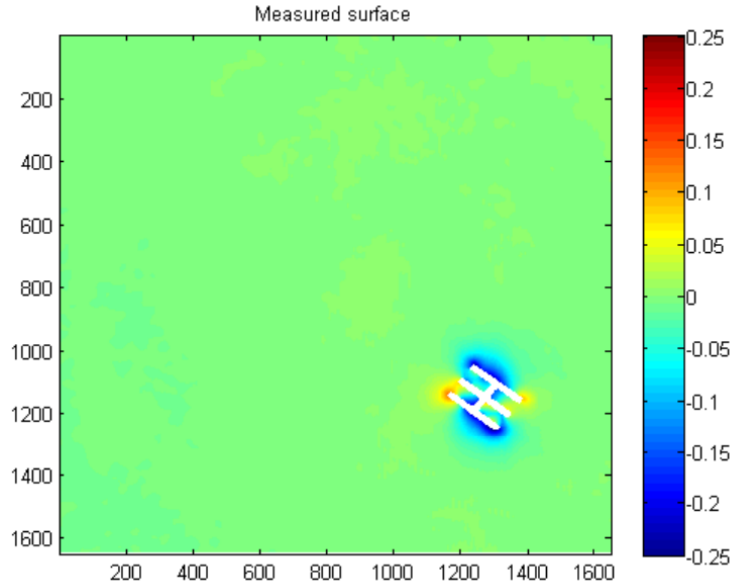


FIGURE 19 – Profilométrie, en pixels, d'un codon "double face" $-++$. Les hauteurs données par le gradient de couleur sont en mm. On remarque des effets de bords. Le codon a une épaisseur de 0.4 mm et chaque branche mesure 4 mm de longueur et 1 mm de largeur. Le rectangle central qui relie les branches a une largeur d'1 mm et une longueur de 6.35 mm. Les branches d'un même côté sont séparées d'une distance de 1λ .

Un problème rencontré avec ces premiers codons est que la charge positive semblait ne pas produire d'effet, comme si elle était inexistante. Afin d'essayer de résoudre ce problème, les angles des branches des codons ont été amenés à 15° ou -15° . De plus, trois nouvelles formes sont testées afin d'essayer différentes géométries pour les branches et de mesurer l'importance de l'écart entre les branches en le fixant cette fois-ci à 2λ . Ces codons sont affichés à la figure 20. Malgré ces changements, les charges positives semblaient toujours moins importantes que les charges négatives.

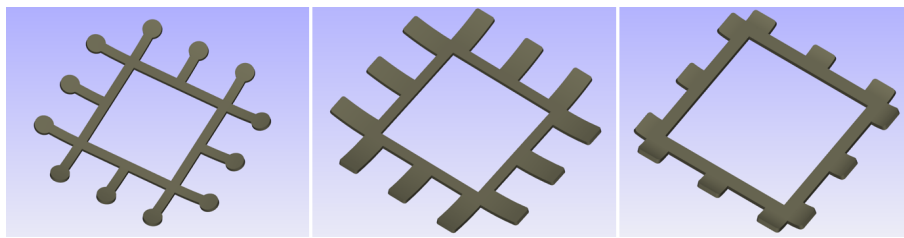


FIGURE 20 – Visualisation des trois nouveaux codons carrés. Les angles de courbure des branches sont de 15° ou -15° . Le codon sur l'image de gauche possède des disques au bout des branches pour renforcer l'effet des charges. Le rayon de chaque disque est de 1 mm. Le codon sur l'image au centre a des branches de 2 mm de largeur, soit deux fois plus épaisses. Le codon sur l'image de droite a également des branches de 2 mm mais beaucoup plus courtes. Chaque côté du carré central mesure 11.7 mm et le centre des branches sont séparés entre eux de deux fois la longueur capillaire λ .

La quasi-totalité de la surface du codon est glossy, sauf la surface qui a été en contact avec le support de l'imprimante lors de l'impression. Comme le type de matériau utilisé impacte la capillarité et donc la charge, il est préférable de toujours avoir le même type de surface en contact avec le liquide. Dans notre cas, les codons ont toujours été placés sur le liquide de manière à garder

la surface rugueuse vers le liquide et la surface glossy vers l'air. En retournant les objets, les charges capillaires positives se sont avérées nettement plus apparentes que dans le cas précédent. Une analyse par profilométrie, montrée à la figure 21, confirme cette observation.

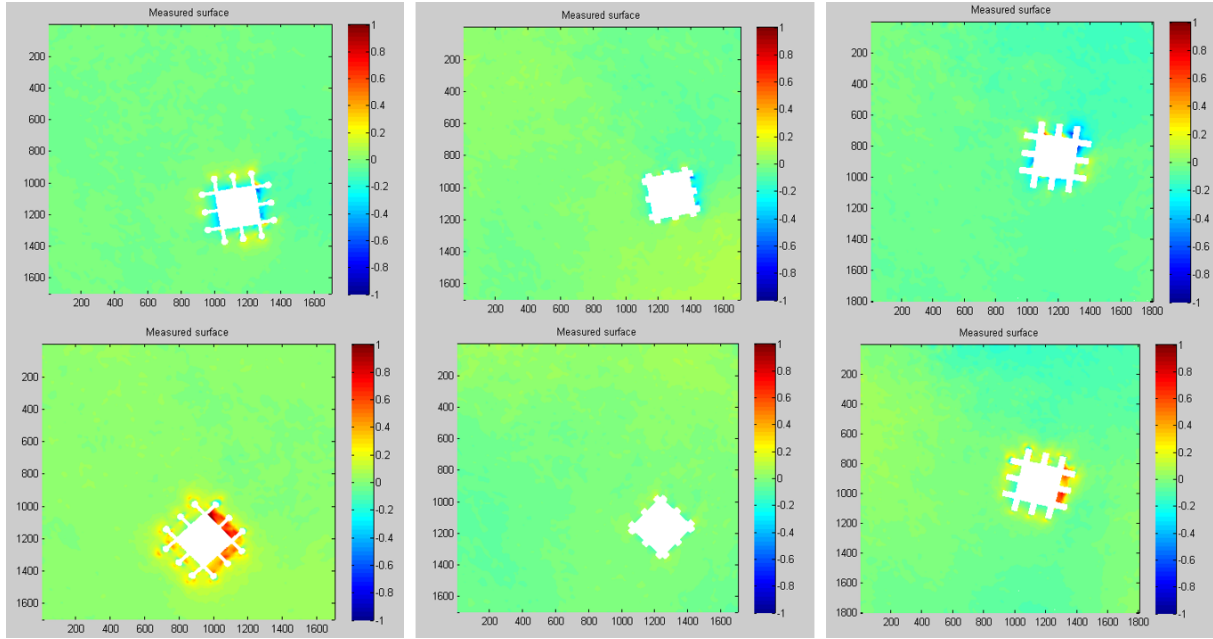


FIGURE 21 – Profilométries, en pixels, des trois formes de codons différentes présentées. Les hauteurs données par le gradient de couleur sont en mm. À chaque colonne d'image est associé un codon +++ avec une forme particulière. Pour les profilométries sur la première ligne, les codons flottent avec la surface rugueuse côté liquide, et pour les profilométries sur la deuxième ligne, les codons flottent avec la surface glossy côté liquide. Les codons ont une épaisseur de 0.4 mm et chaque branche mesure 4 mm de longueur et 1 mm de largeur. Chaque côté du carré central mesure 11.7 mm. Les centres des branches d'un même côté sont séparés d'une distance de 2λ .

Malgré cette amélioration, la forme des nouveaux codons ne convenait pas en raison de la distance trop courte entre les branches partageant un même coin du carré central. En effet, deux codons qui s'attirent avec l'interaction capillaire ne sont pas forcément alignés et peuvent avoir des orientations aléatoires. Les branches des autres côtés d'un codon peuvent alors, si leurs codes le permettent, être attirées vers les branches du codon voisin. Cela est illustré avec un exemple à la figure 22. Pour éviter ce problème, une nouvelle forme, affichée à la figure 23, est créée. Des côtés courbés sont ajoutés de manière à bien séparer chaque côté possédant des branches. La largeur des branches est de 1 mm et les branches ont des bords arrondis de manière à reproduire l'effet d'une charge ponctuelle. Bien que la forme formant la base du codon ne soit plus carrée, ce type de codon sera toujours appelé "codon carré" par la suite en raison des quatre côtés de même longueur sur lesquels les branches sont placées. L'objectif est d'écarter les charges sur les bords des autres faces pour éviter qu'elles ne s'influencent même si cela peut rajouter des effets de bord. Enfin, ce modèle sera adapté pour plusieurs écarts entre les branches différents afin de voir leurs effets dans l'interaction.

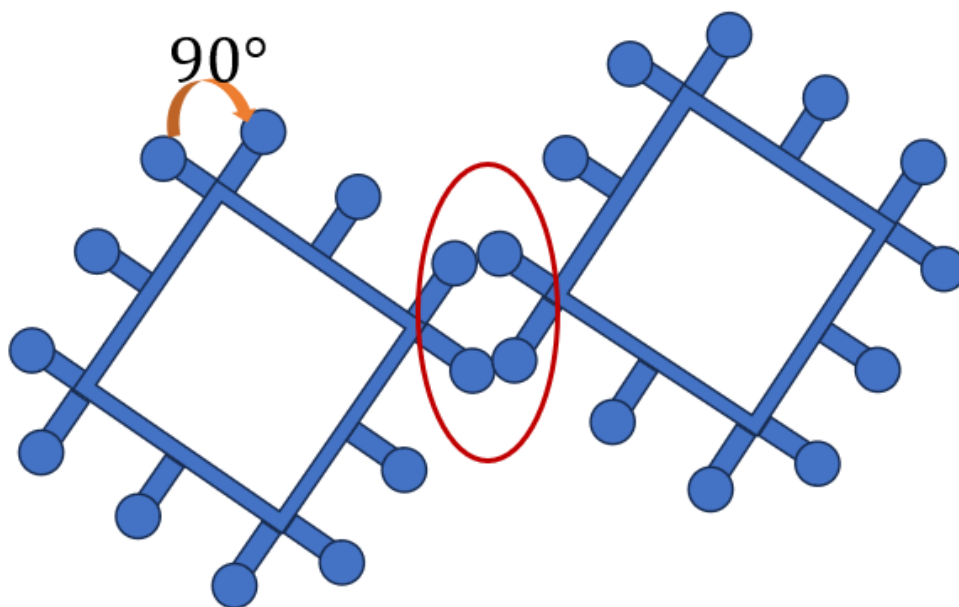


FIGURE 22 – Visualisation du problème des branches aux bords de chaque côté. Deux branches attachées au même coin peuvent s'apparier avec deux autres branches d'un coin venant d'un autre codon, si les charges favorisent l'attraction.

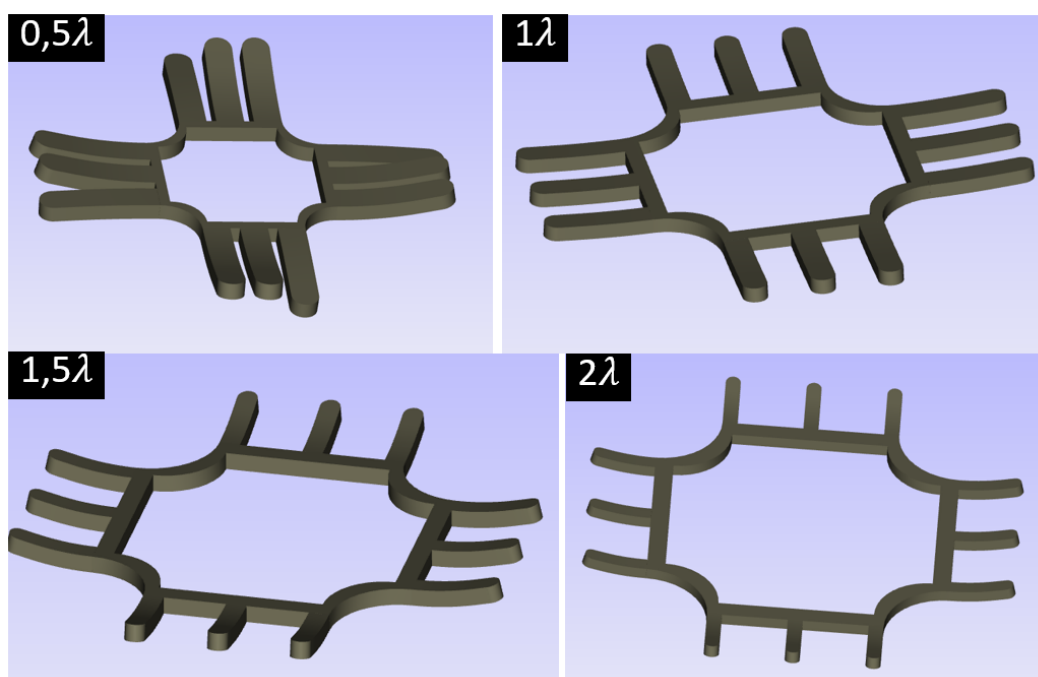


FIGURE 23 – Nouvelles formes des codons carrés. Chaque forme est adaptée pour 0.5λ , 1λ , 1.5λ et 2λ .

