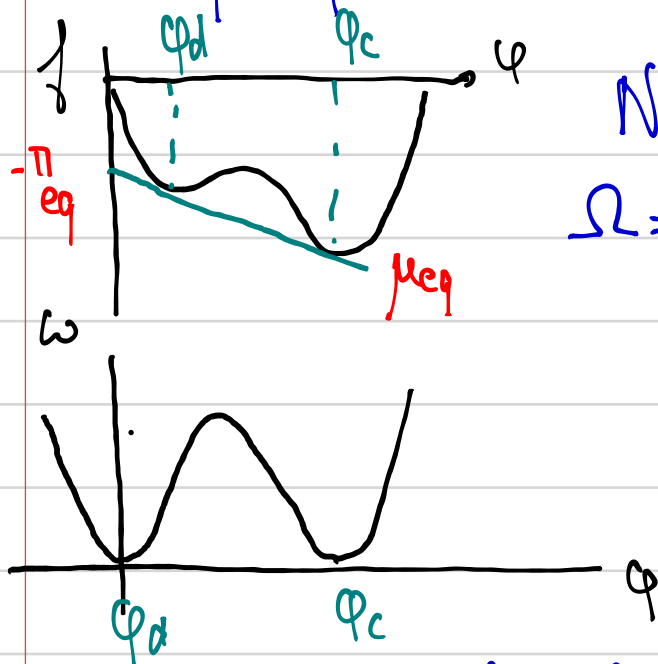


# Séparation de phase dans un fluide scalaire actif

Ce cours présente un modèle récent de transition de phase du premier ordre pour un fluide actif hors équilibre dont le paramètre d'ordre est scalaire (la fraction volumique pour un fluide incompressible à 2 composants), par le groupe de M. Cates *Thijung et al. PRX (2018)*. La dynamique de séparation de phase conduit à une structure en "billes" qui pourrait être pertinente pour les condensats biologiques.

## I. Tension de surface dans un mélange fluide à l'équilibre

Nous reprenons un mélange fluide à 2 composants A et B de fraction volumique  $\varphi$  dont l'énergie par unité de volume est  $g(\varphi) = f(\varphi) + \frac{L}{2}(\nabla\varphi)^2$



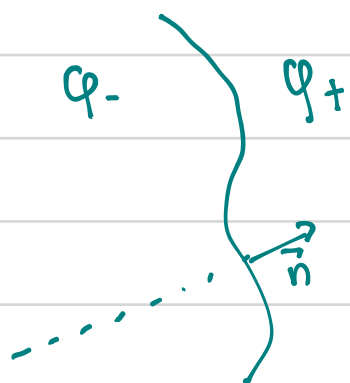
Nous introduisons l'énergie libre

$$\Omega = \int d\mathbf{r} \left\{ f(\varphi) + \frac{L}{2}(\nabla\varphi)^2 - \mu_{eq}\varphi + \pi_{eq} \right\}$$

$$= \int d\mathbf{r} \left( \omega(\varphi) + \frac{1}{2} L(\nabla\varphi)^2 \right)$$

$$\frac{d\omega}{d\varphi}|_{eq} = \mu_c - \mu_{eq} = 0 \quad \omega_{eq} \approx$$

L'énergie associée à l'interface est égale à  $\omega$  pour le profil qui minimise l'énergie  $\omega$ . Le profil de fraction volumique à l'équilibre est tel que  $\frac{\delta\Omega}{\delta\varphi} \approx 0$  soit  $-L\nabla^2\varphi + \frac{\partial\omega}{\partial\varphi} = 0$ . Nous étudions une situation où l'interface a une courbure faible.