Le choix de l'imprimante impacte la matière utilisée pour faire les codons et influence alors aussi la profondeur à laquelle le codon flotte. Or, l'imprimante utilisée jusqu'alors était la Stratasys Object Prime 30 mais, par la suite, les codons seront imprimés par l'imprimante Stratasys J35 Pro

pour avoir des codons ayant une masse volumique plus faible et donc pouvoir augmenter leur taille et leur épaisseur.

Par conséquent, les angles ont dû être réadaptés. En effet, avec la nouvelle forme et le nouveau type de matériaux, les branches courbées vers le liquide ne flottaient parfois plus, pénétrant alors dans le liquide et les charges positives paraissaient légèrement trop fortes. Les nouveaux angles sont de 13° pour les branches créant charges positives et -4° pour les autres branches. L'angle des branches associées aux charges positives a été légèrement baissé afin d'équilibrer la valeur absolue des charges capillaires. Des analyses par profilométrie montrent le bon fonctionnement de ces angles. Un graphique regroupant les moyennes des hauteurs des charges positives et négatives pour les différents codons analysés est montré à la figure 24. Vu les moyennes et les écarts type présentés sur ce graphique, les codons avec angles 13° et -4° sont plus stables et ont une hauteur de déformation similaire. De plus, pour les codons à -15° et 15° , certaines branches avaient tendance à pénétrer sous le liquide, ce qui n'est pas le cas pour les codons aux angles de 13° et -4° . Une erreur a été de ne pas avoir analysé des codons portant majoritairement des charges négatives ou des écarts de branches différents car cela impacte la hauteur de déformation du liquide. En effet, il a déjà été observé que la charge capillaire totale d'un objet flottant Q_{tot} avait tendance à rester constante malgré les changements de forme de ce dernier. Ainsi, si on modifie une branche de manière à ce qu'elle porte une charge positive au lieu d'une charge négative, alors la partie centrale du codon flottant s'enfoncera un peu plus [31]. Une autre erreur a été de ne pas réaliser de profilométrie avec les autres formes de codons présentes sur la figure 23.

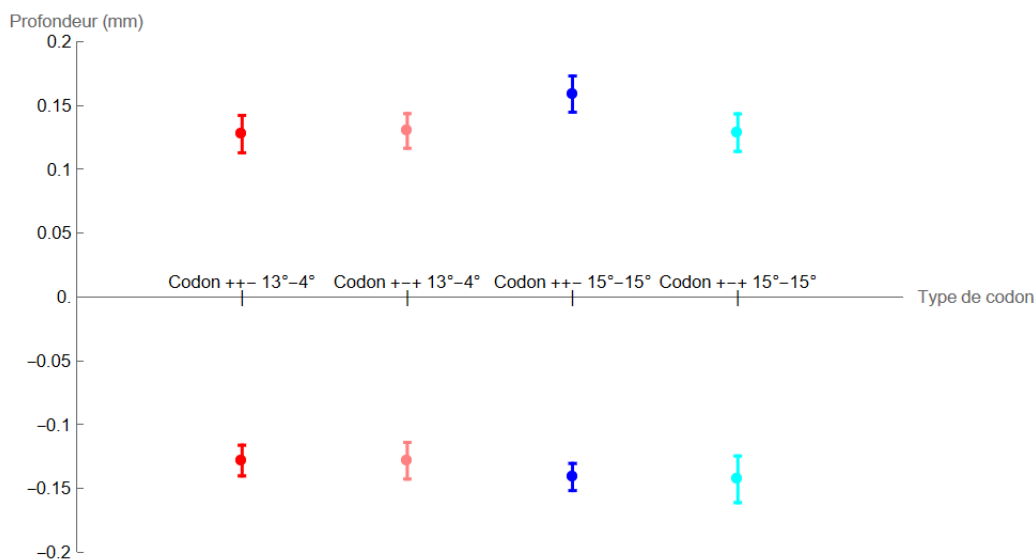


FIGURE 24 – Graphique reprenant, pour plusieurs codons particuliers, la moyenne des hauteurs moyennes de déformations autour des charges positives d'une part et négatives d'autre part. Les hauteurs moyennes sont obtenues après chaque analyses par profilométrie en moyennant chaque hauteur plus grandes que 0.1 mm pour les charges positives et plus petites que -0.1 mm pour les charges négatives, de manière à alléger les calculs numériques. L'écart type associée à la moyenne est également affiché. L'écart entre les branches est de 1λ . Chaque couleur des points est associée à un codon particulier avec un angle particulier. Les couleurs dans les tons bleus sont pour les codons aux angles de 15° et -15° et celles dans les tons rouges sont associées aux angles de 13° et -4° . Il est à souligner que certaines branches se trouvaient sous le liquide lors de la prise de mesure pour les codons $+ - +$ à 15° et -15° , ce qui a influencé la moyenne des charges négatives.

En conclusion, ce sont les codons présentés à la figure 23 avec les angles de 13° et -4° qui seront

utilisés lors de l'étude expérimentale des interactions entre codons. Avant cela, des simulations numériques sur base de la théorie vue dans la section "État de l'art" vont être réalisées. Les résultats expérimentaux et numériques obtenus seront alors comparés.

4 Simulations numériques

En parallèle des études expérimentales, des simulations numériques ont été réalisées pour simuler l'interaction entre deux codons sur base des résultats théoriques.

4.1 Tracé du potentiel d'interaction

Dans un premier temps, les simulations consistaient à déplacer un trio de charges capillaires en face d'un autre trio de charges capillaires dont la position est fixée et à calculer le potentiel adimensionnel donné par

$$u = \sum_{ij} \frac{U_{ij}}{2\pi\gamma Q^2}, \quad (5)$$

où U_{ij} est le potentiel d'interaction entre deux objets multipolaires donnée par la relation (4), Q est la valeur des charges capillaires et γ est la tension de surface.

Ce potentiel u permet de se défaire de la valeur absolue de la charge ainsi que de la tension de surface du liquide. Les charges sont égales en norme et peuvent être négatives ou positives. L'objectif est d'analyser la forme du potentiel adimensionnel et d'observer si des éventuels états métastables apparaissent pour certains types de codons. Plusieurs distances entre les charges seront assignées afin de voir comment ce changement influence le potentiel. La figure 25 illustre le déplacement en question selon un axe cartésien. La figure 26 montre le potentiel adimensionnel calculé numériquement en fonction de la position selon x du trio de charges mobiles pour quelques cas particuliers.

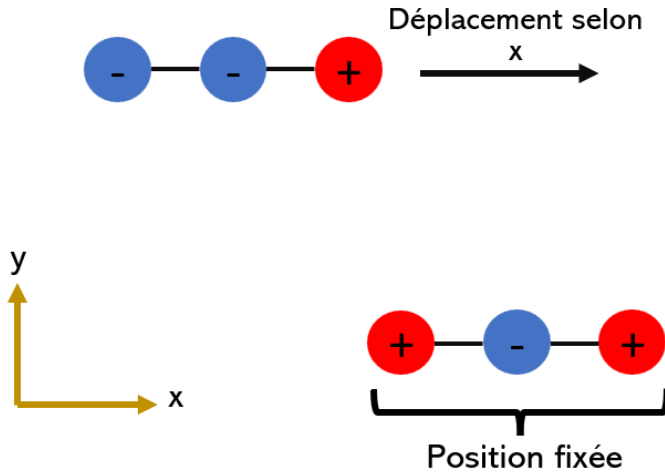


FIGURE 25 – Illustration du déplacement d'un premier trio de charges par rapport à un second dont la position est fixée. Ce déplacement s'effectue selon l'axe x et la position y est maintenue constante. Les charges positives sont représentées par un disque rouge et les charges négatives par un disque bleu. Les charges d'un même trio de charges sont séparés de leurs voisins d'une même distance et sont alignés selon l'axe x .

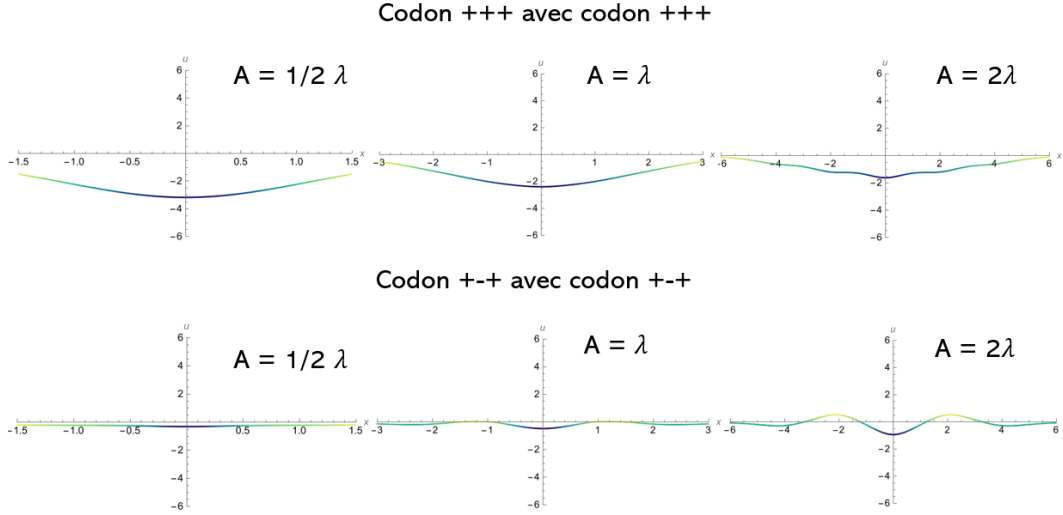


FIGURE 26 – Différents graphiques représentant la variation du potentiel adimensionnel en fonction de la composante selon l'axe x de position du centre de masse d'un trio de charges. La composante est normalisée par la distance capillaire. Les trios de charges en interaction sont affichés en haut des graphiques. Pour chaque graphique, le trio de charges mobile a les mêmes charges que le fixe. A représente la longueur d'écart entre les charges. La distance selon l'axe y entre les deux trios de charges est fixée à 1λ .

On remarque, à l'aide de la figure 26, qu'en augmentant l'écart entre les charges A , des états métastables peuvent apparaître comme avec les trios de charges positives. Cependant, dans l'autre cas, augmenter cet écart A peut favoriser la stabilité avec des minima de potentiel plus marqués. Enfin, la distance selon l'axe y entre les deux trios peut également influencer l'apparition des minima de potentiel. Cela est illustré à la figure 27.

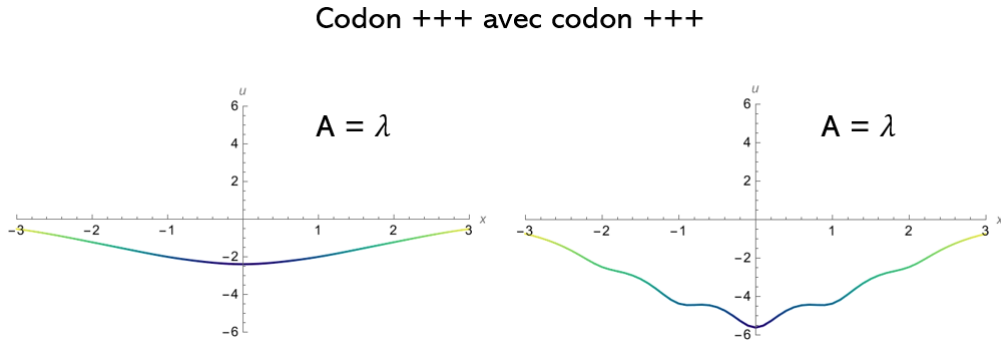


FIGURE 27 – Différents graphiques représentant la variation du potentiel adimensionnel en fonction de la composante selon l'axe x de position du centre de masse d'un trio de charges. La composante est normalisée par la distance capillaire. La distance selon y entre les deux trios de charges est de 1λ sur le graphique de gauche et de $1/3\lambda$ sur le graphique de droite.