On introduit le vecteur normal et la courbure  $\kappa$  le long de  $\vec{n}$ . Le gradient de  $\varphi$  est à l'ordre le plus bas en courbure si  $\frac{\partial\varphi}{\partial n} \vec{n} = \nabla\varphi$  et donc  $\nabla^2\varphi = \nabla \cdot \left( \frac{\partial\varphi}{\partial n} \vec{n} \right) = \frac{\partial^2\varphi}{\partial n^2} + \kappa \frac{\partial\varphi}{\partial n}$ . *Théorie d'Allen Cahn*

Le potentiel chimique est  $\mu - \mu_{eq} = \mu_0 - \mu_{eq} - L \frac{d^2 \varphi}{dn^2} - LH \frac{\partial \varphi}{\partial n}$  si on multiplie par  $\frac{d\varphi}{dn}$  et que l'on intègre de  $-\infty$  à  $+\infty$

$$\Delta \varphi = \varphi_- - \varphi_+ \quad - (\mu - \mu_{eq}) \Delta \varphi = \Delta \omega - LH \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right)^2 dn \quad \text{où on suppose que la variation de } H \text{ et } \mu \text{ est lente}$$

$\Delta \omega$  est d'ordre  $\sim H$ . On définit la tension de surface  $\gamma = L \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2 dz$  ( $H=0$ ). On trouve la relation de Gibbs Thompson

$$(\mu_H - \mu_{eq}) \Delta \varphi = \gamma H = \Delta \Pi \quad (\text{relation de Gibbs Duhem})$$

## II Transition de phase dans un fluide actif.

Dans un fluide passif, si le potentiel chimique n'est pas homogène il y a un courant  $\vec{j} = -K \nabla \mu = -\Lambda \nabla [\mu_0 - L \nabla^2 \varphi]$ . Si le fluide n'est pas à l'équilibre thermodynamique, on peut ajouter dans  $\vec{j}$  tous les termes autorisés par les symétries

$$\vec{j} = -\Lambda \nabla [\mu + \lambda (\nabla \varphi)^2] + \Lambda \nabla \varphi (\nabla^2 \varphi) \quad \text{où l'on a écrit tous les termes possibles à l'ordre 2 en } \varphi \text{ et 3 en gradient}$$

Rq On pourrait avoir aussi un coefficient  $L$  qui dépend de  $\varphi$  mais cela n'introduit aucun effet nouveau

L'article de Thijssen et al montre que des particules d'Oststein Mhlenkeel conduisent par coarsening à une dynamique de ce type.

A plus de 1 dimension le courant  $\vec{j}$  est rotationnel et  $\nabla \times \vec{j} = 5\Lambda [\nabla (\nabla^2 \varphi) \times \nabla \varphi]$ . On peut alors faire une décomposition de Helmholtz

$$\vec{j} = -\Lambda \nabla (\mu + \mu_c) + \nabla \times \vec{A}$$

A 2 dimensions le dernier terme est  $\frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)^2$  on peut le combiner avec le terme en  $\lambda \rightarrow (\lambda - \frac{5}{2})$

### 1. Interface plane entre 2 phases

\* A une dimension  $\vec{j} = -\Lambda \nabla \tilde{\mu}$   $\tilde{\mu} = \mu_0(\varphi) - L \frac{d\varphi}{dz} + \left(\Lambda \frac{S}{2}\right) \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2$   
 Si il y a équilibre entre 2 phases  $\tilde{\mu}$  est constant et  $\mu_0(\varphi)$  doit être le même dans les 2 phases. Pour trouver une deuxième condition, on utilise une astuce mathématique (due à A. Solon) on remplace  $\varphi$  par une variable  $\psi$  telle que  $\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} = \frac{S-2\Lambda}{L} \frac{d\psi}{d\varphi}$  et  $f$  par  $g$  telle que  $\frac{\partial g}{\partial \psi} = \frac{\partial f}{\partial \varphi}$

En multipliant l'équation de  $\tilde{\mu}$  par  $\frac{d\psi}{d\varphi}$ , et en faisant pas mal d'algèbre on trouve que si  $\tilde{\mu}$  est constant,  $\tilde{\mu} \frac{d\psi}{d\varphi} - \frac{dg}{d\psi} = -\frac{L}{2} \frac{d}{d\psi} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$   
 Rq.  $\tilde{\mu}$  est constant à l'état stationnaire

Et donc la pseudo pression  $P = \tilde{\mu} \psi - g$  est la même dans les 2 phases