Ces simulations, bien qu'elles soient utiles pour se faire une première idée du paysage énergétique, ne sont cependant pas représentatives de ce qu'il se passe réellement car le trio de charges ne se déplace que selon l'axe x .

4.2 Recuit simulé

Afin de produire des simulations plus réalistes, un algorithme de "gradient descent" a été mis au point. Dans ce genre de simulation, deux trios de charges, similaires à ceux utilisés lors de la simulation précédente, peuvent se mouvoir dans un espace à deux dimensions, sensé représenter l'interface air-liquide. Le déplacement est dicté par un algorithme basé sur la minimisation du potentiel d'interaction adimensionnel. À chaque incrément de temps, un des codons subit un léger incrément de déplacement et de rotation aléatoire. Si la nouvelle position est énergétiquement favorable, dans le sens où le potentiel d'interaction diminue, alors elle est acceptée, sinon, elle est refusée et le codon retrouve sa position initiale avant l'incrément de temps. De plus, des disques de charge neutre ont été placés à l'arrière de chaque disque chargé afin de représenter la partie neutre des branches. Chaque disque, qu'il soit neutre ou chargé, est impénétrable.

Chaque trio de charges est placé l'un en face de l'autre, aligné selon l'axe y . Cependant, avant que la simulation ne commence, les trios de charges sont déplacés aléatoirement, selon l'axe x , d'un faible pas et subissent une certaine rotation, elle aussi aléatoire. En effet, lorsque les codons sont placés sur le liquide lors de l'étude expérimentale, ils ne sont pas tout à fait l'un en face de l'autre lorsqu'ils commencent à interagir. L'idée est de reproduire ce phénomène en simulation.

L'objectif est de faire plusieurs simulations pour chaque combinaison de trio de charges, pour différents écarts entre les charges et de compter, à la fin de la simulation le nombre de charges d'un trio appariées à celles de l'autre trio. Cela permettrait de directement savoir, pour un écart entre les branches fixé, quelle combinaison de codons favorise tel nombre de branches appariées.

Cette méthode comporte cependant un problème : il n'y a pas d'énergie injectée dans le système. Cela a pour effet de parfois coincer certains couples trios de charges dans des états métastables dans la simulation mais qui sont stables dans le cas pratique. En effet, l'environnement dans lequel l'expérience prend place peut influencer le paysage énergétique du système. Cela peut être dû à la façon dont les codons sont placés, à des vibrations, à des courants d'air ou encore au dispositif qui peut être légèrement penché. Pour pallier ce problème, un algorithme de recuit simulé est implémenté. Dans ce cas, même si le déplacement de codon n'est pas énergétiquement favorable, il y a une probabilité non nulle que ce déplacement soit tout de même accepté. Cela est expliqué et montré de manière schématique à la figure 28.

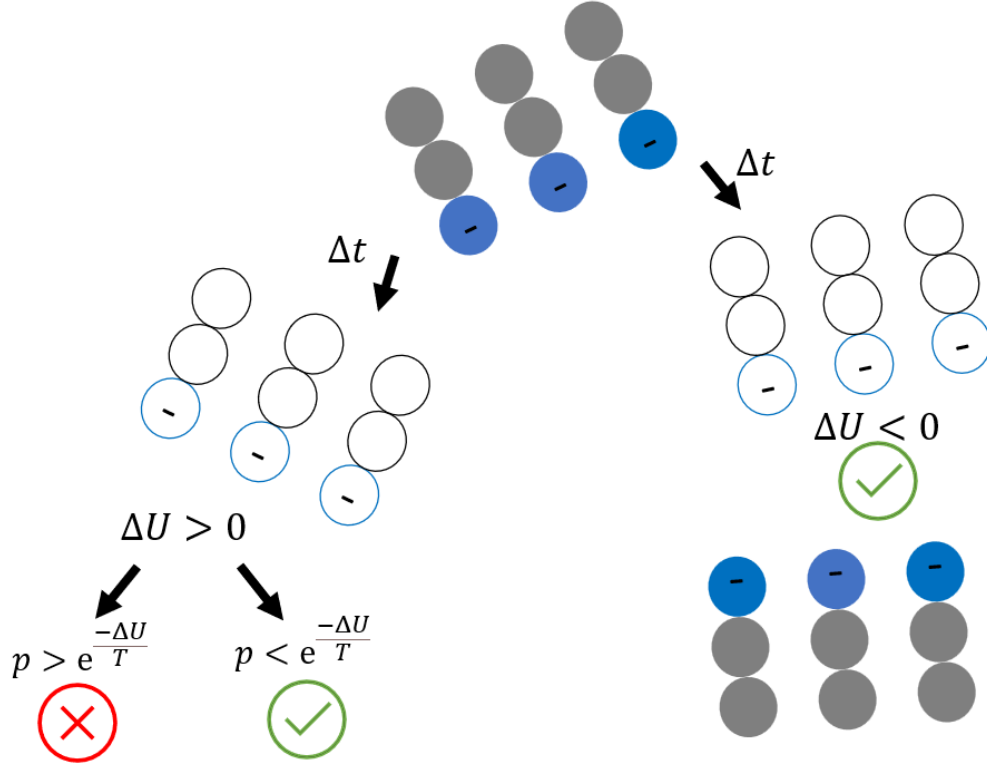


FIGURE 28 – Exemple du gradient descent sur deux codons composés de charges négatives. Si après un incrément Δt , l’algorithme déplace le codon à la position de gauche, alors cette position peut être refusée car les charges négatives s’éloignent l’une de l’autre, ce qui augmente le potentiel d’interaction du système. Cependant, il y a une probabilité donnée par $e^{\frac{-\Delta U}{T}}$ que la position soit acceptée, avec T la température du système et ΔU la différence d’énergie potentielle entre l’état initiale et l’état après l’incrément de temps. Cette température T représente une énergie d’agitation $\beta = 1/T$. Dans un tel cas, le programme génère un nombre p pouvant prendre une valeur aléatoire allant de 0 à 1 et si elle est inférieure ou égale à $e^{\frac{-\Delta U}{T}}$, alors la position est acceptée, sinon, la position est refusée. Si maintenant, après un incrément Δt , le codon prend le chemin de droite, alors cette position est forcément acceptée car les charges négatives se rapprochent et le potentiel d’interaction du système baisse. Les incréments de position et de changement d’angle sont exagérés sur ce schéma.

Pour les simulations, le potentiel utilisée sera le potentiel adimensionnel tel qu’on l’a défini précédemment. La température du recuit sera donc également adimensionné. La température de départ T_{start} vaut 0.01 et la température finale T_{stop} est de 0.0001. Après chaque itération de l’algorithme la température est multiplié par un facteur de refroidissement valant 0.9 de manière à atteindre la température finale, marquant la fin de la simulation. Le potentiel adimensionnel u final entre deux charges appariées fluctue autour de -1.929. Cela indique que la température est bien plus faible que l’énergie de liaison entre deux codons.

Par la suite, pour chaque combinaison de trio de charges possible, 100 simulations ont été réalisées pour un écart entre les charges fixé à 0.5λ , 1λ , 1.5λ , 2λ , 2.5λ et 3λ . Pour chaque écart fixé, une matrice reprenant les moyennes totales de branches appariés sur 100 simulations entre deux trios de charges est établie avec un code couleur allant du bleu, pour les valeurs nulles, au jaune, pour les valeurs maximales, c’est-à-dire 3. Il y a donc des nuances de vert pour les autres valeurs. La figure 29 montre les six matrices obtenues après simulations.

On remarque que, pour un écart de 0.5λ , tous les cas impliquant un trio de charge globalement

positif avec un trio de charge globalement négatif ne s'apparient que quelques fois, voire quasiment pas. De plus, tous les éléments diagonaux, sauf le cas $+++$ avec $+++$ et le cas $---$ avec $---$, ont une moyenne totale de branches appariées de 3 ou très proche de 3. La matrice semble donc hétérogène avec plusieurs zones où la moyenne approche les valeurs limites, c'est-à-dire 3 ou 0. Cependant, plus l'écart entre les branches est augmenté, plus les matrices obtenues semblent s'homogénéiser. Les moyennes approchent de moins en moins les valeurs limites.

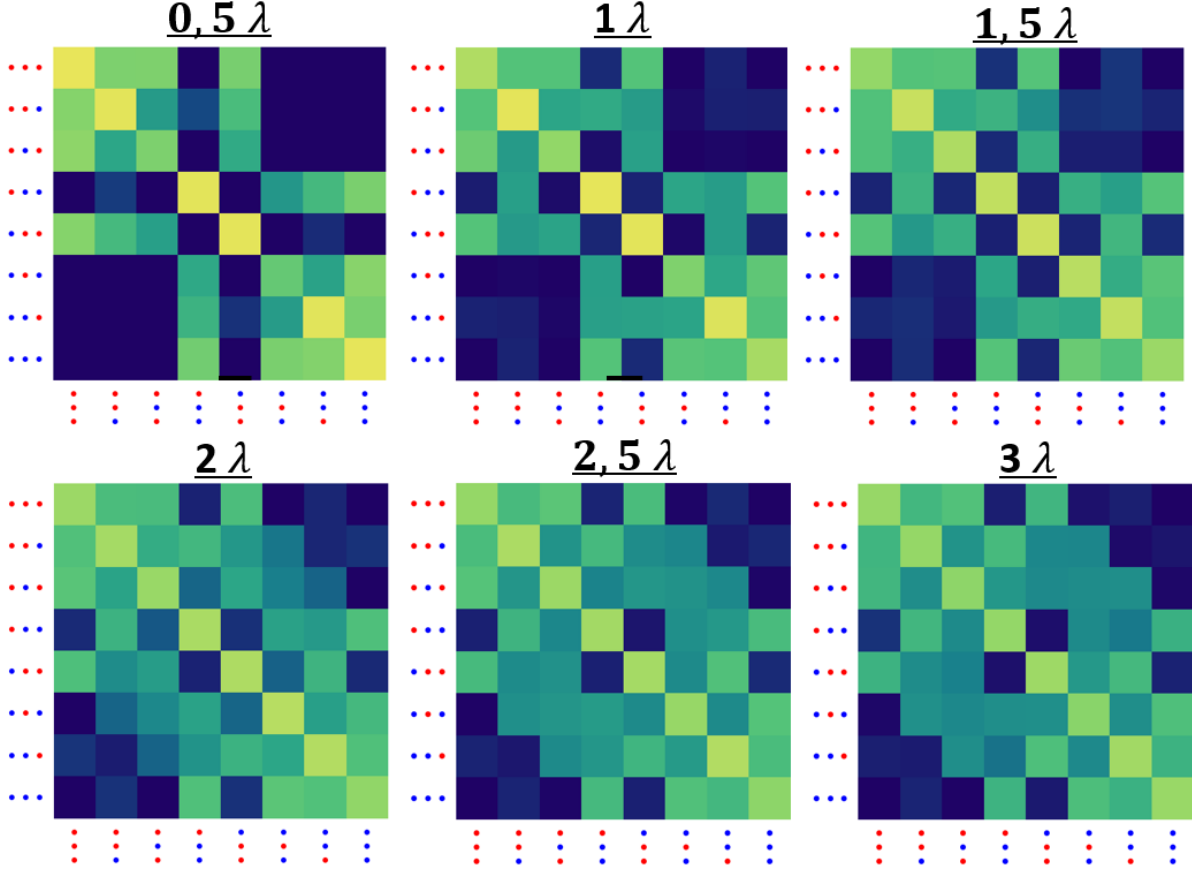


FIGURE 29 – Figure des matrices obtenues après simulations. Chaque élément de la matrice représente le nombre moyen de branches appariées sur 100 simulations. Il y a une matrice pour chaque écart entre les charges fixé. Ces derniers sont indiqués au-dessus de la matrice leur correspondant. Chaque ligne d'une matrice représente un premier trio de branches particulier et chaque colonne représente l'autre trio de branches avec lequel le premier interagit. Ces derniers sont indiqués à chaque début de ligne et à chaque début de colonne à l'aide de disques rouges ou bleus, représentant respectivement des charges positives et négatives. L'ordre des charges, tel qu'on l'a défini pour les codons, se lit de gauche à droite pour les lignes et de bas en haut pour les colonnes. De cette manière, la diagonale de la matrice est composée des cas où les charges d'un des trios de branches font face à la même combinaison de charge. Le code couleur établi pour les éléments de la matrice peut aller du bleu, pour les valeurs nulles, au jaune, pour les valeurs maximales, c'est-à-dire 3. Pour les autres valeurs, il y a une couleur verte tirant plus vers le bleu ou le jaune selon si la moyenne approche 0 ou 3, respectivement.