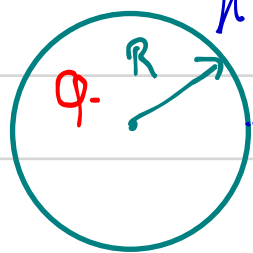
Rq: Le changement de variable est explicite  $\psi = \frac{L}{S-2\Lambda} \left( e^{\frac{S-2\Lambda}{L} \varphi} - 1 \right)$  et  
 $g = \int \varphi d\psi \left( e^{\frac{S-2\Lambda}{L} \varphi} - 1 \right) \frac{d\varphi}{d\psi}$ . On construit ainsi une thermodynamique effective  $g(\psi)$  (construction de la double tangente)

Le diagramme de phase peut alors être construit numériquement pour  $f = \text{cte} \frac{1}{4} (1 - \varphi^2)^2$  mais il démontre explicitement des termes gradients  $S, L$  et  $\Lambda$ .  
 C'est très inhabituel et doit être relié à la structure de l'interface qui n'a pas été étudiée en détail. Le diagramme de phase est montré sur la figure.

## 2. Croissance d'une goutte

Nous considérons une goutte sphérique de rayon  $R$  de la phase dense. A cause des gradients de concentration, il y a un courant "diffusif" de molécules B  $\vec{\nabla} \vec{j} = -\Lambda \vec{\nabla} \tilde{\mu} + \Lambda S [(\nabla^2 \varphi)^2 + \vec{\nabla} \varphi \cdot \vec{\nabla} (\nabla^2 \varphi)]$

$\tilde{\mu}$  group tous les termes qui ne dépendent pas de  $S$ . Si on utilise la décomposition de Helmholtz  $\vec{j} = -\Lambda \vec{\nabla} (\mu + \mu_S) + \vec{\nabla} \times \vec{A}$  la divergence de deuxième terme est nulle et ce terme ne contribue pas à la diffusion. On peut donc écrire  $\vec{\nabla} \vec{j} = -\Lambda \nabla^2 (\mu + \mu_S)$  où  
 $\nabla^2 \mu_S = -S [(\nabla^2 \varphi)^2 + \vec{\nabla} \varphi \cdot \vec{\nabla} (\nabla^2 \varphi)]$



$\varphi_+$

En écrivant tout en coordonnées cylindriques on peut résoudre l'équation et en utilisant le fait que  $\mu_s(r=0)$  est fini, on trouve  $\frac{d\mu_s}{dr} = -5 \left[ \frac{L}{r} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)' + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \right]$ . Soit en imposant que loin de la goutte les gradients associés à l'interface s'annulent

$$\tilde{\mu} = \bar{\mu} + \mu_s = \mu_0(\varphi) - L \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{L}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \left( 1 - \frac{5}{2} \right) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)^2 + 25 \int_r^{+\infty} \frac{dr'}{r'} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial r'} \right)^2$$

mais  $\frac{d\varphi}{dr}$  n'est non nul que dans l'interface l'intégrale s'annule donc si  $r > R$ .  $\tilde{\mu} = \bar{\mu} + \mu_s$  doit être continu à travers l'interface donc  $\tilde{\mu}(R) = \bar{\mu} + \mu_s(R) = \mu_0(\varphi_-)$   
 $+ \Delta = \mu_0(\varphi_+)$  où  $\Delta = 25 \int_0^{+\infty} \frac{dr'}{r'} \left( \frac{d\varphi}{dr'} \right)^2 = \frac{25}{R} \int_0^{+\infty} dr' \left( \frac{d\varphi}{dr'} \right)^2$

Le potentiel d'échange  $\mu_0$  a donc un saut à l'interface parce que le terme hors équilibre  $S$  crée des effets à longue portée  $\left( \frac{1}{r} \right)$ .

Pour trouver la discontinuité de la pseudo pression  $P = \psi \tilde{\mu} - g$ , on reprend l'équation pour le potentiel chimique effectif  $\tilde{\mu}$ . On la multiplie par  $\frac{d\psi}{dr}$  et on intègre à travers l'interface. Cela nous donne

$$(P_+ - P_-) = - \frac{2L}{R} \int_0^{+\infty} \frac{d\psi}{dr} \frac{d\varphi}{dr} dr + 25 \int_0^{+\infty} dr \frac{d\psi}{dr} \int_R^{+\infty} \frac{dr'}{r'} \left( \frac{d\varphi}{dr'} \right)^2 dr' = - \frac{2\gamma}{R}$$

$$\gamma = - \frac{2\lambda L}{5 - 2\lambda} \int_0^{+\infty} e^{\frac{5-2\lambda}{L}\varphi} \left( \frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr + \frac{L}{5 - 2\lambda} e^{\frac{5-2\lambda}{L}\varphi} \int_0^{+\infty} \left( \frac{d\varphi}{dr} \right)^2 dr.$$