Les observations des possibles $0 \leq m_{ij} \leq 3$ branches appariées entre deux codons i et j conduisent à une matrice qui donne une idée de l'énergie obtenue une fois les 2 objets connectés. En effet, l'énergie de liaison capillaire entre ces objets est donné par

$$\varepsilon_{ij} = -m_{ij}\delta, \quad (6)$$

où est δ est l'énergie capillaire d'un contact de deux branches.

Si on suppose que le codon i soit en présence des autres codons. La probabilité P_{ij} pour qu'elle se lie à un codon j plutôt qu'à un autre codon k sera donnée par un facteur de Boltzmann

$$P_{ij} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \varepsilon_{ij}), \quad (7)$$

avec $P_{ij} = 1 - \sum_k P_{ik}$ et Z la fonction de partition. Cette probabilité sera donc fortement dépendante de l'agitation représenté par le facteur $\beta \propto 1/T$, avec T la température utilisée pour les simulations. Cependant, toutes expériences qui nous occupent dans ce travail de fin d'études se font sans agitation extérieure. Il subsiste des courants d'air, de légères dérives le long de la surface mais ces fluctuations sont incapables de séparer deux pièces accolées. On peut donc considérer que, dans notre problème, β est bien plus faible que δ . Un ordre de grandeur est alors choisi arbitrairement et on a $\beta = 5/\delta$.

Si on veut qu'un codon i se lie à un codon similaire plutôt qu'à un autre, il faut considérer tous les éléments de la ligne i de la matrice M . On mesure alors l'information I_i de ce codon par

$$I_i = \sum_j P_{ij} \ln P_{ij}. \quad (8)$$

Cette mesure est l'opposée de l'entropie de Shannon du sous-système i . Un codon i efficace sera caractérisé par une mesure d'information la plus élevée possible, ce qui équivaut à une entropie la plus faible possible. En effet, au plus l'entropie est élevée, au plus les P_{ij} deviennent équiprobables. C'est bien entendu le contraire qui est recherché ici.

On peut également mesurer l'information contenue dans tous les codons par

$$I = \sum_i \sum_j P_{ij} \ln P_{ij} \quad (9)$$

ce qui nous permettra de comparer différents designs de codons pour différentes tailles par exemple. Cet opération revient à calculer l'information pour toute la matrice.

Sur base des données obtenues numériquement, il est possible d'obtenir deux graphiques. D'une part, le graphique de l'information totale en fonction de l'écart entre les branches, d'autre part, le graphique de l'information pour chaque codon en fonction de l'écart entre les branches. Ces graphiques sont affichés à la figure 30 et à la figure 31.

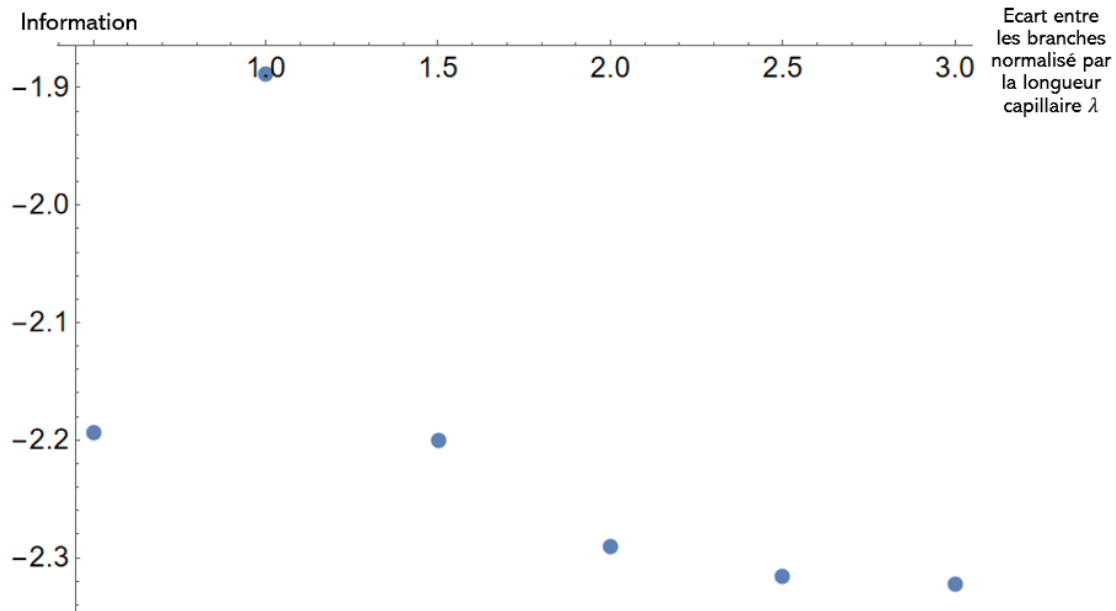


FIGURE 30 – Graphique de l'information totale en fonction de l'espacement entre les branches. Les points affichés ont été obtenus en calculant l'information des matrices présentées à la figure 29.

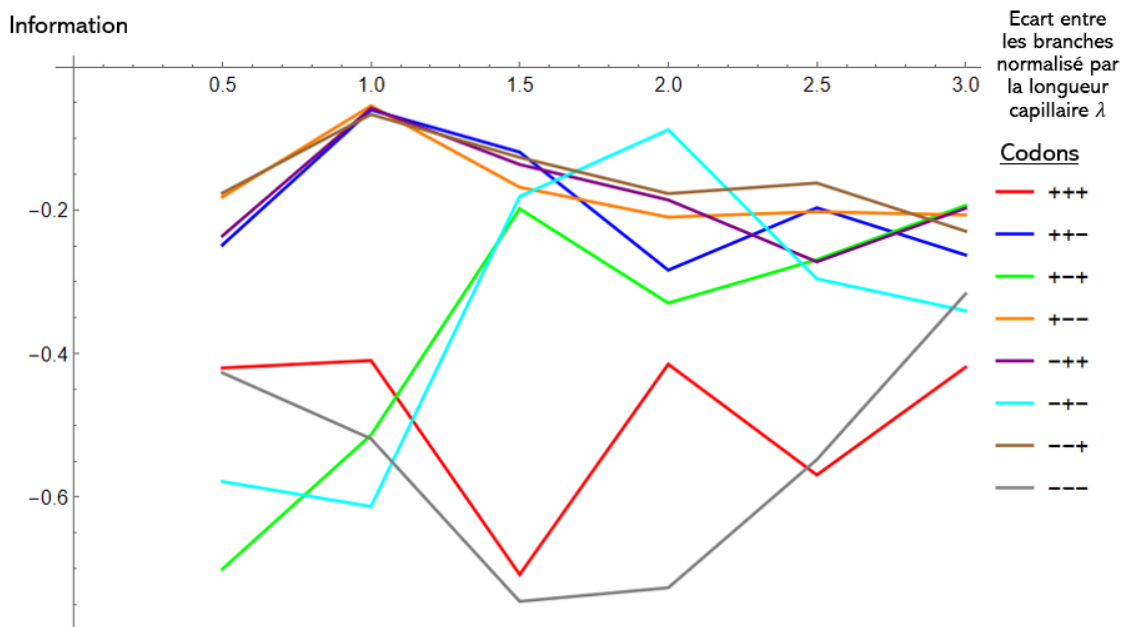


FIGURE 31 – Graphique de l'information pour chaque codon en fonction de l'espacement entre les branches. Chaque codon correspond à une ligne d'une matrice. Les points ont été reliés entre eux pour une meilleure visibilité.

Sur base du graphique de l'information pour chaque codon, on constate que l'information, pour la plupart des codons, est maximal à 1λ . Cela signifie que pour un écart entre les branches de 1λ , ces codons auront plus de chances de s'apparier avec un autre codon en particulier et moins de chance

de s'apparier avec les autres. L'information totale est maximale à 1λ . Cependant, ces informations ne renseignent pas spécialement sur la façon dont les codons liés au éléments diagonaux s'apparient.

Pour rappel, un codon et son anticodon doivent idéalement avoir la plus grande énergie d'attraction et donc le plus de branches appariés. Les codons avec des trio de charges différents doivent avoir la plus faible énergie d'attraction possible et donc le moins de branches appariés. Afin d'essayer de voir quel écart entre les branche favorise ce comportement, la moyenne des éléments diagonaux et la moyenne des éléments non-diagonaux associée est calculée pour chaque matrice. Comme chaque matrice est associée à un écart entre les branches, il est possible de voir l'évolution de ces moyennes en fonction de cet écart. Cela est illustré à la figure 32.

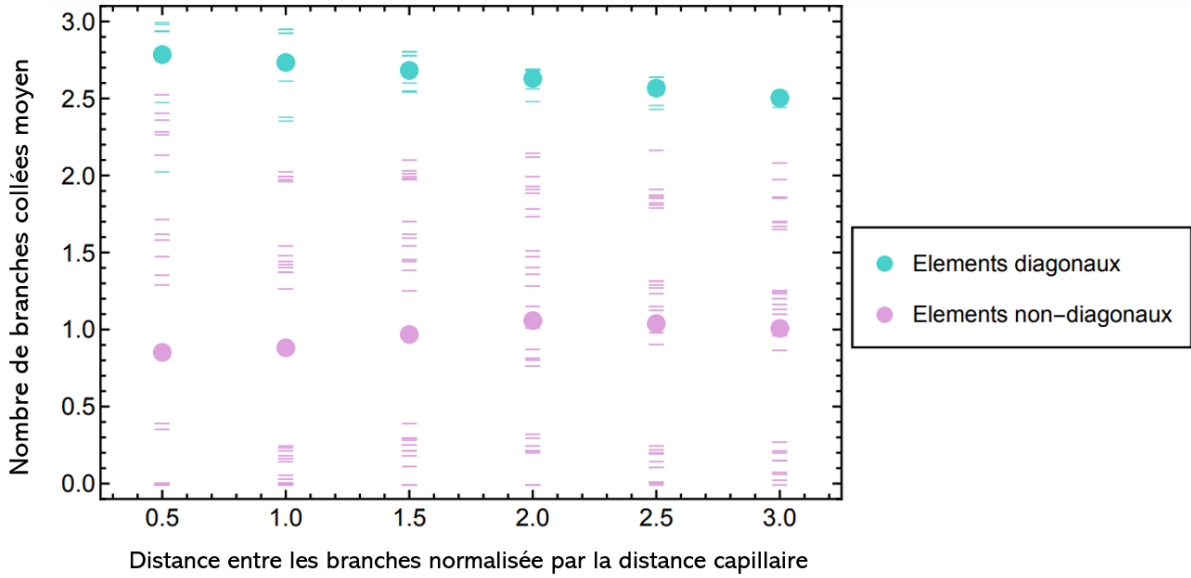


FIGURE 32 – Graphique de la moyenne des éléments diagonaux et de la moyenne des éléments non diagonaux en fonction de l'écart entre les branches. Chaque élément de matrice représente une moyenne de branches appariées pour une interaction entre deux codons. Les moyennes sont représentées par des points. Les traits représentent les valeurs des éléments diagonaux et hors diagonaux. Les matrices utilisées pour faire ce graphique sont celles présentées à la figure 29.

Sur base de ce graphique, on remarque que l'écart entre les branches de 0.5λ maximise l'écart entre les deux moyennes. Cependant, on observant les traits, certains éléments diagonaux ont des valeurs semblables et même inférieurs à certains éléments non-diagonaux. En effet des traits liés aux éléments diagonaux se retrouvent entre certains traits liés aux éléments non-diagonaux. Ce n'est pas le cas pour les autres écarts entre les branches. L'écart entre les branches de 1λ semble donc être l'écart idéal puisque tous les éléments diagonaux sont supérieurs aux éléments non-diagonaux. De plus l'écart entre les deux moyennes sur le graphique est presque similaire à celui pour 0.5λ .

5 Expériences et résultats

Afin de pouvoir discuter les résultats obtenus par simulations, plusieurs expériences ont été menées sur l'interaction entre les codons à trois charges dont la conception est discutée à la section 3. L'objectif est de pouvoir reproduire les mêmes types de graphiques que ceux présentés aux figures 29 et 30.

5.1 Déroulement des expériences

Les codons, une fois imprimés sont placés dans l'eau et sont lavés à l'aide d'une cuve à ultrasons pour se défaire du produit de support. Ils sont ensuite relavés une dernière fois afin d'éviter des résidus de support.