$\tilde{\gamma}$  est différent de la tension de surface d'équilibre

Il y a donc une tension de surface effective telle que  $P_- - P_+ = \frac{2\gamma}{R}$  mais cela ne fixe le signe de la tension de surface qui peut être négative

À partir des potentiels d'échange  $\mu_0^-$  et  $\mu_0^+$  et de l'équation de Laplace effective on peut calculer les fractions volumiques  $\varphi_-$  et  $\varphi_+$  des deux côtés de l'interface courbée. La figure montre deux exemples un en rouge qui se comporte comme le cas classique  $\varphi_- > \varphi_c$  et  $\varphi_+ > \varphi_d$  et un autre bleu supposant parce que  $\varphi_- > \varphi_c$  et  $\varphi_+ < \varphi_d$ . La solution déviée est sous-saturée parce que  $\gamma$  et  $\Delta$  sont négatifs

### 3. Minimum d'Ostwald inversé

Le calcul de l'évolution du rayon de la goutte se fait comme dans tous les exemples précédents et conduit à

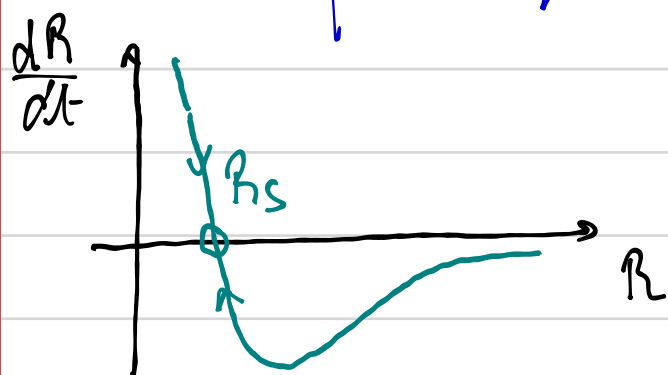
$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Lambda}{R \Delta\psi \Delta\phi} \left\{ \Delta\mu \Delta\phi - \frac{2\tilde{\gamma}}{R} \right\}$$

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_{eq}$$

$$\Delta\psi = \psi_c - \psi_a$$

Nous étudions le cas où  $\Delta\mu < 0$  sous-saturation et  $\tilde{\gamma} < 0$ . Les grosses gouttes décroissent et les petites croissent, il y a un rayon d'équilibre stable  $R_s = \frac{2\tilde{\gamma}}{\Delta\mu \Delta\phi} \geq 0$ . En étudiant deux gouttes une grosse et une petite

on voit bien que la petite grandit au dépend de la grosse.



Les simulations numériques avec deux gouttes montrent bien le minimum d'Ostwald inversé

### 4. Diagramme de phase

Les diagrammes de phase sont obtenus numériquement pour l'énergie libre  $f(\phi) = \frac{c_0}{4} (1-\phi^2)^2$  dans le plan  $S, \lambda$ . Ils sont symétriques par échange  $S \rightarrow -S$  et  $\lambda \rightarrow -\lambda$ . Ils montrent des phases de bulles (gouttes diluées dans un milieu dense) et d'agrégats (gouttes denses dans un milieu dilué). Une séquence de phases est montrée pour  $S = -1$  et  $\lambda = 0, 5$  et  $S = -4$  et  $\lambda = 1$  qui montre 2 types de phases de bulles dont une "inversée" entre  $\phi_d$  et  $\phi_c$ .

Les simulations faites avec du bruit conduisent à un nombre de gouttes constant avec des gouttes qui apparaissent par nucléation et qui sont éjectées dans la phase continue dense.