Le dispositif expérimental consiste à remplir une boîte à Pétri d'eau pour y déposer les codons imprimés à l'aide d'une pince. Une seringue est utilisée pour vider l'eau sans la renverser. Une photo du matériel est présentée à la figure 33. Les codons doivent être déposés le plus délicatement possible afin d'avoir un mouillage le plus homogène qu'il soit. La première méthode utilisée pour les déposer était de se servir d'une grille que l'on plonge dans le liquide avec le codon dessus. Cependant, cette méthode de déposition restait moins stable que la déposition à la pince.



FIGURE 33 – Photo des différents éléments utilisés lors des expériences. On y retrouve la pince, la boîte à Pétri et la seringue.

De manière assez similaire que pour les simulations, l'interaction entre deux codons va être observée pour chaque paire de codons possible et pour plusieurs écarts entre les branches afin de savoir lesquelles s'apparient et avec combien de branches. L'objectif est d'obtenir des matrices similaires à celles obtenues à la figure 29. Cependant, contrairement aux simulations, les écarts entre les branches ne prendront que les valeurs 0.5λ , 1λ et 1.5λ et il y aura 10 observations d'interactions

au lieu de 100 pour chaque paire de codon. Une fois que deux codons se sont appariés une première fois, les codons sont éloignés l'un de l'autre à l'aide de la pince pour pouvoir les replacer l'un en face de l'autre et pour refaire interagir. De cette manière, on obtient après les 10 interactions un nombre total de charges appariées pouvant aller de 0 à 30. De plus, pour gagner du temps, les 10 observations d'interactions entre deux codons ne sont réalisées qu'une fois. L'élément ij de la matrice sera donc le même que l'élément ji puisqu'il s'agit des mêmes codons avec lesquels on expérimente. Ces dernières sont affichées à la figure 34.

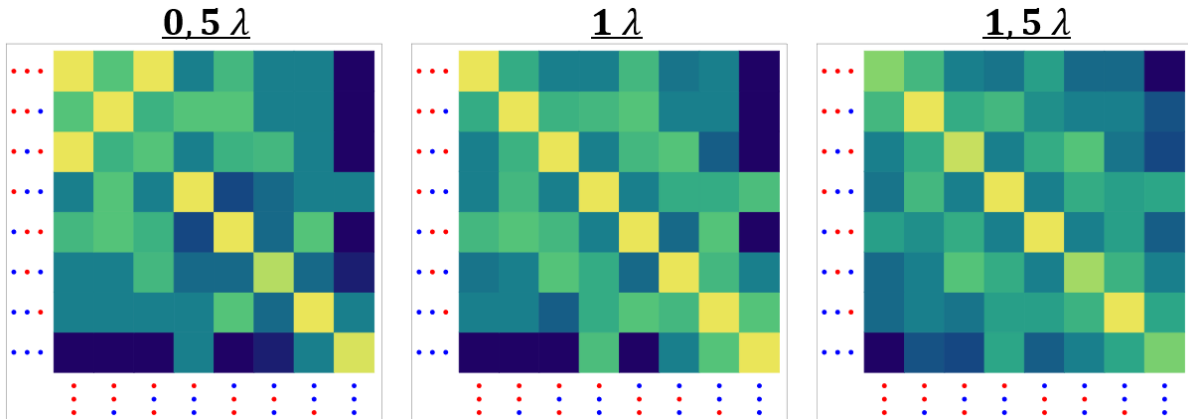


FIGURE 34 – Image présentant les différentes matrices obtenues après les expériences. Chaque élément de la matrice représente le nombre moyen de branches appariées sur les 10 interactions. Il y a une matrice pour chaque écart entre les charges. Ces écarts sont indiqués au-dessus de la matrice.

La figure 35 ci-dessous présente l'écart des moyennes des éléments diagonaux et hors diagonaux pour chaque écart entre les branches.

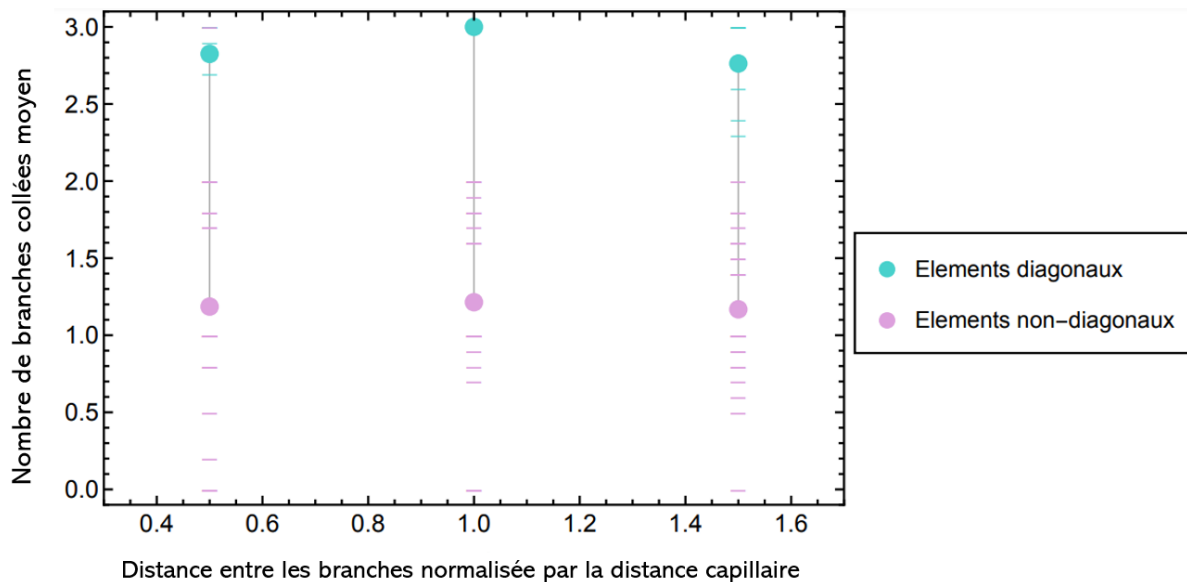


FIGURE 35 – Graphique de la moyenne des éléments diagonaux et de la moyenne des éléments non diagonaux en fonction de l'écart entre les branches. Chaque élément de matrice représente une moyenne de branches appariées pour une interaction entre deux codons. Les moyennes sont représentées par des points. Les traits représentent les valeurs des éléments diagonaux et hors diagonaux. Les traits pour l'écart de 1λ sont confondus avec le point de la moyenne. Les matrices utilisées pour faire ce graphique sont celles présentées à la figure 34.

Enfin, le graphique de l'information totale et de l'information par codon est affiché sur la figure 36 et la figure 37 ci-dessous.

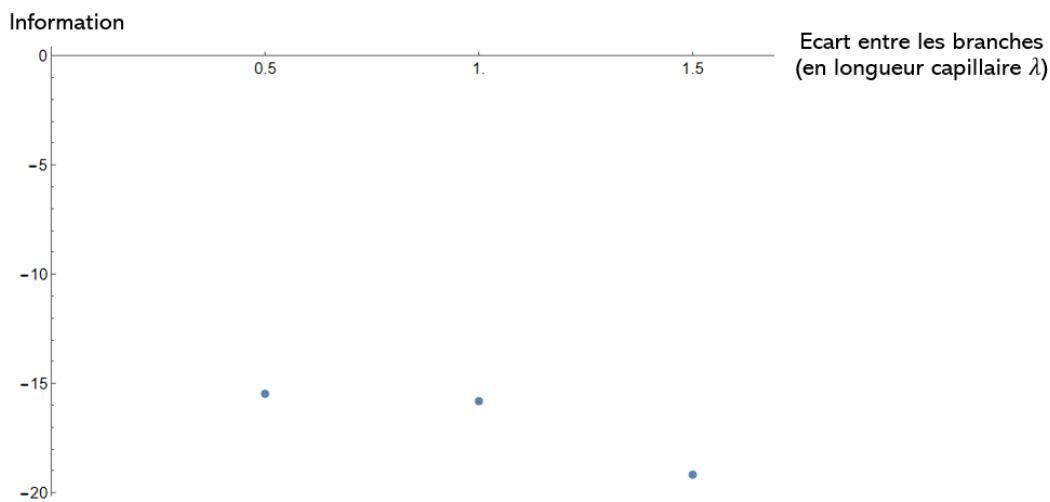


FIGURE 36 – Graphique de l'information en fonction de l'espacement entre les branches. Les points affichés ont été obtenus en calculant l'information des matrices présentées à la figure 34.

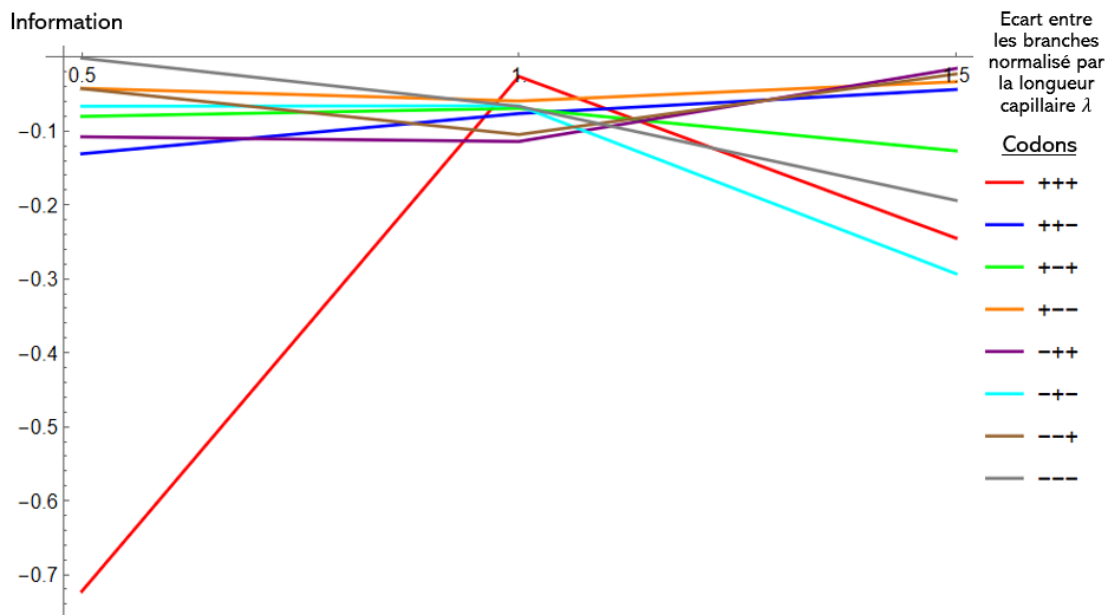


FIGURE 37 – Graphique de l'information pour chaque codon en fonction de l'espacement entre les branches. Chaque codon correspond à une ligne d'une matrice. Les points ont été reliés entre eux pour une meilleure visibilité.

5.2 Analyses des résultats

On remarque que ces matrices diffèrent de celles obtenues lors des simulations par plusieurs aspects. Tout d'abord, ces matrices présentent moins d'éléments avec des moyennes proches de 0. En effet, pour les simulations les deux codons sont séparés par une distance y constante et leur vitesse de départ est nulle. Or, il est difficile de reproduire ces paramètres lors des expériences et il est donc possible que les codons se soient approchés trop près l'un de l'autre par rapport aux simulations.

Ensuite, on remarque que, pour les matrices 0.5λ et 1λ , la moyenne obtenue pour un tel duo de codons peut être significativement différente de celle obtenue pour ce même duo de codon avec le signe des charges inversées. Or, comme les charges doivent être égales en norme, inverser tous les signes des charges des deux codons n'est pas censé impacter l'interaction. Cela peut s'expliquer par le fait que les codons utilisés pour les expériences ne créent pas des charges de même norme.

La matrice 1λ est la seule matrice qui présente des éléments diagonaux possédant une moyenne de 3 branches appariées et ce, même si les codons sont désaxés. Cela est illustré à la figure 38 et à la figure 39 avec l'exemple de deux codons + + + qui s'apparient. Les codons + - + à 0.5λ ne s'apparient pas forcément entre eux avec leur 3 branches. Cela est probablement dû aux branches négatives qui peuvent parfois être légèrement sous l'eau, créant simplement alors un écart entre les deux branches positives. Cela est illustré à la figure 40. Les codons se trouvent alors avec une seule branche positive appariée. Quant aux codons à 1.5λ , l'écart est trop important et les codons ne ressentent plus l'influence des charges, pour peu que ces derniers soient trop excentrés. C'est le cas, par exemple, du codon + + +, tel qu'illustré à la figure 41.

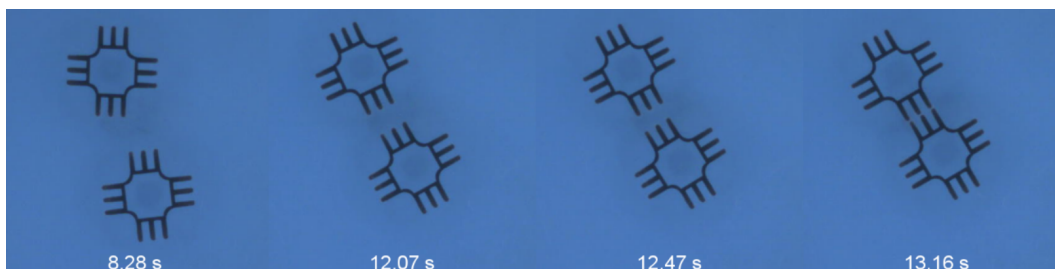


FIGURE 38 – Images d'un appairage de deux codons + + + à 1λ lors de l'étude expérimentale. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l'image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

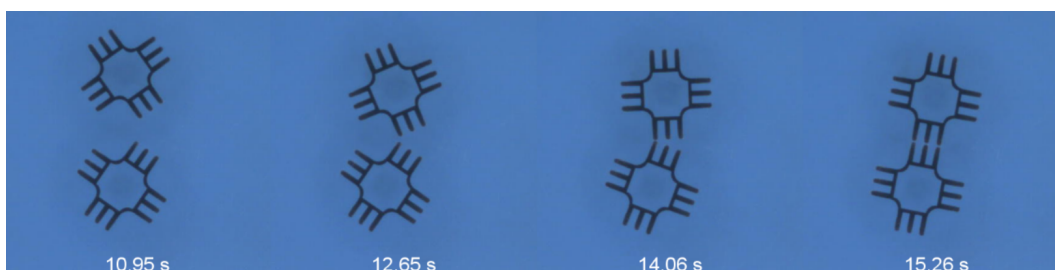


FIGURE 39 – Images d'un appairage de deux codons + + + à 1λ lors de l'étude expérimentale. Dans ce cas, les codons sont excentrés mais parviennent tout de même à s'apparier avec 3 branches. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l'image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

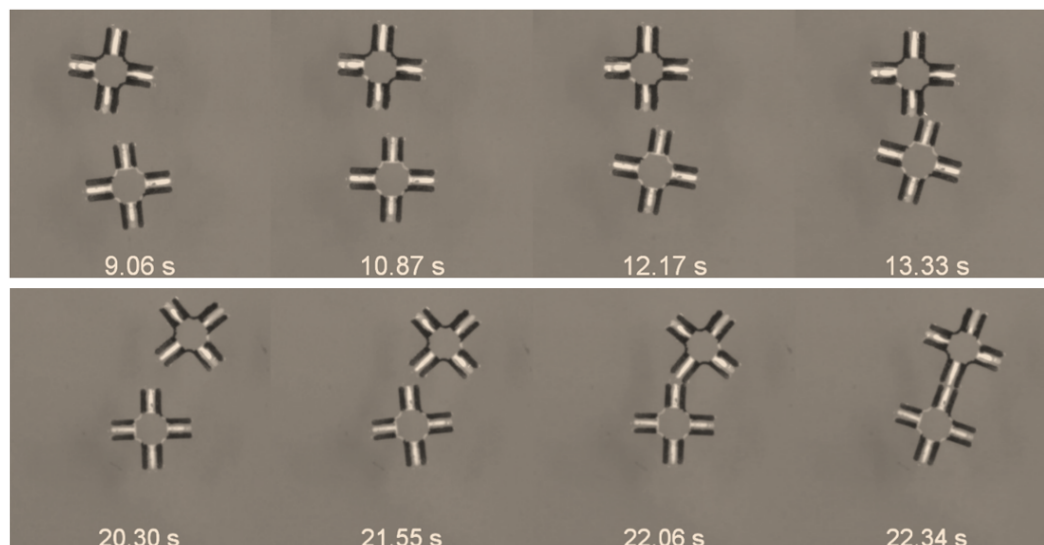


FIGURE 40 – Images d'un appairage de deux codons + - + à 0.5λ lors de l'étude expérimentale. Pour les 4 premières photos du dessus, les branches négatives étaient sous l'eau, ce qui implique qu'une seule branche de chaque codon est appariée. Les branches négatives déforment bien l'eau sur les 4 autres photos. Les deux codons s'apparient alors totalement. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l'image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

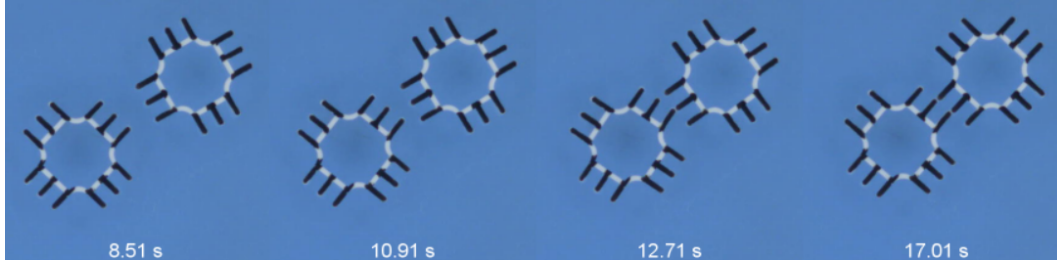


FIGURE 41 – Images d’un appairage de deux codons $+++$ à 1.5λ lors de l’étude expérimentale. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l’image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

Finalement, pour la matrice 0.5λ , on remarque une moyenne de 3 branches appariées pour le cas du codon $+++$ avec le codon $+-+$, c’est-à-dire, pour un élément en dehors de la diagonale. La figure 42 illustre comment ce phénomène se déroule en pratique. Cela est lié au fait qu’on se trouve à une distance entre les branches tellement faible que l’on quitte les conditions d’applicabilité des formules présentées à la section 2.3. Afin de prouver ce point, une profilométrie pour le codon $+-+$ est réalisée et est affichée à la figure 46.

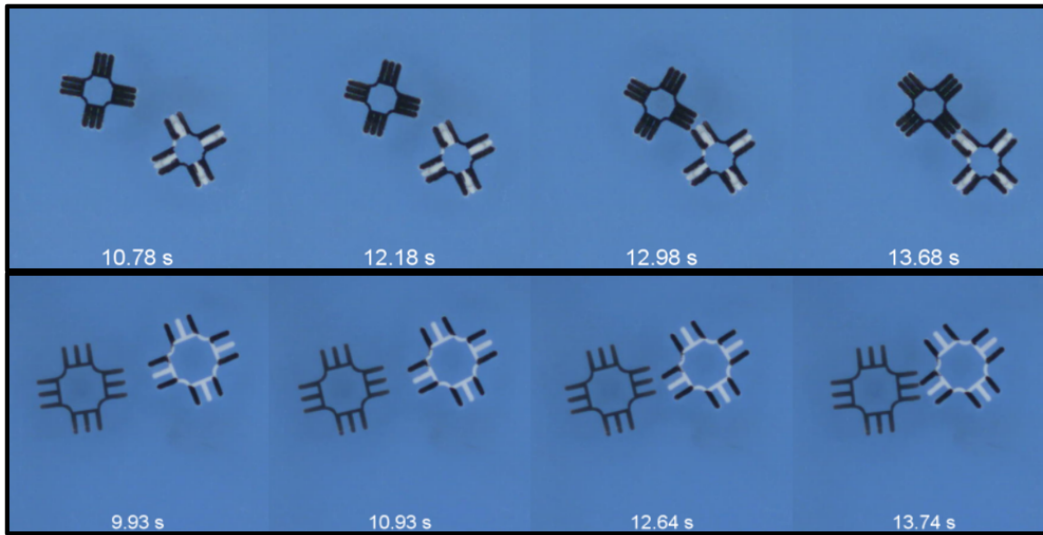


FIGURE 42 – Appairage d’un codon $+-+$ avec un codon $+++$ lors de l’étude expérimentale. Les branches blanches représentent les charges négatives et les branches noires représentent les charges positives. Les codons sur la première ligne d’images ont un écart entre les branches de 0.5λ et les codons de la deuxième ligne d’images ont un écart entre les branches de 1λ . Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l’image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

Il est parfois possible que des effets de bord apparaissent autour du début de chaque branche qu’elle soit positive ou négative. Cela s’est illustré lors d’une expérience dont les images sont montrées à la figure 43. Un autre problème est la différence de hauteur entre deux codons en interaction. En effet cela arrive lorsqu’un codon possède plus de charge positive que l’autre, tel qu’expliqué à la section 3. Dans un tel cas, deux branches portant la même capillaire ne vont pas totalement s’apparier et vont rester éloigné d’une légère distance appelé distance d’équilibre [42]. La figure 44 illustre de manière schématique l’apparition de cette distance d’équilibre. Ce problème a pu être observé durant les expériences comme on peut l’observer sur la figure 45.

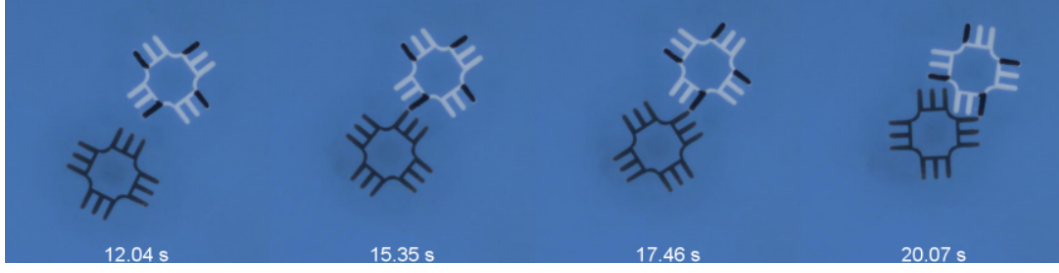


FIGURE 43 – Appairage d'un codon --+ avec un codon +++ lors de l'étude expérimentale avec un écart entre les branches de 1.5λ . Les branches blanches représentent les charges négatives et les branches noires représentent les charges positives. Les branches négatives semblent être attirées vers le début de la branche positive au bord du codon. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l'image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

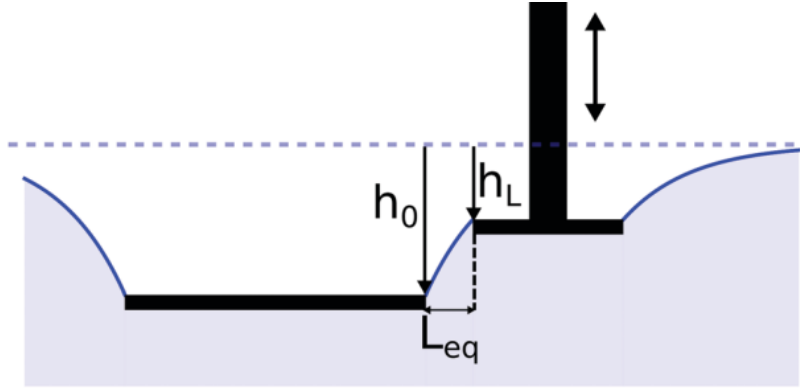


FIGURE 44 – Représentation schématique de la longueur d'équilibre entre un objet flottant et un objet dont on peut contrôler la hauteur. Ces deux objets abaissent le niveau d'eau mais à des profondeurs inégales et donc ils ne se collent pas totalement. Une distance d'équilibre L_{eq} apparaît. La hauteur h_0 est la profondeur de l'objet flottant et h_L est la profondeur de l'objet dont on peut contrôler la hauteur. Image tirée de [42].

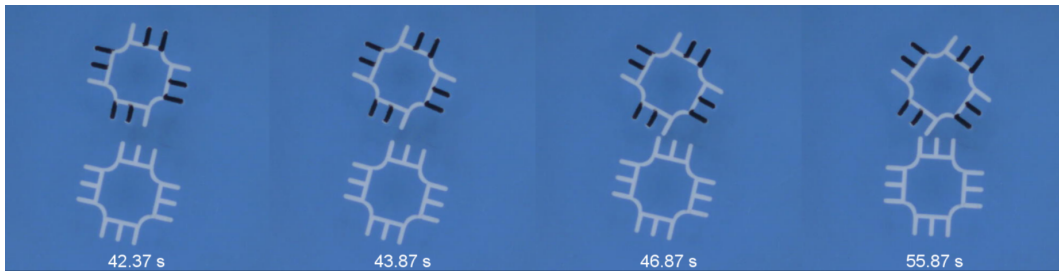


FIGURE 45 – Appairage d'un codon ++- avec un codon --- lors de l'étude expérimentale avec un écart entre les branches de 1.5λ . Les branches blanches représentent les charges négatives et les branches noires représentent les charges positives. On remarque une légère distance qui sépare les branches appariées. Le temps indiqué sous chaque image indique le moment où l'image a été prise. Cela permet de se faire une idée du temps écoulé entre les différentes images.