### III Minimum élastique E. Dupont, D. Zwiler et al (2020)

Les systèmes actifs que nous avons étudiés ne sont pas les seuls systèmes où le mécanisme d'Arnold est arrêté ou inversé. Le groupe de Eric Dufresne à Zurich étudie la répartition de phase d'un liquide fluide dans un gel de PDMS. Et dans certaines conditions, ils observent la formation de gouttes liquides stables dans un gel élastique. La déformation du gel crée une pression qui comprime les gouttes et injecte de faire croître les grosses gouttes (comme la réaction chimique hors équilibre)

gel  
E



La pression osmotique nécessaire pour faire croître une bulle de rayon  $R$  peut être calculée dans le cadre de

l'élasticité non-linéaire. Si on utilise un modèle hyper-élastique ou l'énergie élastique s'écrit  $W = \frac{E}{6} [2\alpha_0^2 + \alpha_n^2 - 3]$  (Modèle de Flory) en fonction des elongations dans les 6 directions. Si  $\alpha = \alpha_0$  et  $\alpha_n = \frac{1}{\alpha^2}$  si le gel est incompressible. On montre alors que la pression élastique est

$$P_e = \int_1^{\alpha_n} \frac{dW}{d\alpha} \frac{1}{\alpha^3} d\alpha = \frac{2E}{3} \left[ \left(1 - \frac{1}{\alpha_n}\right) + \frac{1}{4} \left(1 - \frac{1}{\alpha_n^4}\right) \right]$$

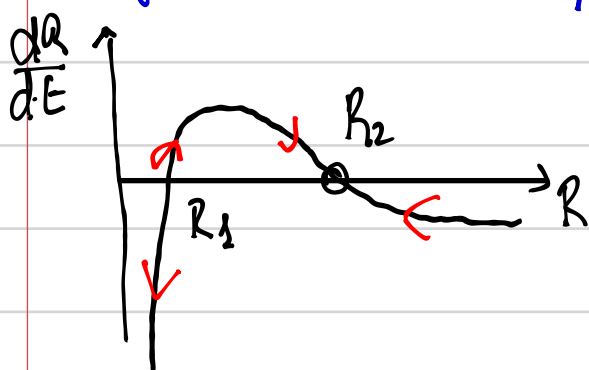
où  $\alpha_n$  est l'elongation de la surface  $\alpha_n = \frac{R}{\xi}$ .  $\xi$  est la taille de la bulle "non déformée" de l'ordre de la maille  $\xi$  du gel.



On peut reprendre la théorie de Lifshitz-

Slyozov en ajoutant cette pression élastique  $\frac{dR}{dt} = \frac{\lambda}{\Delta\phi^2 R} \left[ \Delta\mu \Delta\phi - \frac{2\gamma}{R} - P_e \right]$

si  $\gamma < E\xi$  et  $\Delta\mu \Delta\phi < \frac{5}{6} E$



$R_1$  est le rayon de nucléation et  $R_2$  le rayon d'équilibre stable

$R_g$  Fracture locale du gel (\*)

1. Si on considère les variables  $g(\psi)$ ,  $\mu(\psi)$  et  $P(\psi)$  la relation de Gibbs Duhem est satisfaite  $P = \psi \mu - g$  et  $dP = \psi d\mu$  on peut donc utiliser la construction de la double tangente

2. Particules d'Orstein Uhlenbeck

$$\xi \frac{d\vec{r}}{dt} = -\nabla U(\vec{r}) + \vec{\xi}(t) \quad \langle \vec{\xi}(t) \vec{\xi}(t') \rangle = e^{-\frac{|t-t'|}{\tau}} \cdot S^2 \sigma_0^2$$

La particule fait une marche aléatoire perturbée à la vitesse  $\sigma$  sur un temps  $\tau$ . Le coarse graining est fait dans la limite  $\tau \rightarrow 0$

3 Science de l'interface



On ne peut pas déterminer  $q_c$  et  $q_d$  à partir de la thermodynamique car il n'y a pas d'énergie libre

$\mu$  est constant si  $\vec{r} \rightarrow \infty$  à une dimension

$$g = \int \frac{dg}{d\psi} d\psi' = \int_0^q \frac{d\psi}{d\psi} \frac{d\psi}{dg} dq'$$

⑤ Décomposition spinodale Böttcher et al, simulation Schmidt  
Nucleation stable Lifshitz

⑥ Autre manière d'obtenir la minimisation champ extérieur gradient de  $\Delta \mu$   
Lifshitz + Weber et al.