Dans le cas pratique, l'information de chaque codon est plus ou moins constante en fonction de l'espace entre les branches, sauf pour l'information du codon + + +, qui présente un pic à 1λ . L'information totale est maximale à 1.5λ . Cependant, il est compliqué de pouvoir conclure quoi que ce

soit sans d'autres données expérimentales à d'autre écart entre les branches. De plus, l'information totale telle qu'on l'a définie n'est pas adaptée à la situation où l'on cherche à maximiser le nombre de branches appariées sur les éléments diagonaux.

On remarque, sur base du graphique présenté à la figure 35 que l'écart entre les branches de 1λ maximise l'écart de la moyenne des éléments diagonaux et de la moyenne des éléments non-diagonaux. De plus, tous les éléments diagonaux sont à une moyenne de 3 branches appariées.

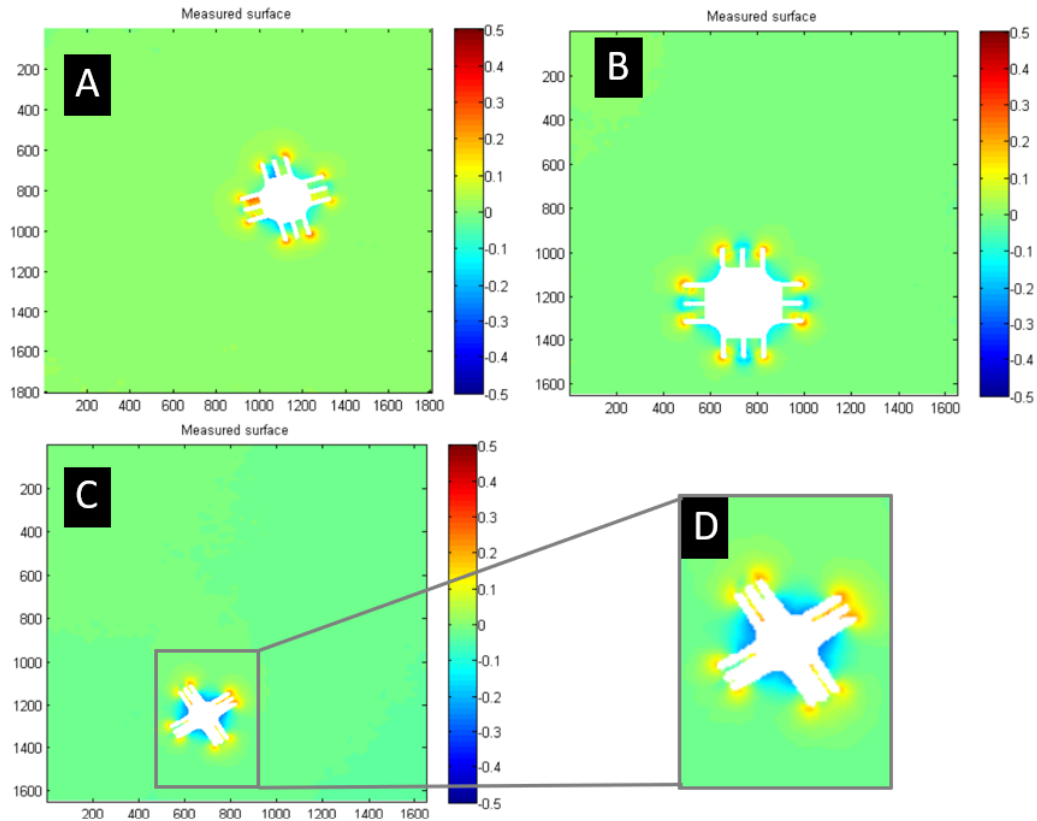


FIGURE 46 – Profilométries, en pixels, du codon $+ - +$ avec un écart entre les branches de 1λ sur l'image **A**, 1.5λ sur l'image **B** et 0.5λ sur l'image **C**. L'image **D** est un zoom sur le codon avec l'écart de 0.5λ . Les hauteurs données par le gradient de couleur sont en mm. Chaque branche mesure 4 mm de longueur et 1 mm de largeur. Chaque côté de la forme centrale contenant des branches pour le codon à 0.5λ , 1λ , 1.5λ mesure respectivement 2.675, 6.35, 11.7 mm. Le centre des branches d'un même côté sont séparées d'une distance de 2λ .

Une profilométrie du codon $+ - +$ avec un écart entre les charges de 0.5λ est réalisée et est montrée à la figure 46. On remarque que la charge négative est quasiment inexistante par rapport aux charges positives. Il est donc possible que les ménisques des charges positives prennent le dessus et masquent le ménisque de la charge négative. Cela expliquerait pourquoi un codon $+ - +$ s'apparie toujours avec trois branches à un codon $+++$, pour un écart de 0.5λ . De plus, la forme des codons avec un tel écart est plus petite que celle des autres codons. La masse est donc plus faible et le codon flotte plus haut, ce qui a pour effet d'augmenter la taille des ménisques des charges positives. On remarque également sur la figure qu'on retrouve bien des effets de bords autour du début de chaque branche, même celles supposées faire apparaître une charge positive.

Le point commun entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques est que la matrice semble s'homogénéiser en augmentant l'écart entre les branches. Cela reste à vérifier expérimentalement en explorant d'autres écarts entre les branches.

Dans ce chapitre, la comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques a été établie et il reste maintenant à conclure et à parler des perspectives.

6 Conclusion et perspectives

6.1 Conclusion

Les objectifs de ce travail de fin d'étude étaient, d'une part, de reproduire des codons à une échelle millimétrique, dont l'interaction est dictée par des charges capillaires et, d'autre part, d'étudier et de comprendre ces interactions afin de pouvoir prédire le comportement des codons qui interagissent. Ces objectifs ayant été atteints, plusieurs points de conclusion vont être discutés.

Tout d'abord, de la même manière qu'avec les codons et anticodons biologiques [43], les codons capillaires ne s'apparient pas seulement avec leurs homologues. Il peut y avoir, en effet, des "erreurs" ou des "mutations". Par exemple, deux codons homologues peuvent partiellement s'apparier, ou bien deux codons portant des charges différentes peuvent totalement s'apparier.

Les résultats numériques basés sur la théorie ne concordent pas avec ceux obtenus expérimentalement. Cependant, cela peut s'expliquer par le fait que les ménisques créés par les charges positives semblent plus importants que ceux des charges négatives et qu'avec un écart de 0.5λ , les ménisques des charges positives prennent le dessus sur les ménisques des charges négatives, réduisant donc l'effet de celle-ci. En adaptant les angles pour chaque forme particulière des codons, il est possible de pallier le problème de déséquilibre des charges positives et négatives.

Enfin, il faut souligner le rôle important de l'écart entre les branches. Cet écart peut fortement impacter les résultats, en particulier dans le cas expérimental lorsqu'il vaut 0.5λ . L'écart entre les branches qui semble le plus favoriser l'appariage des trois branches entre un codon et son anticodon et qui minimise le plus le nombre de branches appariées pour les autres duo de codons est 1λ .

6.2 Auto-assemblage programmé

Un dernier objectif a été de mettre en oeuvre ce qui a été observé en pratique pour l'interaction entre codons. L'idée est d'inscrire les lettres G,R,A,S,P sur différents des codons et d'essayer de les faire s'auto-assembler de manière à ce que le mot GRASP puisse apparaître. Pour se faire, certains côtés de chaque codon se verront attribué un trio de branches particulier, de manière à favoriser l'apparition du mot GRASP. Les différents codons utilisés sont détaillés à la figure 47.

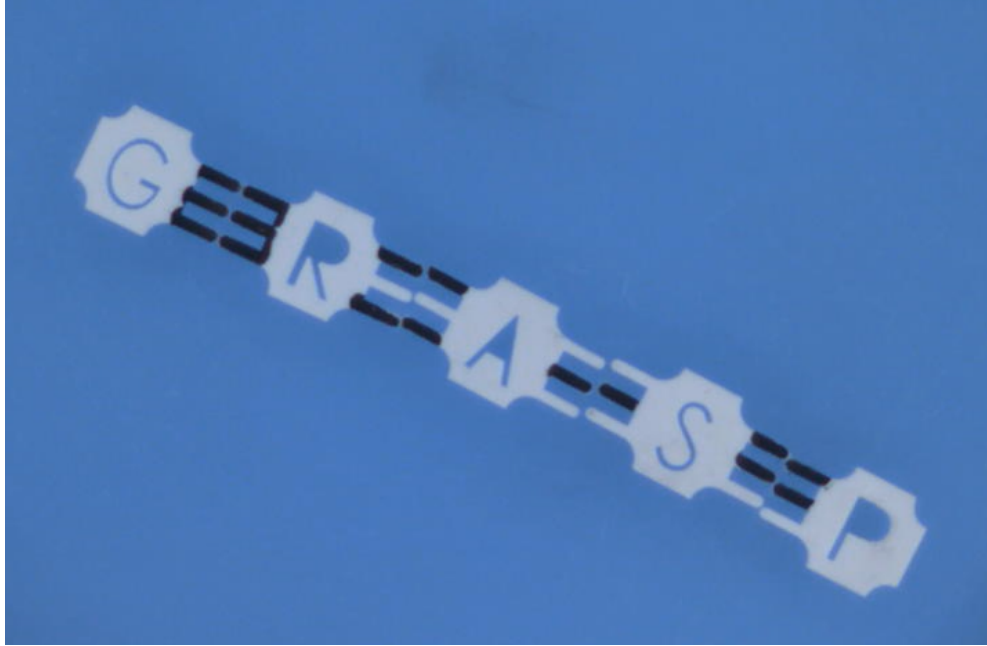


FIGURE 47 – Photos des différents codons formant le mot GRASP. Ces derniers ont été placés à la main pour montrer le résultat attendu. L'écart entre les branches est fixé à 1λ afin de favoriser l'appairage entre les codons et leur anticodons correspondants. Chaque branche noire représente une charge positive et chaque branches blanche représente une charge négative. Le codon G et le codon P possèdent trois côtés sans charges. Les autres codons ont deux côté sans charges. Les dimensions du codon et des branches sont les mêmes que celles du codon à 1λ d'écart entre les branches.

Les codons de la figure ci-dessus ont été placés à la main. En effet, sans agitation, il est impossible qu'ils se trouvent car trop distants, même après certains temps. De plus il faut pouvoir séparer les éventuels codons qui se seraient éventuellement trompés de voisin, avec une ou deux branches appariées. Pour palier ces deux problèmes, la boîte de Pétri est placée sur un rotateur afin de créer une agitation mécanique à l'interface. Cependant, les fréquences de rotations ne peuvent descendre en dessous de 50 tours par minute. L'agitation est donc trop forte pour pouvoir maintenir les codons en place, même si ils ont trouvé leurs voisins correspondants. Cela est illustré à la figure 48.

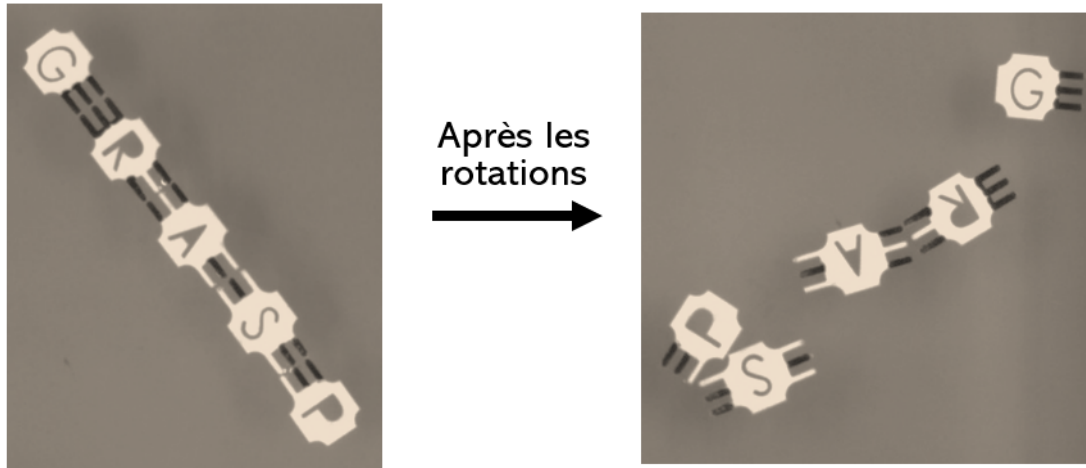


FIGURE 48 – La photo à gauche montre les codons formant le mot GRASP. La photo de droite montre l'état des codons après l'agitation mécanique créée.

L'objectif était donc de modifier certaines faces des blocs élémentaires de manière à les pousser à s'assembler en une structure spécifique. On retrouve ce type d'auto-assemblage programmé dans certains articles scientifiques. Par exemple, en modifiant l'orientation du dipôle des aimants, des chercheurs ont créé un code d'aimants [44], de la même manière qu'avec les charges capillaires des codons. C'est l'interaction magnétique entre les dipôles qui est utilisé pour l'auto-assemblage. La figure 49 illustre cet exemple. En plaçant un trio d'aimants particulier sur certaines faces de plusieurs cubes, il est possible de favoriser l'assemblage d'une structure particulière. Cela est illustré à la figure 50.

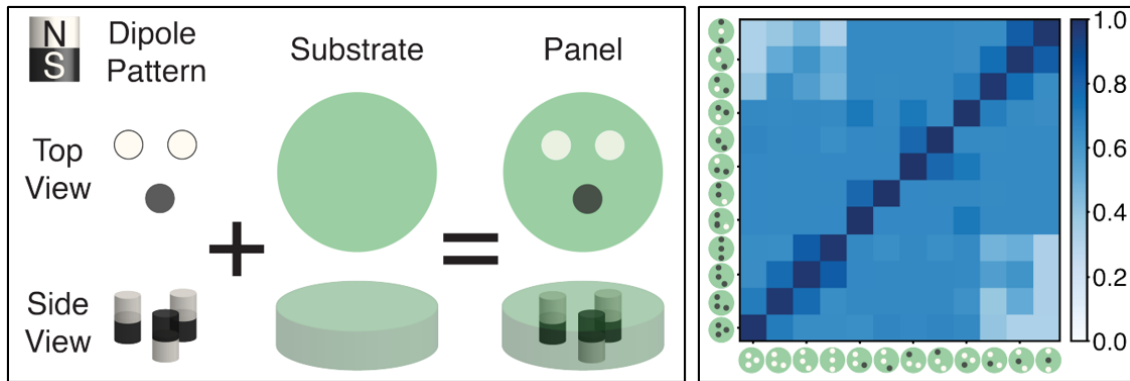


FIGURE 49 – **Image de gauche** : Cette image illustre la façon dont les blocs élémentaires sont créés. Un trio d'aimants sont placés dans un compartiment et leur orientation peut varier de 180° de manière à inverser le sens du dipôle. Chaque dipôle a donc deux états possible. **Image de droite** : Matrice de l'énergie d'interaction entre les différents blocs élémentaires contenant chacun un trio d'aimants. Images tirées de [44].

1	2	3
4	5	6
7	8	9

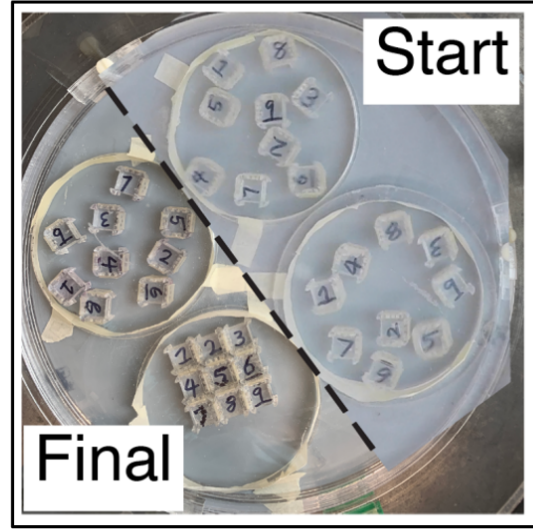


FIGURE 50 – **Image de gauche** : Schéma de la structure finale souhaitée. Un chiffre est placé sur une des faces de chaque cube. Les trios d'aimants sont disposés de manière à faire apparaître cette structure en respectant l'ordre des chiffres. **Image de droite** : Au départ, les 9 cubes sont placés dans une arène circulaire. Cette arène va se mettre à vibrer à l'aide d'un shaker et au bout d'un certain temps, il y a une probabilité d'environ 25% que la structure apparaissent [44]. Sur l'image, tirée de [44], on observe que la structure est apparue pour l'une des deux expériences.

Par la suite, il pourrait être intéressant d'ajuster l'agitation mécanique des codons de manière à ne pas casser les paires de codons appariés entre eux avec 3 branches. De plus, pour les simulations, il peut être intéressant de revoir l'algorithme de manière à pouvoir faire des liens entre le paramètre β , introduit avec l'information et la température T utilisé pour les simulations. Enfin, l'information totale doit être redéfinie de manière à prendre en compte l'importance d'avoir des éléments diagonaux avec des valeurs maximales.

Références

- [1] D. PHILP et J. F. STODDART. “Self-assembly in natural and unnatural systems”. *Angewandte Chemie International Edition in English* **35** (1996), p. 1154-1196.
- [2] B. A. GRZYBOWSKI et al. “Self-assembly : from crystals to cells”. *Soft Matter* **5** (2009), p. 1110-1128.
- [3] J. BAE et al. “Programmable and reversible assembly of soft capillary multipoles”. *Materials Horizons* **4** (2017), p. 228-235.
- [4] J. VOISE et al. “Capillary-based static self-assembly in higher organisms”. *Journal of The Royal Society Interface* **8** (2011), p. 1357-1366.
- [5] G. M. WHITESIDES et M. BONCHEVA. “Beyond molecules : Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components”. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **99** (2002), p. 4769-4774.
- [6] NASA. *Galaxy Evolution*. <https://science.nasa.gov/universe/galaxies/evolution/>.
- [7] P. BALL. *The Self-made Tapestry : Pattern Formation in Nature*. Oxford University Press, 1999. ISBN : 9780198502449. URL : <https://books.google.be/books?id=z6KqQgAACAAJ>.
- [8] G. M. WHITESIDES et B. GRZYBOWSKI. “Self-assembly at all scales”. *Science* **295** (2002), p. 2418-2421.
- [9] P. MOTTE. *Du Gène à la Protéine*. Note de cours, Université de Liège. (2019-2020).
- [10] D. VELLA et L. MAHADEVAN. “The “cheerios effect””. *American Journal of Physics* **73** (2005), p. 817-825.
- [11] L. BOTTO et al. “Capillary interactions between anisotropic particles”. *Soft Matter* **8** (2012), p. 9957-9971.
- [12] R. D. BATTEN, F. H. STILLINGER et S. TORQUATO. “Phase behavior of colloidal superballs : Shape interpolation from spheres to cubes”. *Physical Review E* **81** (2010), p. 061105.
- [13] G. W. DELANEY et P. W. CLEARY. “The packing properties of superellipsoids”. *Europhysics Letters* **89** (2010), p. 34002.
- [14] K. D. DANOV et P. A. KRALCHEVSKY. “Capillary forces between particles at a liquid interface : General theoretical approach and interactions between capillary multipoles”. *Advances In Colloid And Interface Science* **154** (2010), p. 91-103.
- [15] Y. DAHMAN. *Nanotechnology and functional materials for engineers*. Elsevier, 2017.
- [16] T. D. CLARK et al. “Self-assembly of 10- μ m-sized objects into ordered three-dimensional arrays”. *Journal of the American Chemical Society* **123** (2001), p. 7677-7682.
- [17] M. VENDRUSCOLO et al. “Protein folding and misfolding : a paradigm of self-assembly and regulation in complex biological systems”. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **361** (2003), p. 1205-1222.

- [18] N. BAN et al. “The complete atomic structure of the large ribosomal subunit at 2.4 Å resolution”. *Science* **289** (2000), p. 905-920.
- [19] E. BONABEAU, M. DORIGO et G. THERAULAZ. “Inspiration for optimization from social insect behaviour”. *Nature* **406** (2000), p. 39-42.
- [20] S. SACANNA et D. J. PINE. “Shape-anisotropic colloids : Building blocks for complex assemblies”. *Current Opinion In Colloid & Interface Science* **16** (2011), p. 96-105.
- [21] V. WOOD et al. “Air-stable operation of transparent, colloidal quantum dot based LEDs with a unipolar device architecture”. *Nano Letters* **10** (2010), p. 24-29.
- [22] R. C. NAGARWAL et al. “Polymeric nanoparticulate system : a potential approach for ocular drug delivery”. *Journal of Controlled Release* **136** (2009), p. 2-13.
- [23] C. GROSSE et A. V. DELGADO. “Dielectric dispersion in aqueous colloidal systems”. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **15** (2010), p. 145-159.
- [24] R. RHODES et al. “Hybrid polymer solar cells : From the role colloid science could play in bringing deployment closer to a study of factors affecting the stability of non-aqueous ZnO dispersions”. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **343** (2009), p. 50-56.
- [25] S. C. GLOTZER et M. J. SOLOMON. “Anisotropy of building blocks and their assembly into complex structures”. *Nature Materials* **6** (2007), p. 557-562.
- [26] P. A. KRALCHEVSKY et K. NAGAYAMA. “Capillary forces between colloidal particles”. *Langmuir* **10** (1994), p. 23-36.
- [27] V. PAUNOV et al. “Lateral capillary forces between floating submillimeter particles”. *Journal of Colloid and Interface Science* **157** (1993), p. 100-112.
- [28] H. COORAY, P. CICUTA et D. VELLA. “The capillary interaction between two vertical cylinders”. *Journal of Physics : Condensed Matter* **24** (2012), p. 284104.
- [29] P. KRALCHEVSKY et al. “Energetical and force approaches to the capillary interactions between particles attached to a liquid-fluid interface”. *Journal of Colloid and Interface Science* **155** (1993), p. 420-437.
- [30] L. L. LO. “The meniscus on a needle—a lesson in matching”. *Journal of Fluid Mechanics* **132** (1983), p. 65-78.
- [31] J. METZMACHER. *Assembly and manipulation of floating components at liquid interfaces. From controllable particles to capillary tweezers*. <https://hdl.handle.net/2268/302307>. Thèse de doctorat, Université de Liège. (2022-2023).
- [32] M. NICOLSON. “The interaction between floating particles”. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 45. Cambridge University Press. 1949, p. 288-295.
- [33] N. VANDEWALLE et al. “Switchable self-assembled capillary structures”. *Soft Matter* **16** (2020), p. 10320-10325.
- [34] J.-C. LOUDET, A. G. YODH et B. POULIGNY. “Wetting and contact lines of micrometer-sized ellipsoids”. *Physical Review Letters* **97** (2006), p. 018304.

- [35] J. LOUDET et B. POULIGNY. “How do mosquito eggs self-assemble on the water surface?” *The European Physical Journal E* **34** (2011), p. 1-17.
- [36] C. MAO et al. “Dissections : Self-assembled aggregates that spontaneously reconfigure their structures when their environment changes”. *Journal of the American Chemical Society* **124** (2002), p. 14508-14509.
- [37] M. DELENS, Y. COLLARD et N. VANDEWALLE. “Induced capillary dipoles in floating particle assemblies”. *Physical Review Fluids* **8** (2023), p. 074001.
- [38] K. CREATH et J. WYANT. “Moiré and fringe projection techniques”. *Optical Shop Testing* **2** (1992), p. 653-685.
- [39] G. S. SETTLES. *Schlieren and shadowgraph techniques : visualizing phenomena in transparent media*. Springer Science & Business Media, 2001.
- [40] S. YANG et G. ZHANG. “A review of interferometry for geometric measurement”. *Measurement Science and Technology* **29** (2018), p. 102001.
- [41] F. MOISY, M. RABAUD et K. SALSAC. “A synthetic Schlieren method for the measurement of the topography of a liquid interface”. *Experiments in Fluids* **46** (2009), p. 1021-1036.
- [42] M. POTY et N. VANDEWALLE. “Equilibrium distances for the capillary interaction between floating objects”. *Soft Matter* **17** (2021), p. 6718-6727.
- [43] X. OU et al. “Errors in translational decoding : tRNA wobbling or misincorporation ?” *PLoS genetics* **15** (2019), e1008017.
- [44] C. X. DU et al. “Programming interactions in magnetic handshake materials”. *Soft Matter* **18** (2022), p. 6404-6410.